

А. А. Абдыкалыков, В. Ким
аспирант КГУСТА, аспирант КГУСТА
А. А. Abdykalykov, V. Kim
Aspirant KSUCTA, aspirant KSUCTA

МАЛОЩЕЛОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД

Приведены результаты получения малощелочных композиционных материалов на основе кальцитосодержащего базальта путем термомеханической и химической активации пород.

Ключевые слова: щелочные материалы, малощелочные, кальций, портландцемент.

LOW-ALKALINE MATERIALS ON A BASIS CALCIUM OF THE CONTAINING BASALT BREEDS

Results of receiving low-alkaline composite materials on the basis of kaltsitosoderzhashchy basalt by thermomechanical and chemical activation of a porlda are given.

Keywords: alkaline materials, low-alkaline, calcium, portlandtsement.

В связи с постоянным возрастанием стоимости энергоресурсов и удорожанием портландцемента наблюдается значительный рост цен на продукцию строительной индустрии.

Кроме того, портландцемент используется крайне нерационально, т. к. большое его число расходуется на производство низкомарочных растворов и бетонов М 50– М 250 и лишь до 20 % применяется для изготовления конструктивных высокопрочных бетонов. К тому же обжиговая карбонатная технология получения портландцемента связана с большими выбросами CO_2 , что негативно влияет на экологическую ситуацию.

Наибольший интерес для будущего строительства и строительного материаловедения будут представлять вяжущие, в частности, минерально-шлаковые, в состав которых входит: 40– 60 % шлака и 60– 40 % измельченных горных пород; геотшлаковые, содержащие 10– 20 % шлака и 80– 90 % горных пород; геосинтетические (геополимерные), состоящие из горных пород с активизаторами твердения и модифицирующими добавками. Первые из них отверждаются малыми добавками щелочей NaOH , KOH (2– 3 %), последние (геосинтетические) – более высокими дозировками этих активизаторов.

По теории твердения композиционных вяжущих наиболее эффективными активизаторами отверждения горных пород в щелочной среде по своей природе являются нейтральные и основные гранулированные металлургические шлаки. Однако, роль шлака, как основного связующего матричного вещества, которую он играет в чистых шлакощелочных вяжущих, кардинально меняется в композиционных минерально-шлаковых вяжущих нового поколения, особенно в малошлаковых и малощелочных.

Широкий диапазон полиморфных модификаций горных пород, их химико-минералогический состав создают перспективу для научного поиска безобжиговых вяжущих веществ из тонкодисперсных пород путем их модифицирования шлаками и щелочными активизаторами. Стратегия создания композиционных вяжущих с использованием горных пород должна развиваться от минерально– шлаковых к геотшлаковым, а далее– к бесшлаковым геосинтетическим вяжущим.

Из широкого спектра горных пород, запасы которых имеются на территории Кыргызской Республики повсеместно распространены базальты. Выделено более 240 месторождений и проявлений базальтовых пород.

В табл. 1 приводится химический состав некоторых месторождений базальтовой породы.

Особенностью базальтовых пород является относительно низкая температура плавления и сравнительно невысокая вязкость расплава, который содержит значительное количество активных силикат ионов, что обеспечивает образование трехкальциевого силиката при непосредственном взаимодействии оксида кальция и кремнезема в расплаве. В связи с этим базальтовые породы представляют практическое значение в производстве портландцемента.

Таблица 1

Химический состав некоторых месторождений базальтовых пород, расположенных на территории Кыргызской Республики

Месторождение	Содержание оксидов, % по массе							
	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Сулу– Терек	43,85	1,80	10,83	1,50	12,47	12,78	4,51	0,89
Желарык	48,87	1,76	11,75	3,83	13,25	10,12	5,52	0,36
Кашкасуу	49,19	1,99	5,55	4,66	15,32	7,49	4,77	0,88

Однако, разработанные составы сырьевых базальтосодержащих шихт для получения портландцемента, предложенные в работах [1], не получили практического применения.

