

УДК 691.21(571.52)

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ И АДсорбЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ВСКРЫШНЫХ ПОРОД УГЛЕДОБЫЧИ ТУВЫ

¹Сапелкина Т.В., ²Кара-сал Б.К.

¹ФГБУ «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН»,

Кызыл, e-mail: sapelkina_geotom@mail.ru;

²Тувинский государственный университет, Кызыл, e-mail: silikat-tgu@mail.ru

Добыча каменного угля открытым способом сопровождается удалением вышележащих горных пород над угольными пластами. В результате разработки и удаления вскрышных пород образуются отвалы – искусственные горные массивы (терриконы), которые являются неизменной составляющей техногенных ландшафтов угледобывающих районов Тувы. Установлено, что химический и минеральный составы вскрышных пород угледобычи Тувы идентичны природному алюмосиликатному сырью, поэтому они способны заменить сырьевые материалы, которые используются для производства стеновых керамических материалов, цемента, бетона, железобетонных изделий, находят применение в дорожном строительстве. Вскрышные породы обладают гидравлической активностью, характеризуемой поглощением гидроксида кальция (1,5–18,6 ммоль/кг), и могут использоваться как гидравлические добавки в вяжущих и автоклавных материалах. Наряду с гидравлической активностью, вскрышные породы характеризуются величиной адсорбционной способности (72–91%) растворенных органических веществ, на которую влияет пористая структура материала, что позволяет предположить возможное применение их в качестве сорбентов, которые могут решить экологические проблемы, которые включают очистку загрязненных вод. В связи с развитием капитального строительства в республике и увеличением потребности в строительных материалах рекомендуется применять вскрышные породы в производстве строительных материалов с учетом результатов экспериментальных исследований их качества, состава и свойств.

Ключевые слова: вскрышные породы, горелые породы, глиежи, аргиллиты, песчаники, гидравлическая активность, адсорбционная активность, известковый раствор, метиленовый голубой

HYDRAULIC AND ADSORPTIVE ACTIVITY OF OVERBURDEN ROCKS OF COAL MINING OF TUVA

¹Sapelkina T.V., ²Kara-sal B.K.

¹Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS, Kyzyl, e-mail: sapelkina_geotom@mail.ru;

²Tuvan State University, Kyzyl, e-mail: silikat-tgu@mail.ru

The extraction of coal by the open method is accompanied by the removal of overlying rocks over coal seams. As a result of the development and removal of overburden, dumps are formed – artificial mountain massifs (waste ponds), which are an unchanging component of the technogenic landscapes of the coal mining areas of Tuva. It is shown that the chemical and mineral composition of overburden rocks of coal mining in Tuva are identical to natural aluminosilicate raw materials, therefore they are capable of replacing raw materials used for the production of wall ceramic materials, cement, concrete, reinforced concrete products, and are used in road construction. Overburden has a hydraulic activity, characterized by the absorption of calcium hydroxide (1.5-18.6 mmol / kg), and can be used as hydraulic additives in astringent and autoclave materials. It is shown that the chemical and mineral composition of overburden rocks of coal mining in Tuva are identical to natural aluminosilicate raw materials, therefore they are capable of replacing raw materials used for the production of wall ceramic materials, cement, concrete, reinforced concrete products, and are used in road construction. Overburden has a hydraulic activity, characterized by the absorption of calcium hydroxide (1.5-18.6 mmol / kg), and can be used as hydraulic additives in astringent and autoclave materials. Along with the hydraulic activity, overburden is characterized by the adsorption capacity (72-91%) of dissolved organic substances, which is affected by the porous structure of the raw materials, which suggests possible application of them as sorbents, which can solve environmental problems, which include the treatment of polluted waters. In connection with the development of capital construction in the republic and the increase in the demand for building materials, it is recommended to use overburden in the production of building materials, taking into account the results of experimental studies of their quality, composition and properties.

