

УДК 691.2:553.5(574)

**СОСТОЯНИЕ И КАЧЕСТВО МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕГКИХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ БЕТОНОВ ИЗ ОТХОДОВ
ПЕРЕРАБОТКИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД КАЗАХСТАНА**

В.В. Коробкин, И.Б. Саматов, А.П. Слюсарев, Ж.С. Тулемисова

Рассмотрены геолого-технические условия источников сырья для каменного литья, расположенных вблизи крупных экономических центров Казахстана. Приведена прогнозная оценка запасов и перспектив объектов на производство легких заполнителей бетонов.

Ключевые слова: керамзит; магматические породы; граниты; риолиты; лессовидные суглинки; термический; рентгенофазовый и микронзондовый анализ.

**THE CONDITION AND QUALITY OF MINERAL RESOURCES PROVISION
FOR LIGHT CONCRETE AGGREGATES PRODUCTION FROM SOUTH
KAZAKHSTAN IGNEOUS ROCKS PROCESSING WASTES**

V. V. Korobkin, I. B. Samatov, A. P. Slyusarev, Zh.S.Tulemisova

The geological and technical conditions of raw material sources for stone casting, located near a major center of Kazakhstan are considered. The forecast estimation of reserves and prospects of objects for lightweight concrete aggregates production is given.

Keywords: keramzit; magmatic rocks; granites; rhyolites; loess loams; thermal; X-ray diffraction and microprobe analysis.

В строительной сфере керамзит зарекомендовал себя как материал, обладающий хорошими изоляционными свойствами, высокой прочностью и сравнительно низкой себестоимостью. Как строительный материал, керамзит представляет собой пористые округлые гранулы, которые получают из горных пород путем их плавления и обжига. Он обладает следующими свойствами: достаточно высокая прочность; оптимальные показатели звуко- и теплоизоляции; морозостойкость, влагостойкость и огнеупорность; химическая инертность и устойчивость к кислой среде; долговечность; натуральность и экологическая чистота материала; соотношение цена – качество оптимально [1, 2]. Производственный процесс получения керамзита состоит в обжиге природной глины, что придает сырью структуру легкого пористого материала. Морозостойкость керамзита выдерживает циклы от пятнадцати до пятидесяти единиц. Показатели влагостойкости керамзита высоки. Благодаря своим свойствам, он используется в основных отраслях строительства. Достаточно высокая плотность керамзита при минимальном весе облегчает вес конструкции, не снижая при этом

долговечности и прочности возводимых строений, а сам он является утеплителем с отличными параметрами. В таких работах используются различные фракции – от крупной, до самой мелкой. В зависимости от вида фракции возможно рассчитать количество керамзита для стяжки [3, 4]. Различают следующие фракции керамзита: 1) керамзитовый песок – легкий заполнитель для керамзитобетонов и растворов (размер частиц от 0,14 до 5 мм) и теплоизоляционных засыпок с малой толщиной слоя утеплителя (до 50 мм); 2) керамзитовый гравий – размер частиц 5–40 мм, стоек к морозу и огню, мало поглощает воду и не включает примеси, несовместимые с цементами. Используется в качестве заполнителя при производстве легких бетонов или как балласт-заполнитель для керамзитобетонов, получаемых путем дробления больших кусков вспученной керамзитовой массы.

Керамзит обладает следующими технологическими показателями [1, 2]: 1) влагопоглощение – процентное соотношение к весу сухого наполнителя. Качественный керамзит имеет коэффициент пористости в пределах 0,46; 2) способность к дефор-

магии, что определяется наличием пористой массы в структуре керамзита. Коэффициент деформации керамзитов сравнительно небольшой, максимально точный результат усадки не должен превышать 0,14 мм/м; 3) теплопроводность керамзита зависит от наличия в составе стекловидных включений, которые отрицательно влияют на этот показатель. Качественный керамзит имеет теплопроводность 0,07 – 0,16 Вт/м, который помогает сохранить до 80 % теряемого тепла.

При подборке объектов для возможного камне-литного производства были учтены следующие геолого-экономические показатели: 1) близость экономической и строительной инфраструктуры (Алматы, Каскелен, Талгар), 2) транспортная и дорожная инфраструктура района. Реестр изучаемых объектов представлен следующими объектами: 1. Кордайское гранитное месторождение; 2. Габбро-диоритовый штук, расположенный в 5 км юго-восточнее Кордайского гранитного массива; 3. Месторождение участок Капчагай, за плотиной водохранилища по дороге в Талдыкорган; 4. Зола с Алматинских ТЭС (Боролдайская ТЭС-2); 5. Карьер лессовидных суглинков в 4 км севернее Боролдайской ТЭС-2; 6. Участок лессовидных суглинков вблизи п. Унгуртас; 7. Куртинское гранитное месторождение.

