

Д. т. н. Л. Я. Крамар, к. т. н. Т. Н. Черных (✉), к. т. н. А. А. Орлов

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск, Россия

УДК 549.61:666.046.4]:666.942

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА ПИРОФИЛЛИТОВ ЧИСТОГОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАК ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Рассмотрены химический и минеральный составы пиррофиллитов Чистогоровского месторождения, показано значительное присутствие в породе примесей кварца. Описаны процессы, происходящие в породе при обжиге, рассмотрена возможность получения аморфизированных продуктов обжига с пуццолановой активностью. Показано, что исследуемые породы непригодны для получения эффективных активных минеральных добавок к портландцементу.

Ключевые слова: пиррофиллит Чистогоровского месторождения, кварцево-пиррофиллитовый сланец, пуццолановая добавка, метапиррофиллит.

ВВЕДЕНИЕ

В Уральском регионе среди серицит-кварцовой метасоматической формации распространены зоны пиррофиллитсодержащих метасоматитов. Наиболее известным месторождением пиррофиллита на Южном Урале является Чистогоровское, которое было открыто в окрестностях г. Миасса еще в 1830 г. Р. Ф. Германом. Его активное исследование с целью применения в промышленности началось в 20-е годы XX века. Чистогоровское месторождение сначала эксплуатировали как тальковое, и только в 1929 г. С. М. Курбатовым было установлено, что оно является кварцево-пиррофиллитовым с включениями серицита или хлорита [1].

Пиррофиллит — водный алюмосиликат слоистого строения ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [2], при этом в отложениях пиррофиллитовой породы могут присутствовать в незначительных количествах MgO , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O и другие оксиды. Пиррофиллитовое сырье Чистогоровского месторождения может содержать 60 % и более пиррофиллита, до 40 % кварца и незначительное количество второстепенных минералов, таких как серицит (мусковит) $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; возможно присутствие каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и хлорита $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ [3].

Обжиг кварцево-пиррофиллитовых сланцев приводит к образованию в них при 1200–1300 °С муллита и кристобалита, типичных минералов всех алюмосиликатов. Огнеупорность обожженного пиррофиллита достигает 1670 °С [4, 5]. Еще

в 50–60-е годы XX века было доказано, что пиррофиллит может быть использован не только для производства огнеупоров, но и для получения разных видов керамики, фарфора, а также может применяться в виде заполнителей и наполнителей в производстве бумаги и других композитов вместо талька [5, 6–11]. Несмотря на значительные залежи пиррофиллита в месторождениях Куль-Юрт-Тау (Башкортостан) и особенно в Чистогоровском на Южном Урале, до настоящего времени их разработка практически не ведется, а необходимые для огнеупорной промышленности пиррофиллитовые кирпич и керамику импортируют из Китая.

В последние годы в строительной промышленности активное развитие получило использование добавки — ускорителя гидратации портландцементов — метакаолина. В связи с близким химическим составом исходных пород (каолинита и пиррофиллита) возникает вопрос о возможности применения пиррофиллитового сырья для получения «метапиррофиллита» для использования его в качестве пуццолановой добавки-ускорителя для портландцемента. Однако известно, что пиррофиллит по сравнению с каолинитом содержит объемный кремнеземистый радикал и дополнительно кварц. В отличие от каолинита в нем только при 1200 °С происходит образование муллита с выделением лишнего SiO_2 в виде кристобалита. По всей вероятности, если при обжиге пиррофиллита и образуется аморфизированный материал, то это может произойти только при 1100–1200 °С, т. е. до образования муллита. Из этого следует, что получение из пиррофиллита аморфизированной активной добавки (метафазы) если и возможно, то для этого потребуется больший расход энергии. К тому



Т. Н. Черных
E-mail: chernyh_tn@mail.ru

же метапирофиллит будет содержать около 40 % кристаллического неактивного кремнезема — кристобалита. И, следовательно, пуццолановая активность такого материала будет значительно ниже по сравнению с метакаолином, а стоимость затрат на его получение выше.

Цель настоящего исследования — изучение особенностей химического и фазового составов Чистогоровского пирофиллита и оценка возможности его использования для получения активной минеральной добавки — ускорителя твердения портландцементов.

Работа проводилась при поддержке ООО «Уралцемент» (г. Челябинск).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований использовали пирофиллиты Чистогоровского месторождения, отобранные в районе г. Миасса; цемент производства ЗАО «Невьянский цементник» марки ЦЕМ I 42,5 с нормальной плотностью 24 %; кварцевый песок Белоносковского месторождения по ГОСТ 8736. Для проведения исследований использовали химический анализ с привлечением метода индуктивно-связанной плазмы и гравиметрии; дериватографический анализ (ДТА) с использованием дериватографа системы «Luxx STA 409» фирмы «Netzsch», подъем температуры со скоростью 10 °С/мин до 1500 °С; рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М, модернизированном приставкой PDWin.