Keywords: overburden rocks, burned breeds, gliese, argillite, sandstone, hydraulic activity, adsorption activity, limy solution, methylen blue

В связи с масштабной добычей каменного угля в Республике Тыва ежегодно растут объемы сопутствующих вскрышных пород. На данный период объем вскрышных сопутствующих пород в отвалах составляет более 70 млн т и занимает более 500 га земель. Всего в республике разрабатываются четыре месторождения каменного угля: Каа-Хемское, Усть-Элегестское, Чаданское и Межегейское. При этом на первых трех

месторождениях добыча каменного угля ведется открытым способом, а на Межегейском месторождении применяется подземный способ. Нарастающие объемы отвалов вскрышных пород угледобычи оказывают негативное влияние на экологическую обстановку с загрязнением прилегающих территорий в результате водных и ветровых эрозионных процессов [1]. Поэтому актуальной задачей является исследование

вскрышных пород угледобычи с выявлением химико-минералогических составов и их технологических характеристик, а также направлений их применения.

Целью работы является определение гидравлической и адсорбционной активности вскрышных пород в качестве активного компонента для их использования в производстве вяжущих веществ и строительных материалов. В качестве объектов исследования приняты вскрышные породы угледобычи – аргиллиты, глиежи и песчаники Усть-Элегестского, Чаданского и Каа-Хемского месторождений.

Результаты исследования и их обсуждение

Вскрышные породы угледобычи по происхождению относятся к осадочным и метаморфическим породам, которые образовались в результате уплотнения, гидратации и цементации глинистых, кварцевых и полевошпатовых минералов, а также других элементов, отложившихся над угольной толщей [2].

Изучение химического состава вскрышных пород показало, что они по составу близки к алюмосиликатному сырью с высоким содержанием оксидов кремния и алюминия (табл. 1).

В чаданских глиежах отмечается самое высокое содержание оксида кремния, а в каа-хемских песчаниках – высокое содержание оксида алюминия. При этом усть-элегестские аргиллиты, в отличие от других пород, отличаются повышенным содержанием оксида железа ($Fe_2O_3 > 10\%$) и значительным содержанием щелочных оксидов (K_2O и Na_2O) в сумме $> 4\%$, а песчаники Каа-Хемского угольного разреза отличаются содержанием щёлочноземельных оксидов (CaO и MgO).

Высокие величины потери при прокаливании (более 6%) усть-элегестских аргиллитов и каа-хемских песчаников характеризуют содержание несгоревших углистых примесей в породе.

Минералогический состав исследованных пород, определенный методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4) и электронной микроскопией

(электронный микроскоп Hitachi TM-1000), идентичен по составу и характерен для алюмосиликатного сырья, где во всех образцах подтверждено наличие кварца, калиевого полевого шпата (рис. 1).

Усть-элегестские аргиллиты состоят из очень мелкозернистого кварца, плагиоклаза, гидрослюды и углистого детрита бурого цвета. Размер углистых обломков до 0,1 мм. Кроме того, в породе присутствуют хлопьевидные, комковатые образования органического вещества бурой окраски размером до 0,2–0,3 мм. В фазовом составе аргиллитов глинистых частиц материала – 20–24%, кварца – 32–36%, полевых шпатов – 26–28%, органики – 10–15%. В усть-элегестских аргиллитах в отличие от других пород выявлено наличие хлорита и слюды, а также следы кальцита и пирита.

Глиежи Чаданского месторождения представляют собой частично переплавленный алевролит. Алевролитовые частицы размером 0,1 мм представлены угловатыми обломками кварца, полевых шпатов. Связующая масса состоит из изотропной стеклофазы, иногда она заполняет трещины в обломках, выполняя роль кремнистого цемента и бурых железистых соединений – гематита.

