

УДК 691.42.004.8

Б.К. КАРА-САЛ, С.А. ЧЮДЮК, Т.В. САПЕЛКИНА

**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ
ВСКРЫШНЫХ ПОРОД УГЛЕДОБЫЧИ
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Показано, что при использовании твердых каменистых аргиллитовых вскрышных пород угледобычи в производстве изделий строительной керамики важное значение имеет размер частиц измельченного материала, что влияет не только на технологические свойства массы, но и на формирование структуры и эксплуатационные характеристики обожженного кирпича. Выявлено, что с учетом химико-минералогического состава, структуры и физико-механических свойств, а также технологичности аргиллитовой породы, для получения массы с умеренной пластичностью необходимо измельчить исходную породу до размера частиц менее 0,14 мм, что позволит получить керамические стеновые материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: аргиллитовые вскрышные породы, измельчение, дисперсность, гранулометрический состав, обжиг, эксплуатационные свойства.

DOI 10.32683/0536-1052-2019-728-8-28-36

Производство конкурентоспособных керамических стеновых материалов требует применения высококачественных глин и различных добавок для регулирования технологических свойств сырьевой смеси. Истощение запасов месторождений высококачественных глин и повышение тарифов на перевозку добавочных материалов вынуждает предприятия керамической промышленности проводить поиск и исследования альтернативных видов сырья природной и техногенной основы [1–5].

К числу невостребованных природных сырьевых материалов для производства керамических изделий относятся вскрышные породы угледобычи, отвалы которых ежегодно растут и занимают огромные территории вблизи угольных карьеров. Например, в Республике Тыва в отвалах угольных предприятий имеются более 70 млн т вскрышных пород угледобычи, которые представлены песчаниками, глиежами и аргиллитами. Последние являются уплотненными, гидратированными и цементированными породами, содержащими глинистые минералы, которые по химико-минералогической основе вполне пригодны для производства изделий строительной керамики [6]. В отвалах аргиллитовые породы находятся в виде валунов и щебня размерами частиц 70–500 мм. Для применения твердых пород в производстве керамических стеновых материалов необходимо их дробление и измельчение для придания им технологичности, так как от размеров частиц тонкодисперсного материала зависят технологические свойства массы и эксплуатационные характеристики обожженного материала.

© Кара-Сал Б.К., Чюдюк С.А., Сапелкина Т.В., 2019

В работе, целью которой является выявление влияния дисперсности измельченного материала на эксплуатационные свойства обожженных керамических изделий, в качестве объекта исследования принята аргиллитовая вскрышная порода Усть-Элегестского угольного разреза Республики Тыва.

Вскрышная аргиллитовая порода угледобычи имеет темно-серый цвет, структура плотная со слоистым расположением компонентов. Объемная масса щебня (размер частиц 10–40 мм) аргиллита равна 1340 кг/м³. Водопоглощение аргиллитовой породы 4,2–4,8 %, а предел прочности при сжатии 41–43 МПа. Куски породы в воде не размокают.

Химический состав аргиллитовой породы, мас. %: SiO₂ – 61,68; Al₂O₃ – 11,34; TiO₂ – 0,16; Fe₂O₃ – 6,38; CaO – 2,01; MgO – 2,79; K₂O – 2,54; Na₂O – 1,67; п.п.п. – 11,43 – показывает, что наряду с высоким содержанием железистых соединений (более 6 %) в значительном количестве присутствуют щелочные оксиды (K₂O и Na₂O), что очень важно для спекания керамической массы. Химический состав исследованной породы характерен для легкоплавких глинистых пород.

Минеральный состав аргиллитовой вскрышной породы, по данным рентгенофазового анализа, представлен кварцем (38–42 %), ортоклазом (29–31 %), гидроксидом железа (7–8 %), монтмориллонитом (16–20 %), кальцитом (4–6 %).

При выполнении работы щебенистая фракция аргиллитов измельчена в щековой дробилке и просеяна через сито с размерами ячейки 1,25; 0,63; 0,31 и 0,14 мм. При этом измельченный материал просеян только через одно сито. Затем с добавлением воды в количестве 18–21 % получены массы, у которых определены формовочная влажность и число пластичности. Для исследования технологических характеристик масс и эксплуатационных свойств обожженных изделий изготовлены опытные образцы – кирпичики размерами 60×30×15 мм и образцы – цилиндрики диаметром и высотой 35 мм, которые сначала сушились на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С. Обжиг проведен в лабораторной электропечи в интервале 900–1100 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

Определение технологических свойств масс и физико-механических характеристик обожженных изделий выполнялось согласно общепринятым методикам [6] и ГОСТ 21216–2014.