Поэтому в данной работе предлагается получение геосинтетических композиционных материалов на основе кальцитосодержащих базальтовых пород.

Для исследования выбрана базальтовая порода месторождения Сулу-Терек, исходя из практической возможности промышленного использования (близости залегания к поверхности, наличия достаточного запаса карьера, подъездных путей, транспортных магистралей и т.д.)

Из химического состава (табл. 1) месторождений базальтовых пород видно высокое содержание CaO. Среди этих базальтов имеются камни с содержанием прожилков кальцита, либо «миндалевидный базальт», характеризующийся вкраплениями кальцита по толще всей породы.

Дифрактограмма породы (рис. 1) характеризуется содержанием интенсивного пика $d=3,19 \text{ \AA}$, характерной плагиоклазам, которые представляют собой непрерывные твердые растворы в системе $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8\text{--CaSi}_2\text{AlO}_8$, присутствуют минералы группы пироксена ($d=3,01 \text{ \AA}$), которые могут содержать в виде твердых растворов значительное количество оксидов железа. На дифрактограмме породы обнаруживается содержание фаялита (Fe_2SiO_4) $d=2,04 \text{ \AA}$ кальцита $d=3,02; 1,87 \text{ \AA}$.

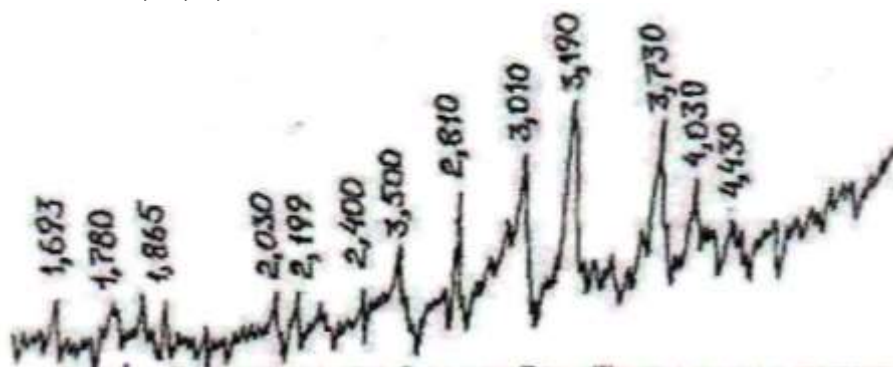


Рис. 1. Рентгенограмма базальта Сулу– Терекского месторождения

Стекловидная фаза (альбитовое стекло) является наиболее вероятным состоянием альбита, с характерными линиями $d = 3,21; 2,55; 1,82 \text{ \AA}$.

Более полную информацию о свойствах базальта подтверждает высокотемпературная термографическая кривая (рис. 2).

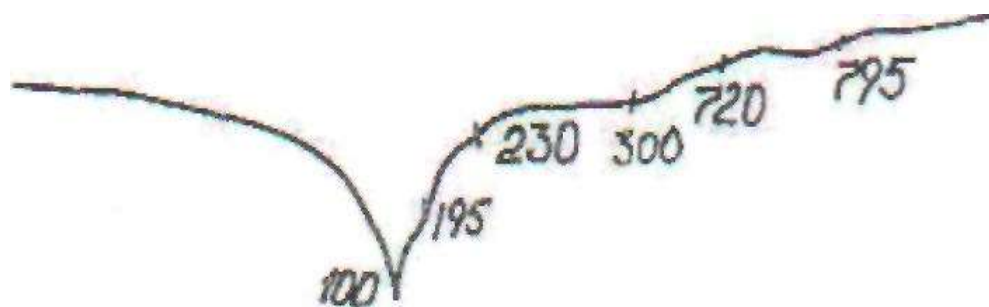


Рис. 2. Дифференциально– термический анализ базальта Сулу–Терекского месторождения

На кривой нагревания имеется ряд эндотермических эффектов при температурах 100, 195, 230 и 300 °С, которые связаны с удалением связанной воды из вулканического стекла. Эндотермический эффект при 720, 795 °С соответствует разложению карбонатов кальция и магния.