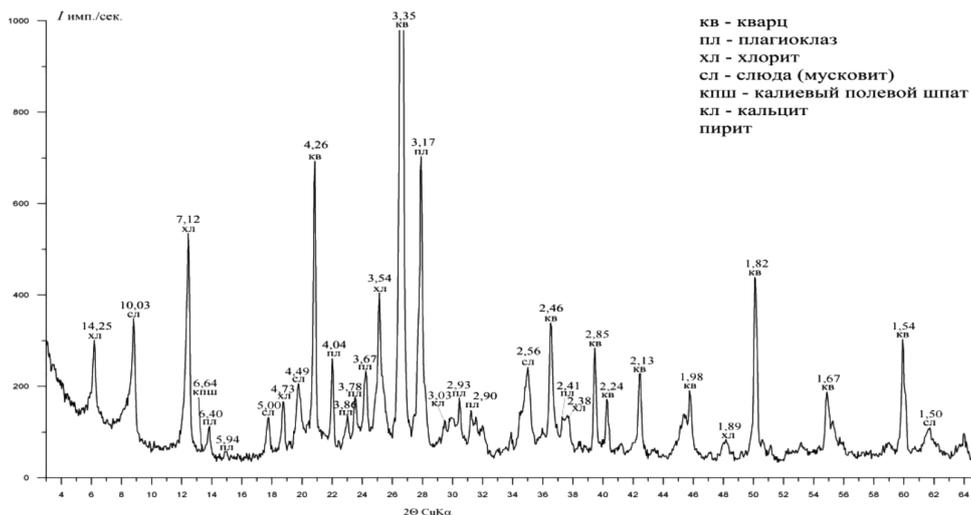
В составе каа-хемских песчаников содержание кварца составляет 40%, полевых шпатов – 20%, доля других пород – 30%. Кварц в обломках преобладает над полевыми шпатами в два раза. Каа-хемские песчаники отличаются незначительным содержанием каолинита, слюды, карбонатов со следами кальцита.

Тонкоизмельченные горелые породы, как и обожженные глинистые материалы, обладают способностью набухать при взаимодействии с известковым раствором и образованием гелеобразных соединений, склонных к последующей кристаллизации и отвердеванию, и могут использоваться как гидравлические добавки в вяжущих известково-пуццоланового типа, поргладцементе и т.д. [3–5]. Гидравлическая активность горелых пород обусловлена содержанием в них SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , в свободной активной форме вступающих в реакцию с известью [6, 7].