При изготовлении бетона требуется набор особых качеств его заполнителей (легкость, прочность, долговечность, тепло- и звукопроницаемость). С целью определения связей данных критериев с особенностями свойств сырья, используемого в этом производстве, было изучено термическое поведение и минеральный состав перспективных для этих целей гранитов, габбро, риолитов, глин, а также техногенных образований, таких, как угольные шлаки. Методами термического (ТА), рентгеноструктурного и микронзондового анализа определен минеральный состав и термическое поведение природных образований, перспективных для изготовления заполнителей бетона. Рентгенофазовый анализ (РФА) позволил достаточно точно выявить минеральный состав образцов из кристаллической части исследуемых образований. Результаты этих определений контролировались ТА не только на предмет диагностики кристаллических структур, но и в части выявления аморфной составляющей изучаемых объектов, специально было изучено термическое поведение данных систем. На этой основе стало возможным проводить оценку относительной значимости тех или иных термомеханических свойств первообразных структур и вновь образованных соединений для прогнозирования поведения их за пределами 1300 °С.

Рентгенодифрактометрический анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучением,

β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U = 35$ кВт; $I = 20$ мА; шкала: 2000 импульсов; постоянная времени 2 с; съемка $\theta - 2\theta$; детектор 2 град/мин. РФА на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определяли количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Возможны примеси, идентификация которых не может быть однозначной из-за малых содержаний и присутствия только 1–2 дифракционных рефлексов, отсутствия данных химического состава или плохой окристаллизованности. В результате получены: 1) межплоскостные расстояния и фазовый состав образцов; 2) результаты полуколичественного рентгенофазового анализа; 3) дифрактограммы проб.

Термический анализ выполняли на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы «МОМ» (Будапешт). Термохимическое состояние пробы описывали кривыми: Т (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической) – производная от TG-функции). Съемку осуществляли в воздушной среде, в диапазоне температур 20–1000 °С. Режим нагревания – динамический ($dT/dt = 10 \frac{\text{град}}{\text{мин}}$), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 500 мг.

Идентифицирование минерального состава порошковых проб проводили по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними TG-линий. Результаты анализа сравнивали с данными атласов термических кривых минералов и горных пород и сопоставляли с описаниями термического поведения минералов, изложенными в справочниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования. Съемку выбранных образцов гранитов и шлаков из разных площадей выполняли на электронном зондовом микроанализаторе марки Superprobe 733 фирмы JEOL (Япония). Анализы элементного состава минералов (микровключений) и фотосъемку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA 8N8RGY фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Англия), установленного на электроннозондовом микроанализаторе Superprobe 733 при ускоряющем напряжении в 25 кВт и токе зонда 25 мА.

На первом этапе поиска сырья, пригодного для производства бетона с требуемыми техническими

параметрами, были изучены состав и свойства природных полиминеральных образований (граниты, риолиты, суглинки) и техногенных веществ (шлаки), полученных при сгорании каменного угля.

Граниты, отобранные из двух участков гранитного месторождения Кордая, представлены следующими минералами (проба К-1-15, в %): кварцем – 48,7; альбитом – 28,5; мусковитом – 13,0; ортоклазом – 7,6 и доломитом – 2,3. В пробе К-2-15 (в %) присутствуют: альбит – 36,9; кварц – 28,5; ортоклаз – 20,3; мусковит – 13,1 и кальцит – 1,2. Элементный и оксидный состав каждой фазы, выявленный в данных магматических породах, хорошо согласуется с результатами, полученными на электронном зондовом микроанализаторе. Термически инертные граниты в пределах указанных температур устойчивы к разрушению, не подвергаются деформации и сохраняют в своем составе большинство минеральных включений в первозданном виде. Исключением служит мусковит, в составе которого гидроксидов < 0,3 %. Потеря этой воды при прокаливании не дает эффекта малых разрушений. Из стехиометрических формул указанных минералов видно, что в большинстве случаев в их структурах отсутствуют термически активные компоненты, при нагревании которых они образуют летучие вещества: H_2O , OH , CO и др. Это главное обстоятельство, которое в пределах изучаемого диапазона температур (20–1000 °С), обеспечивает гранитам термически инертные свойства. Проведенный ТА этих проб показывает, что кривые нагревания инертных систем, как правило, свободны от явно выраженных изгибов. Плавное смещение кривой ДТА от ее базисной линии связано только лишь с изменением теплоемкости системы. Другие кривые – DTG и TG во всем испытываемом диапазоне температур (за малым исключением в области 80 °С) представлены в состоянии вытянутых в горизонтальном направлении линий, что также свидетельствует об отсутствии в пробах указанных термически активных подвижных компонентов. В связи с этим, предлагаемая гранитная крошка, которая устойчива к высоким температурам, механическим давлениям и воздействиям различных химических сред, может стать надежным компонентом бетона, а при термическом обволакивании их керамической коркой, значимость его применения в сфере строительства резко возрастает.