Выявлено, что размер частиц измельченных аргиллитов существенно влияет на формуемость массы при пластическом способе формования. В табл. 1 приведены технологические свойства масс в зависимости от размера частиц. Установлено, что с уменьшением размера частиц постепенно увеличивается количество воды для получения пластичной массы, соответствен-

Т а б л и ц а 1. Технологические свойства масс

Размер частиц, менее, мм	Формовочная влажность, %	Число пластичности	Воздушная усадка, %	Предел прочности сырца при сжатии, МПа
1,25	17	4,5	0,7	0,8
0,63	18	6	1,6	1,2
0,31	19	8	2,8	1,8
0,14	20	11	3,9	2,7

но повышается формуемость массы. Из масс с размером частиц менее 0,63 и 1,25 мм получают малопластичные массы, число пластичности которых 4,5 и 6,0 соответственно. При формовании изделий наблюдается недостаточная связь между крупными зёрнами. Это объясняется тем, что в общем объеме массы доля тонкодисперсных частиц, способных образовать при смешивании с водой упруго-вязкую глиняную связку, недостаточна. В результате пластичная вязкая связка не полностью заполняет межзёрновые пустоты.

С уменьшением максимального размера частиц менее 0,31 и 0,14 мм формируются более пластичные массы, число пластичности которых 8,5 и 11 соответственно. Это позволяет отнести данные массы к группе умеренно-пластичной и формовать изделия без дефектов и повреждений.

При сушке величина воздушной усадки образцов – кирпичиков (размеры 60×30×15 мм) с уменьшением размера частиц постепенно увеличивается. Если усадка образцов из массы с размерами частиц менее 1,25 мм составляет 0,7 %, то при уменьшении размера частиц менее 0,14 мм равно 3,9 %, что на уровне умеренно-пластичных глин. С уменьшением размера частиц доля глиняной связки в общем объеме массы увеличивается. Соответственно при удалении влаги наблюдается значительное сближение глиняных частиц с уменьшением объема образцов. С уменьшением размерности крупных частиц постепенно повышается связующая способность массы, что зависит от суммарной поверхности контакта глиняной связки и твердых зёрен. Связующая способность массы с размерами частиц менее 0,31 мм равна 1,8 МПа, что в 2 раза больше, чем в случае массы с просеянной через сито с ячейками 1,25 мм (0,7 МПа).

В результате сушки и перехода коагуляционной структуры массы в конденсационную за счет обезвоживания тонкодисперсных глинистых частиц, а также их прочного сцепления с твердыми непластичными компонентами шихты, предел прочности при сжатии образцов на основе массы с размерами частиц менее 0,14 мм достигает до 2,7 МПа, что сравнимо с прочностью сырца из умеренно-пластичных глин.

Как известно, формирование конечной структуры черепка, которая влияет на эксплуатационные свойства обожженных керамических изделий, происходит при обжиге в результате спекания массы. Спекание керамических изделий на основе измельченной аргиллитовой породы с различной дисперсностью исследовали dilatометрическим способом и изучением физико-механических характеристик, а также фазового состава полученных обожженных изделий.

Исследование термических процессов, протекающих при нагревании образцов, показало, что начиная с 250 °С наблюдается их удлинение и объемное расширение с максимальной величиной при 700 °С. Это связано с разрыхлением и увеличением объема при разложении органических веществ, дегидратацией гидроксидов железа и глинистых минералов, модификационным превращением кварцевых частиц [7].

Изменение характера dilatометрических кривых образцов на основе масс с размерами частиц менее 0,63; 0,31 и 0,14 мм в обратную сторону после 800 °С свидетельствует о начале спекания масс с образованием жидкого расплава в связи с аморфизацией и разложением глинистых минералов (рис. 1).