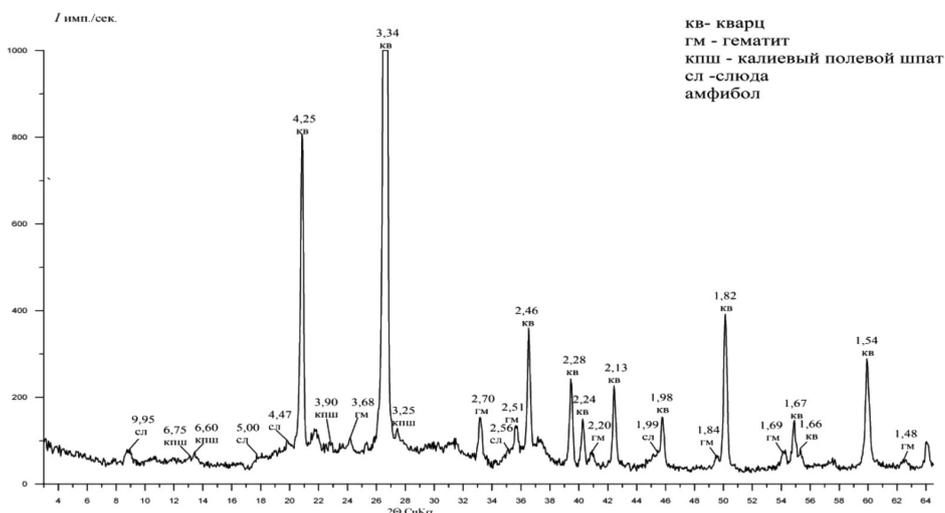
Таблица 1

Химический состав вскрышных пород угледобычи

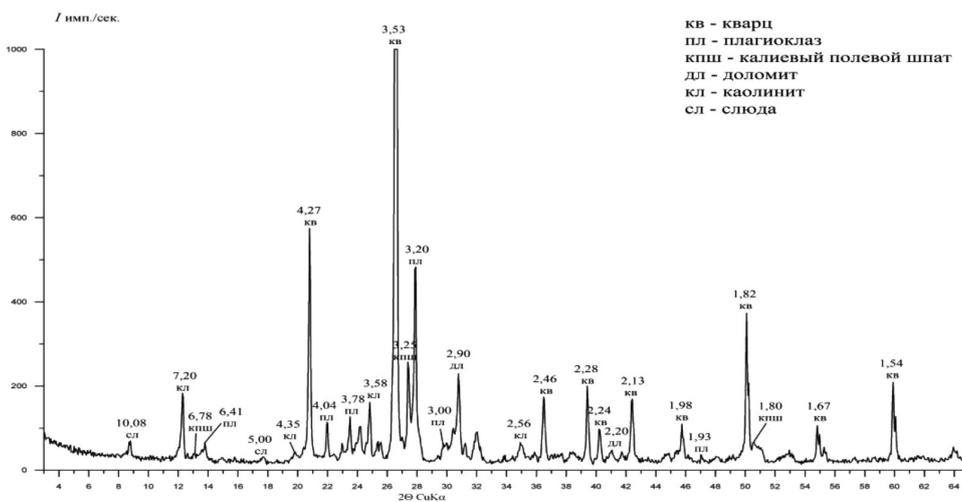
Название породы	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	п.п.п.
Усть-элегестские аргиллиты	69,40	9,15	1,68	11,10	1,25	1,52	3,96	0,92	6,72
Чаданские глиежи	75,44	9,44	1,88	9,08	0,69	0,70	2,22	0,47	3,10
Каа-хемские песчаники	68,46	11,73	2,07	4,65	2,50	2,48	2,01	0,93	6,27



а)



б)



в)

Рис. 1. Рентгенограммы вскрышных пород угледобычи: а – усть-элегестские аргиллиты; б – чаданские глинести; в – каа-хемские песчаники

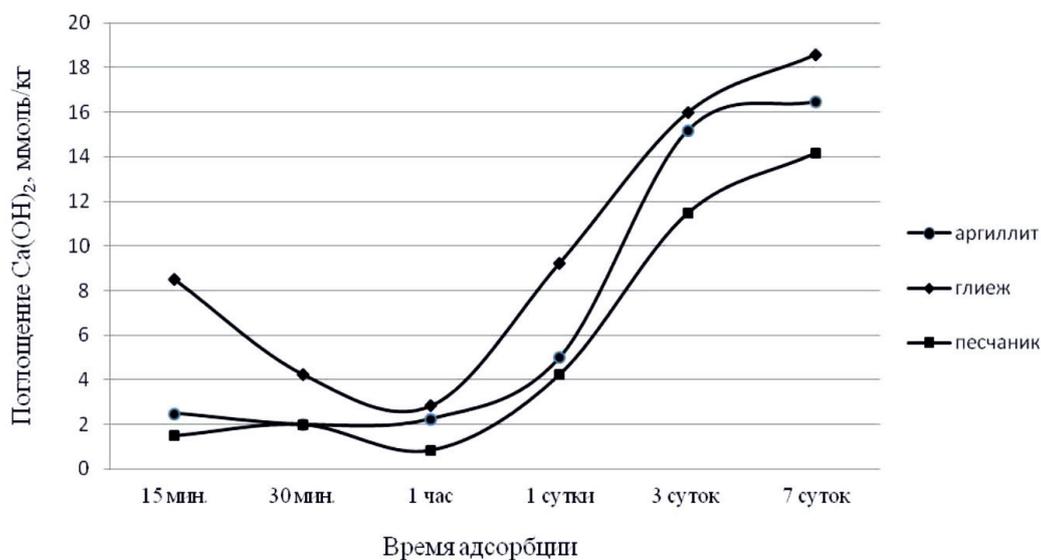


Рис. 2. Поглощение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вскрышными породами: I – аргиллитом, II – глиежом, III – песчаником, в зависимости от времени обработок