Для производства керамзита могут быть использованы кислые эффузивные породы (риолиты), образующие широкие ареалы во многих частях Казахстана, например, на северном обрамлении Капчагайского водохранилища. Исследуемая порода представлена полиминеральным составом, среди которых до 30 % вторичные минералы – мусковит,

нонтронит, доломит и кальцит, содержащие в своих структурах до 5,3 % термически активные компоненты (H_2O , OH и CO_2), удаляющихся в атмосферу при температурах от 60 до 760 °С. В силу наличия в данном образовании минералов из группы слоистых силикатов, непосредственная добавка их в бетон нежелательна. После регулирования количественного соотношения системы нонтронит-кварц и последующей коррекции температуры в режиме нагревания анализируемого риолита, получается продукт обжига, который будет соответствовать нормативным параметрам строительного материала.

В предгорной части Заилийского Алатау широко развиты мощные отложения плейстоценовых лессовидных суглинков (пробы № К-5-15-1 и -2, К-6-15) полиминерального состава, из которых 55 % не подвергаются в исследуемом диапазоне температур каким-либо фазовым превращениям, а 45 % разлагаются в пределах 60–820 °С выделением в атмосферу 12,3 % (от массы образца) летучих соединений. В силу малого содержания в системе тонкодисперсного монтмориллонита (соответственно 6,7, 4,6 и 6,2 %), вероятность формирования огнеупорного муллита и кристобалита (путем обжига) также низка. Наличие в указанных образцах до 55 % диоксида кремния и при должных добавках к ним монтмориллонита, обеспечивает этим суглинкам статус сырья в технологии изготовления огнеупорного, химически инертного и механически прочного заполнителя бетона. Большой частью керамзиты изготавливают из глин, которые устойчивы к гниению, образованию плесени и грибкам. На структуру керамзита не влияют горячая или ледяная вода, а также перепады температур.

Золы старого и нового захоронения из площади Боралдай содержат в себе до 90 % кремнистых образований (муллит и кварц), характеризующихся как прочные, огнеупорные и химически устойчивые вещества. Зола в пробе К-7-15 из участка старого захоронения, по данным рентгенометрического анализа включает следующие минералы, в %: муллит – 48,2, кварц – 40,8, кальцит – 3,5, доломит – 3,5, альбит – 2,9, ортоклаз – 1,5. ДТА-DTG и TG-кривые исследуемой золы, вопреки ее высокотемпературному происхождению, отмечают наличие в ней ряда включений, не утративших термическую активность. Прежде всего, это относится к несгоревшим в прошлом углистым веществам, которые проявили себя в осуществляемом анализе при благоприятных условиях взаимодействия с кислородом и режимах нагрева печи. Термическое окисление данного органического вещества (ОВ) оставило на ДТА-кривой (370–795 °С) широкий экзотермический пик с вершиной в области 695 °С. Эффект притока в систему тепла от сгора-

ния органического вещества совпал в конце процесса с эндотермическим эффектом, вызванным диссоциацией присутствующих в пробе доломита и кальцита. Содержание пробы К-7-15 (зола – старые отвалы), в %: кварц – 40,0, монтмориллонит-гидрослюдистое образование – 6,9, $CO_{орг}$ – 3,25, кальцит – 3,1, доломит – 2,1; термически инертные минералы (муллит, альбит, ортоклаз) < 45,0. С учетом выбросов из системы диоксида углерода вышеуказанными карбонатами, количество CO_2 , образованного при деструкции ОВ, составило 3,25 % от массы образца, что соответствует содержанию данного углистого вещества в указанной золе. TG-кривая на каждый существенный акт термической диссоциации обозначила следующие потери веса (в %): H_2O – 1,3; OH – 0,35; $CO_{орг}$ – 3,25; CO_2 – 2,35; сублимация – 0,15; общая потеря веса достигает 10,4 %. Обнаруженные в образце карбонаты кальция и магния имеют техногенное происхождение, поскольку в тех же малых объемах они были обнаружены и на новых площадях складирования золы (проба К-8-15), которые поставлялись одной и той же ГРЭС. В составе отработанного сырья встречены глинистые минералы, внесенные в золу согласно правилам технического хранения соответствующих производственных отходов. Эти вещества обозначили свое присутствие эндотермическими эффектами в интервалах 60–200 и 200–370 °С, связанных дегидратацией системы – удаления сначала межслоевой воды, а затем – конституционной (OH). Морфология ДТА- и DTG-кривых, в начальной и средней части температурного диапазона, соответствует конфигурациям, которые принадлежат линиям, отвечающим деструкциям монтмориллонита и гидрослюды и, по-видимому, представляют собой разную форму монтмориллонит-гидрослюдистого промежуточного образования.