Миндалевидный базальт использован для проведения исследований по получению малощелочных геосинтетических композиционных материалов, который был предварительно подвержен дроблению в лабораторной щековой дробилке для получения кусков размером 5– 10 мм.

Полученный базальтовый щебень обжигался при температуре 800– 850 °С, с выдержкой 1 час при температуре 850 °С.

В процессе термообработки базальтовой породы при 100– 300 °С происходит удаление связанной воды из вулканического стекла; растрескивание конгломератов и зерен пород в результате теплового расширения и парообразования, разложение органических примесей. При температуре 800 °С полностью завершается процесс декарбонизации кальцита, содержащегося в породе.

При температуре 825 °С протекает модификационный переход $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, что обуславливает красно– коричневую окраску продукта обжига.

Измельчение термоактивированной базальтовой породы до тонкости помола, соответствующей полному прохождению через сито 008, протекает в течении 1 часа.

Полученный продукт состоит из термоактивированной базальтовой составляющей со смесью свободных оксидов кальция и железа, содержание которых зависит от химико– минералогического состава породы.

Для щелочной активации смеси использовали NaOH в количестве от 3 до 10 % (ГОСТ 4328– 77).

Из тонкоизмельченной термоактивированной базальтовой породы, содержащей свободный оксид кальция, на основе водного раствора NaOH (от 3 до 10 %) были изготовлены образцы размером $l = 2,5 \text{ см}$, $h = 2,5 \text{ см}$ при влажности 8– 10 % и при различном давлении прессования (10– 50 МПа).

Образцы твердели в воздушных условиях в течении 28 суток, а часть пропаривалась при температуре 80– 85 °С по режиму 2– 6– 2.

Физико-механические характеристики затвердевших образцов изменялись: плотность в пределах 2,02– 2,27 г/см³, прочность на сжатие 5,3– 18,3 МПа.

При малом содержании NaOH (3 %) образцы характеризовались прочностью: при низком давлении прессования (25 МПа) – 18,3 МПа, при давлении (50 МПа) – 17,9 МПа.

Причем, на затвердевших образцах, в которых повышенное содержание щелочного компонента (6– 10 %), имеется белый налет избытка щелочи, выход которого продолжается в течении длительного периода.

Образцы из тех же составов после пропаривания характеризовались прочностью 10,6 и 11,0 МПа, т.е. 60– 70 % от прочности образцов нормального твердения.

Испытание образцов в более длительные сроки твердения (3 мес.) показал равномерный рост прочности без сброса. Прирост прочности к образцам 28 дневного твердения составляет 20– 22 % (21,6 МПа).

Набор прочности у образцов, твердевших в воздушных условиях, наблюдается с поверхности. Образцы покрывались твердой пленкой с поверхности, т.к. содержащийся в составе смеси свободный СаО гидратируется с образованием гидроксида кальция Са(ОН)₂, который связывается с активными частицами породы, а несвязанная часть в дальнейшем подвергается карбонизации с поверхности.

Одновременно набор прочности происходит и за счет воздействия щелочного компонента на стеклофазу породы, которая является инициатором конденсации матричных частиц горной породы.

Таким образом:

- термоактивация кальцитосодержащего базальта при температуре 800– 850 °С способствует завершению процесса декарбонизации кальцита, растрескиванию конгломерата и зерен кристаллов, а последующее тонкое измельчение протекает в короткие сроки с небольшими энергозатратами и обуславливает механическую активацию частиц;
- модификационный переход в смеси Fe(ОН)₃ → α – Fe₂O₃ обуславливает придание насыщенного коричневого цвета с фиолетовым отливом;
- из термоактивированного миндалевидного базальта путем щелочной активации получены композиционные геосинтетические материалы, соответствующие по прочности М 200.

Литература:

1. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон: Материалы научного семинара по проекту #KR– 548. Бишкек, Илим, 2007. – 140 с.