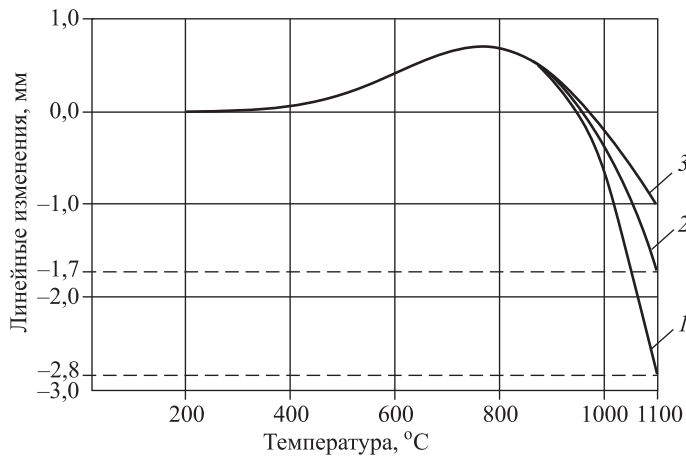


Рис. 1. Изменение линейных размеров образцов при обжиге на основе масс с размерами частиц менее, мм
 1 – 0,63; 2 – 0,31; 3 – 0,14

Из-за интенсивного образования и накопления жидкой фазы при температуре 1100 °C усадка образцов на основе масс с размерами частиц менее 0,63; 0,31 и 0,14 мм достигает 1,0; 1,7 и 2,8 мм соответственно (первоначальная длина 50 мм). Значительную усадку образцов из массы с размерами частиц менее 0,14 мм при обжиге 1100 °C следует связать с наибольшей удельной поверхностью частиц, что обеспечивает максимальное контактирование основных компонентов и повышение доли жидкого расплава в фазовом составе обжигаемого материала, где щелочные элементы, железо и кальций обуславливают при температуре свыше 1000 °C образование низкотемпературных эвтектик. Следует отметить, что в случае изотермической выдержки в течение 0,5–1,0 ч при конечной температуре усадка образцов увеличивается на 20–40 %.

Анализ физико-механических свойств обожженных образцов, приведенных в табл. 2, показывает, что формирование структуры керамического мате-

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов после обжига

Размер частиц менее, мм	Температура обжига, °C	Средняя плотность, г/см ³	Огневая усадка, %	Водопоглощение, %	Предел прочности сырца при сжатии, МПа
0,63	800	1,70	1,2	21,7	10,2
	900	1,72	2,9	18,1	14,7
	1000	1,75	4,7	14,3	20,3
	1050	1,77	5,2	13,1	22,7
	1100	1,81	8,1	0,4	29,4
0,31	800	1,72	2,1	19,8	12,1
	900	1,74	3,4	16,6	17,5
	1000	1,77	6,3	12,4	26,4
	1050	1,79	6,9	11,6	29,7
	1100	1,84	10,1	7,2	36,8
0,14	800	1,73	2,6	18,1	13,2
	900	1,76	4,1	15,3	19,4
	1000	1,79	7,0	11,6	27,6
	1050	1,81	7,8	10,2	30,8
	1100	1,88	11,0	6,4	40,5

риала на основе измельченной вскрышной аргиллитовой породы, обеспечивающей такие эксплуатационные характеристики, как прочность, водопоглощение и морозостойкость, зависит от дисперсности компонентов шихты и температуры обжига.

Образцы из масс размерами частиц менее 0,63; 0,31 и 0,14 мм после обжига при 900 °С имеют водопоглощение и прочность при сжатии 18,1; 16,6 и 15,3 % и 14,7; 17,5 и 19,4 МПа соответственно, что свидетельствует об интенсивном спекании массы с уменьшением размерности компонентов. С повышением температуры обжига до 1000 и 1100 °С наблюдается дальнейшее увеличение прочности и снижение водопоглощения образцов независимо от размерности частиц исходной массы.

Установлено, что интенсивное спекание масс происходит после 1050 °С, о чем свидетельствует резкое увеличение прочности и огневой усадки образцов, обожженных при 1100 °С. Повышенные эксплуатационные характеристики имеют образцы из массы с размером частиц менее 0,14 мм, которые после обжига при 1100 °С показали прочность при сжатии 40,5 МПа и водопоглощение 6,4 %, что связано с интенсивным спеканием тонкодисперсной массы, где в результате аморфизации и разложения глинистых минералов образуется в значительном количестве жидкий расплав, который заполняет межзерновые пустоты и склеивает твердые тугоплавкие зерна черепка [8, 9].

Изучение рентгенофазовым методом состава образцов из масс различной дисперсности (размеры частиц менее 0,63; 0,31 и 0,14 мм) и обожженных при 1100 °С показало, что в черепке на основе массы с наименьшими размерами частиц наряду с кварцем, ортоклазом, гетитом зафиксировано присутствие кристобалита (d/n 0,404; 0,247; 0,202 нм). Кроме того, фазовый состав изделий из массы с размерами частиц менее 0,14 мм отличается повышенным содержанием стекловидной составляющей, которая обеспечивает высокую прочность черепка.