Минеральный и вещественный состав в пробе К-7-15 по данным ТА составляет в %: кварц – 40,0; монтмориллонит-гидрослюда – 6,9; $CO_{орг}$ – 3,25; кальцит – 3,1; доломит – 2,1; термически инертные минералы (муллит, альбит, ортоклаз) менее 45. Важным качеством золы при производстве стройматериала является наличие кремнекислородных соединений. Изготовление бетонных конструкций из данного материала в значительной мере может уменьшить энергетические затраты и без ухудшения качества и приведет к снижению их себестоимости.

Зола пробы № К-8-15 по части элементного, фазового и минералогического составов дала схожие параметры с золой пробы К-7-15. Рентгенометрические измерения и электронно-зондовый анализ изучаемого образца обнаружили близость его минерального содержания с составом сравниваемой золы. Результаты полуколичественного РФА

кристаллических фаз составляют в %: муллит – 68,0; кварц – 22,4; доломит – 4,0; кальцит – 3,6; ортоклаз – 2,0. Значительная масса вещества в пробах К-7-15 и К-8-15 состоит из аморфного вещества. Соотношение кристаллических и аморфных фаз (в %) в пробе К-7-15: кристаллическая – 53,8; аморфная – 46,2, а в пробе К-8-15: кристаллическая – 54,3; аморфная – 45,7.

Зола из площади нового складирования при нагревании дает параметры, во многом схожие с параметрами пробы К-7-15, в диапазоне температур от 20 до 1000 °С. Зола из старого захоронения, исследуемая в промежутке температур от 340 до 740 °С, дает значительный по интенсивности экзотермический эффект, связанный с догоранием ранее законсервированных в кремневых скорлупах углистых частиц. Реакция сопровождается вынесением из системы диоксида углерода. Поскольку в верхних пределах интервала сгорания органического вещества одновременно протекает диссоциация присутствующих в пробах кальцита – 2,3 % и доломита – 2,1%, то количество углистого включения в пробе соответствует 3,2 %. Дериватограмма пробы К-8-15 показывает следующий состав золы в %: кварц > 20,0, $CO_{орг}$ – 3,2, кальцит – 2,3, доломит – 2,1, H_2O (свободная вода) – 1,2, термически инертные минералы (муллит, ортоклаз) – 70,0.

Номенклатура образовавшихся летучих компонентов в пробе при его нагревании (в %): H_2O – 1,2, $CO_{орг}$ – 3,2, CO_2 – 2,0, сублимация – 0,5, общие потери веса – 6,9. Минеральный и вещественный состав в пробе К-8-15 по данным термического анализа, следующий (%): кварц > 20,0, $CO_{орг}$ – 3,2, кальцит – 2,3, доломит – 2,1, H_2O (свободная) – 1,2, термически инертные минералы (муллит, ортоклаз) – 70,0. Результаты ТА фиксируют в низкотемпературной части диапазона (50–200 °С) эндотермический эффект, связанный выходом в атмосферу молекулярной формы воды, которая является свободной. Следует отметить, что в золах (пробы К-7-15 и К-8-15) отсутствуют глинистые образования. Данное обстоятельство расширяет сферу применимости этого материала в качестве сырья для приготовления бетона.

Таким образом, учитывая низкую стоимость добычи камнелитного сырья, предполагается разработать технологическую схему переработки каменного сырья Казахстана для получения материалов различного назначения. На казахстанском рынке в настоящее время доминируют камнелитные материалы из зарубежных стран, отечественное производство находится в зачаточной форме, поэтому организация сырьевой базы и производства одна из насущных задач экономики Казахстанского строительного сектора.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы МОН РК, по приоритету: «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции; прикладные научные исследования», по теме: «Разработка технологии производства легких заполнителей для бетонов из отходов переработки магматических пород и производство теплоизоляционных материалов из минерального сырья», № 88 от 12 февраля 2015 г.

Литература

1. ГОСТ 9757–90 Гравий, щебень и песок искусственные пористые (керамзитовые). Технические условия. Проверено 19 декабря 2009. Архивировано из первоисточника 21 марта 2012.
2. ГОСТ 32496–2013 Заполнители пористые для легких бетонов. (Взамен ГОСТ 9757–90).
3. *Кутолин В.А.* Минеральное сырье Сибири для производства базальтовой ваты и пеностекла / В.А. Кутолин, В.А. Широких // Доклады X Всерос. научно-практ. конф. Бийск, 2010. С. 17–20.
4. *Шульгин В.В.* Неавтоклавный газобетон на основе местных материалов / В.В. Шульгин // Проектирование и строительство в Сибири. 2003. № 4 (16). С. 21–24.