Для определения гидравлической активности использован метод оценки количества поглощенной извести из ее насыщенного раствора вскрышными породами угледобычи. Насыщенный известковый раствор (НИР) гидроксида кальция $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ с массовой долей в НИР составляет 0,13–0,17%, концентрация НИРа ниже 0,05 н раствора соляной кислоты. Измельченные вскрышные породы угледобычи: аргиллиты, глиежи, песчаники фракцией менее 0,1 мм и в соотношении Т:Ж = 1:15 подвергали обработке насыщенным известковым раствором (НИР). При этом для известкования использовали только отстоявшуюся жидкость над осадком известкового раствора. Суспензию с породой взбалтывали, оставляли для осаждения взвеси и просветления раствора, после чего отбирали 10 мл раствора на определение его равновесной концентрации титрованием 0,05 н раствором соляной кислоты. Количество 0,05 н раствора соляной кислоты, расходуемое на титрование 10 мл НИРа составляло 9,2 мл. Зная равновесную концентрацию раствора, подсчитывали количество поглощенной извести вскрышными породами, затем отработанный раствор сливали и заменяли свежим НИРом. По окончании процесса известкования породы промывали водой от $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до нейтральной реакции по фенолфталеину и сушили при температуре 110 °С. На рис. 2 показана зависимость поглощения извести вскрышными породами от продолжительности контакта.

Процесс известкования вскрышных пород протекает в двух направлениях: адсорбция и десорбция. Процесс адсорбции гидроксида кальция вскрышными породами происходит в первые 15 мин, затем по мере насыщения поверхности минеральных частиц аргиллита, глиежа и песчаника молекулами гидроксида кальция в течение часа возрастает роль обратного процесса – десорбции молекул гидроксида кальция в раствор.

Последующее увеличение времени контакта с известковым раствором способствует заполнению поверхности минералов молекулами гидроксида кальция, т.е. образование мономолекулярного слоя на поверхности минералов.

Дальнейшая обработка НИР приведет к образованию второго слоя путем адсорбции молекул гидроксида кальция заполненной поверхностью минерала и т.д. При этом равновесная концентрация при переходе от предыдущей обработки к последующей уменьшается, это означает, что процесс адсорбции с дисперсией породы превалирует на этой стадии над процессом адсорбции без дисперсии [7, с. 18]. При известковании глиежами равновесная концентрация ниже, чем у остальных образцов (табл. 2), что соответствует наиболее высокой поглощающей способности по отношению к гидроксиду кальция, и соответственно гидравлической активности.

В ходе выполнения работы изучено изменение состава содержания основных оксидов во вскрышных породах, обработанных известковым раствором (табл. 3).

Таблица 2

Данные по известкованию вскрышных горелых пород угледобычи

Время адсорбции	$C_{равн}$, моль/л			Адсорбировано $Ca(OH)_2$, ммоль/кг		
	Аргиллит	Глиеж	Песчаник	Аргиллит	Глиеж	Песчаник
15 мин	0,0410	0,0290	0,0430	2,50	8,50	1,50
30 мин	0,0417	0,0405	0,0425	2,15	4,00	0,75
1 час	0,0425	0,0380	0,0445	1,75	2,75	1,75
1 сутки	0,0360	0,0275	0,0375	5,00	9,25	4,25
3 суток	0,0130	0,0115	0,0205	15,2	16,0	11,5
7 суток	0,0135	0,0087	0,0175	16,5	18,6	14,2

Таблица 3

Процентное содержание главных окислов в образцах горелых пород после адсорбции $Ca(OH)_2$ и величина их модулей активности

Название породы	Массовая доля, %			$M_{г.ж}$ (модуль глинильно-железистый)	M_a (модуль активности)	M_c (модуль силикатный)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3			
Аргиллит	54,85	18,04	11,46	0,53	0,32	3,04
Глиеж	65,73	15,30	9,12	0,37	0,23	4,29
Песчаник	64,42	14,32	8,31	0,35	0,22	4,49

Таблица 4

Результаты адсорбционной активности вскрышных пород угледобычи

Время контакта с раствором МГ	D_{cp}			A, %		
	аргиллит	глиеж	песчаник	аргиллит	глиеж	песчаник
15 мин	0,056	0,038	0,051	81,4	87,4	83,1
30 мин	0,054	0,032	0,035	82,1	89,4	88,4
1 ч	0,026	0,027	0,033	91,3	91,0	89,0
3 ч	0,066	0,029	0,033	78,1	90,4	88,0
сутки	0,082	0,031	0,043	72,8	89,7	85,7