Исследование еще одной важной эксплуатационной характеристики – морозостойкости изделий показало, что в структуре черепка из массы с размерами частиц менее 0,14 мм при формировании и последующей сушке и обжиге формируется более прочная структура, которая после обжига при 1000 °С выдерживает 47 циклов замораживания и оттаивания. Образцы на основе масс с более крупными частицами (менее 0,63 и 0,31 мм) после той же температуры обжига выдержали 29 и 36 циклов соответственно. Вероятно, в случае образцов с наименьшей дисперсностью (менее 0,14 мм) частиц формируется более оптимальная структура черепка, где соотношение крупных (размеры 0,140–0,080 мм), средних (0,040–0,020 мм) и мельчайших (менее 0,005 мм) способствует образованию более оптимальной поровой структуры изделий с высокой морозостойкостью. В более морозостойких керамических стеновых материалах необходим определенный объем резервных пор с диаметром более 200 мкм для компенсации увеличивающегося объема льда в порах [10].

Важным технологическим фактором, влияющим на эксплуатационные характеристики керамического материала на основе измельченной вскрышной аргиллитовой породы, является продолжительность изотермической выдержки при конечной температуре. На рис. 2 показана структура черепка на основе массы с размером частиц менее 0,14 мм, выдержанного при 1000 °С

с разной продолжительностью. По данным электронно-микроскопического исследования в структуре керамического материала выдержкой при конечной температуре в течение 5 мин частицы четко видны, имеют острые грани, недостаточно связаны между собой, существуют сквозные поры и пустоты (рис. 2, *а*), а в структуре образцов с выдержкой 1 ч твердые частицы между собой соединены жидким расплавом, поверхностно расплавились твердые тугоплавкие зерна, имеются сквозные пустоты. В структуре образцов с изотермической выдержкой 2 ч из-за поверхностного расплавления и соединения со стеклофазой трудно различить частицы кварца, ортоклаза и железистых соединений (рис. 2, *в*). Выявлено, что после 2 ч выдержки при 1000 °С содержание жидкого расплава достигает до 26–28 %, что обеспечивает повышение прочности и морозостойкости керамических изделий.

В результате работы выявлено, что при производстве керамических стеновых материалов на основе твердых камневидных вскрышных аргиллитовых пород, с учетом особенностей химико-минералогического состава, структуры и физико-механических характеристик породы, следует применять фракцию с размером частиц менее 0,14 мм, что позволяет получить массу с оптимальными технологическими свойствами, а изделия – с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Опытно-промышленные испытания на базе производственного цеха ООО «Стройгруппа» установили, что полнотельные кирпичи на основе шихт, с размерами частиц 0,63 и 0,14 мм, после обжига при температуре 950 °С

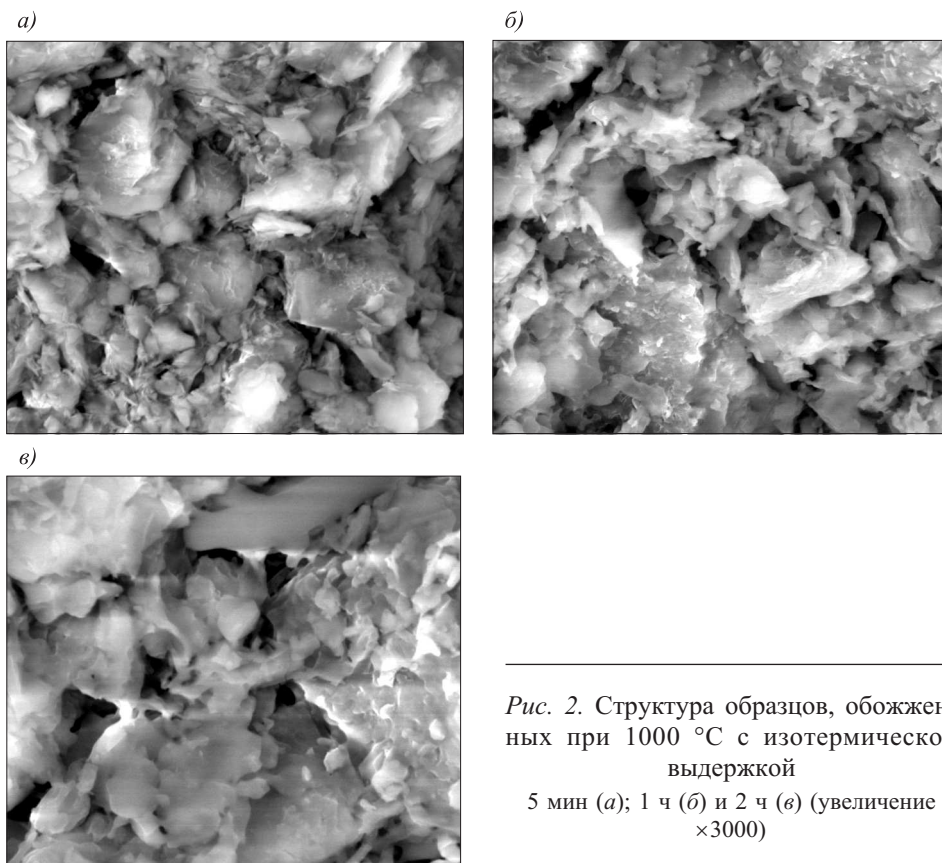


Рис. 2. Структура образцов, обожженных при 1000 °С с изотермической выдержкой 5 мин (а); 1 ч (б) и 2 ч (в) (увеличение ×3000)

в электрической опытной печи (объем 2,5 м³) имели водопоглощение 17,8; 14,6 % и прочность при сжатии 17,5; 26,3 МПа, что подтверждает результаты лабораторных исследований.

Таким образом, исследования показали возможность регулирования эксплуатационных характеристик керамических стеновых материалов в зависимости от размерности компонентов шихты при использовании измельченных твердых вскрышных аргиллитовых пород угледобычи, что позволит улучшить качество выпускаемой продукции и расширить сырьевую базу отрасли с вовлечением ранее неиспользуемых попутных продуктов топливно-энергетической промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Масленникова Г.Н. Нетрадиционные сырьевые материалы в производстве алюмосиликатных керамических материалов // *Стекло и керамика*. 2003. № 11. С. 16–18.
2. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г. Исследование возможности использования глауконитсодержащих пород в производстве стеновых керамических материалов // *Строит. материалы*. 2005. № 2. С. 46–48.
3. Котляр В.Д., Галпа Б.В. Опоки – перспективное сырье для стеновой керамики // *Строит. материалы*. 2007. № 2. С. 31–34.
4. Сирота В.В., Иванов О.Н. Керамические материалы на основе кремнийсодержащего минерального сырья // *Стекло и керамика*. 2010. № 7. С. 17–19.
5. Ашмарин А.Г., Наумкина Н.И., Губайдуллина А.М. Керамические стеновые материалы на основе цеолитсодержащего сырья // *Строит. материалы*. 2010. № 4. С. 44–45.
6. Столбоушкин А.Ю., Стороженко Г.И. Отходы углеобогащения как сырьевая и энергетическая база заводов керамических стеновых материалов // *Строит. материалы*. 2011. № 4. С. 43–46.
7. Котляр В.Д., Яврунян Х.С. Стеновые керамические изделия на основе тонкодисперсных продуктов переработки террикоников // *Строит. материалы*. 2017. № 4. С. 38–40.
8. Столбоушкин А.Ю., Фомина О.А., Шевченко В.В., Бечдов Г.И., Камбалина И.В. Исследование эксплуатационных свойств керамического кирпича матричной структуры // *Строит. материалы*. 2017. № 9. С. 9–11.
9. Столбоушкин А.Ю., Иванов А.И., Дружинин С.В., Зоря В.Н., Злобин В.И. Особенности поровой структуры стеновых керамических материалов на основе углеотходов // *Строит. материалы*. 2014. № 4. С. 46–48.
10. Мачулайтис Р.В., Нагроцкене Д.И., Кичайте А.П. Долговечность керамической облицовки по морозостойкости // *Стекло и керамика*. 2003. № 4. С. 25–28.