По данным полуколичественного анализа исследуемых пород видно, что массовое содержание оксида кремния SiO_2 уменьшилось, но значительно увеличилось содержание оксидов алюминия и железа. Из расчета глинильно-железистого модуля $M_{г.ж}$ образцы горелых пород следует отнести к кремнисто-железистой группе с величиной равной 0,35–0,37%, что характеризует их как активные породы, а аргиллиты характеризуются как высокоактивные ($M_{г.ж} > 0,45\%$) [6]. Согласно модульной классификации химическая активность пород тем больше, чем выше значение модуля активности (M_a) и ниже силикатный модуль (M_c), при $M_a = 0,32\%$ и $M_c > 3,04\%$ можно сделать вывод, что элегестские аргиллиты являются наиболее химически активными, чем глиежи и песчаники.

Изучение адсорбционной способности было определено путем испытания поглощения красителя адсорбентом (фотоэлектроколориметр КФК-2МП), в качестве

которого применены тонкоизмельченные образцы вскрышных пород. Адсорбция осуществлялась при обработке адсорбента раствором красителя метиленового голубого (МГ) – исходной концентрации 0,10%, объемом раствора – 50 мл, при навеске адсорбента 0,3 г и минимальным временем контакта 15 мин [8, 9]. Результаты адсорбционной активности образцов представлены в табл. 4.

За время контакта МГ с адсорбентом в течение первого часа происходит значительное обесцвечивание раствора красителя МГ, что является ростом адсорбционной активности. Падение оптической плотности (D_{cp}) горелых пород после часа контактирования с красителем соответствует росту гидравлической активности по поглощению адсорбентом гидрооксида кальция из водного раствора ммоль/кг после часа адсорбции.

Оптическая плотность данных пород изменяется от 0,026 до 0,082, что характе-

ризует их как адсорбенты средней активности и величиной емкости поглощения $6 \div 14$ мг-экв.

Заключение

По химико-минералогическому составу вскрышные горелые породы угледобычи идентичны природному алюмосиликатному сырью с содержанием высокоактивных модификаций кремнезема, глинозема и железистых соединений. Исследование гидравлической и адсорбционной активности данных пород позволяет их использовать как минеральный адсорбент для осветления различных сред, применение в качестве компонента для производства керамических изделий и как минеральную добавку для вяжущих веществ или в качестве микронаполнителей в асфальтовых и полимерных композициях.

Список литературы

1. Майдуков Г.Л., Кислов Б.И., Григорюк М.Е. Эколого-экономический анализ твердых отходов угольных предприятий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009. № 1. С. 42–48.
2. Кара-сал Б.К., Сапелкина Т.В., Седен Б.Р. Вскрышные породы угледобычи в Туве и направления их применения // География Тувы: Образование и Наука: материалы Республиканской научно-практической конференции к 85-летию первого ученого-географа Тувы К.О. Шакаржика. Отв. ред. В.И. Лебедев. 2016. С. 54–58.
3. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Повышение эффективности производства автоклавных материалов // Известия вузов. Строительство. 2008. № 9. С. 10–16.
4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов на/Д.: Феникс, 2007. 368 с.
5. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О. Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополлимерных вяжущих: учеб. пособие. Пенза: ПГУАС, 2013. 156 с.
6. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород. М.: Стройиздат, 1966. 207 с.
7. Дмитриев П.П. Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент: Изд-во «ФАН» УзССР, 1975. С. 88.
8. Книгина Г.И. Исследование адсорбционной активности горелых пород и цемянок методом фотоэлектроколориметрии // Известия МВО СССР: «Строительство и архитектура». 1962. № 2. С. 98–106.
9. Олонцев В.Ф., Минькова А.А., Генералова К.Н. Исследование адсорбционной активности углеродных материалов // Master's Journal. 2013. № 2. С. 87–97.