Кара-Сал Борис Комбуй-оолович, д-р техн. наук, доц.; E-mail: silikat-tgu@mail.ru
Туvinский государственный университет, г. Кызыл

Чюдюк Сергей Алексеевич, препод.; E-mail: Chudyuk@yandex.ru
Туvinский государственный университет, г. Кызыл

Сапелкина Татьяна Валерьевна, инж.; E-mail: Sapelkina_geotom@mail.ru
Туvinский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, г. Кызыл

Получено 08.07.2019

Kara-Sal Boris Kombuy-oolovich, DSc, Ass. Professor; E-mail: silikat-tgu@mail.ru
Tuvan State University, Kyzyl, Russia

Chyudyuk Sergey Alekseevich, Lecturer; E-mail: Chyudyk@yandex.ru
Tuvan State University, Kyzyl, Russia

Sapelkina Tatiana Valerievna, Engineer; E-mail: Sapelkina_geotom@mail.ru
Tuvan Institute for the Integrated Development of Natural Resources of SB of RAS, Kyzyl, Russia

THE INFLUENCE OF DISPERSITY OF MILLED OVERBURDEN ROCKS OF COAL MINING ON THE OPERATIONAL PROPERTIES OF CERAMIC WALL MATERIALS

It is revealed that, when using hard rocky mudstone overburden rocks of coal mining in the production of building ceramics, the particle size of the crushed material is important which affects not only the technological properties of the mass but also the formation of the structure and operational characteristics of fired brick. It was also revealed that, taking into account the chemical and mineralogical composition of the structure and physic-mechanical properties, as well as the manufacturability of mudstone, to obtain a mass with moderate ductility it is necessary to grind the initial rock with a particle size of less than 0,14 mm which allows ceramic wall materials with enhanced performance characteristics to be obtained.

Key words: mudstone overburden, grinding, dispersion, particle size distribution, firing, operational properties.

REFERENCES

1. Maslennikov G.N. Netraditsionnye syr'evye materialy v proizvodstve alyumosilikatnykh keramicheskikh materialov [Non-traditional raw materials in the production of aluminosilicate ceramic materials]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics]. 2003. No. 11. Pp. 16–18. (in Russian)
2. Levitskiy I.A., Pavlyukevich Yu.G. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya glaukonitsoderzhashchikh porod v proizvodstve stenovykh keramicheskikh materialov [Study of the possibility of using glauconite-containing rocks in the production of wall ceramic materials]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2005. No. 2. Pp. 46–48. (in Russian)
3. Kotlyar V.D., Talpa B.V. Opoki – perspektivnoe syr'e dlya stenovoy keramiki [Flasks – perspective raw material for wall ceramics]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2007. No. 2. Pp. 31–34. (in Russian)
4. Sirota V.V., Ivanov O.N. Keramicheskie materialy na osnove kremniysoderzhashchego mineral'nogo syr'ya [Ceramic materials based on silicon-containing mineral raw materials]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics]. 2010. No. 7. Pp. 17–19. (in Russian)
5. Ashmarin A.G., Naumkina N.I., Gubaydullina A.M. Keramicheskie stenovye materialy na osnove tselitsoderzhashchego syr'ya [Ceramic wall materials based on zeolite-containing raw materials]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2010. No. 4. Pp. 44–45. (in Russian)
6. Stolboushkin A.Yu., Storozhenko G.I. Otkhody ugleobogashcheniya kak syr'evaya i energeticheskaya baza zavodov keramicheskikh stenovykh materialov [Departing coal preparation as a raw material and energy base for ceramic wall materials factories]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2011. No. 4. Pp. 43–46. (in Russian)
7. Kotlyar V.D., Yavrnyan Kh.S. Stenovye keramicheskie izdeliya na osnove tonkodispersnykh produktov pererabotki terrikonikov [Wall ceramic products based on finely divided products of processing of heaps]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2017. No. 4. Pp. 38–40. (in Russian)

8. Stolboushkin A.Yu., Fomina O.A., Shevchenko V.V., Bechdov G.I., Kamalina I.V. Issledovanie ekspluatatsionnykh svoystv keramicheskogo kirpicha matrichnoy struktury [The study of the operational properties of ceramic brick matrix structure]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2017. No. 9. Pp. 9–11. (in Russian)
9. Stolboushkin A.Yu., Ivanov A.I., Druzhinin S.V., Zorya V.N., Zlobin V.I. Osobennosti porovoy struktury stenovykh keramicheskikh materialov na osnove ugleotkhodov [Features of the pore structure of wall ceramic materials based on coal waste]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials]. 2014. No. 4. Pp. 46–48. (in Russian)
10. Machyulaitis R.V., Nagrotskene D.I., Kichaitė A.P. Dolgovechnost' keramicheskoy oblitsovki po morozostoykosti [Durability of ceramic cladding by frost resistance]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics]. 2003. No. 4. Pp. 25–28. (in Russian)