Обжиг пирофиллита для получения активной добавки — ускорителя гидратации и твердения цемента проводили до 600, 700, 800 и 1150 °С, далее пробы мололи в вибромельнице до прохода через сито № 008 и оценивали их эффективность. Для выявления активности полученного материала по отношению к портландцементу согласно ГОСТ 310 готовили цементно-песчаные

балочки размерами 40×40×160 мм с соотношением Ц : П = 1 : 3 при В/Ц = 0,4, обожженный и размолотый пирофиллит вводили в количестве 5 % сверх массы цемента. Все образцы твердели до 3 сут при температуре (20±5) °С, относительной влажности (95±5) %. Испытание затвердевших образцов на предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$ проводили через 1 и 3 сут. Химический состав кварцево-пирофиллитовой породы Чистогоровского месторождения, мас. %: Al₂O₃ 25,0–25,6, CaO 0,1–0,2, Fe₂O₃ следы–0,02, MgO следы–0,02, TiO₂ 0,3–0,8, SiO₂ 70,0–70,5, $\Delta m_{прк}$ 4,4–4,6.

Для уточнения минерального состава кварцево-пирофиллитовых сланцев Чистогоровского месторождения было проведено дериватографическое исследование нескольких проб. Характерная дериватограмма показана на рис. 1. Из дериватограммы видно, что в пробах присутствует пирофиллит, разлагающийся при температурах от 600 до 800 °С. Возможно присутствие примеси серицита (мусковита), на что указывают потери при 780–950 °С, и β -кварца, переходящего при 570 °С в α -кварц. Расчеты примерного содержания пирофиллита и серицита проводили, используя стехиометрические уравнения разложения этих минералов. Установлено, что содержание пирофиллита Al₂O₃·4SiO₂·H₂O в пробах Чистогоровского месторождения составляет 80–87 %, а содержание серицитовой составляющей K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O 5,3–6,6 %. Следовательно, кварцево-пирофиллитовые сланцы Чистогоровского месторождения в основном включают 80–87 % пирофиллита, 5,3–6,6 % серицита (мусковита) и до 8–13 % кварца.

Присутствие кварца подтверждается экзотермическими эффектами при 560–570 °С — переход, связанный с полиморфным превращением β -SiO₂ в α -SiO₂, и далее при 870 °С переход в

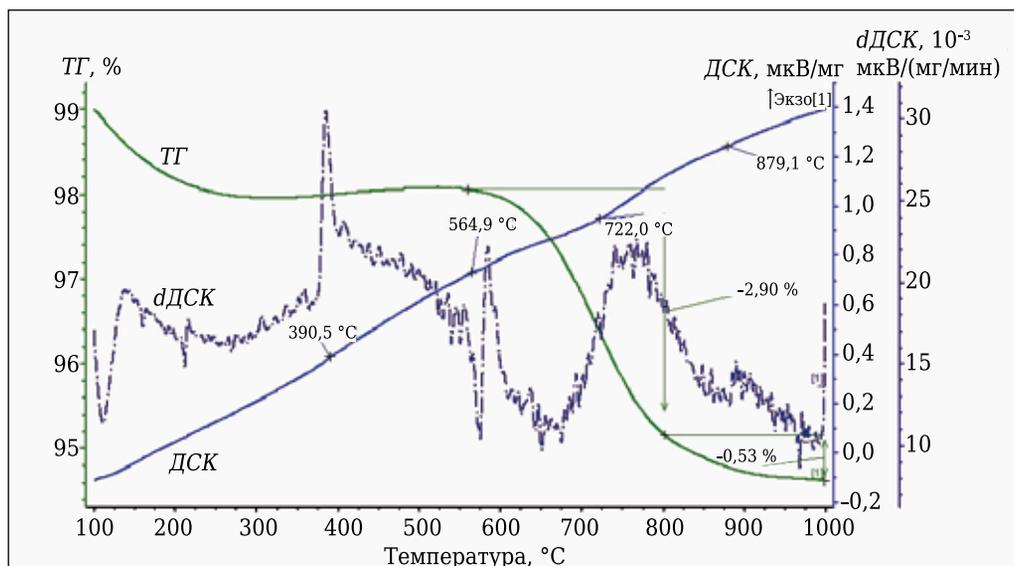
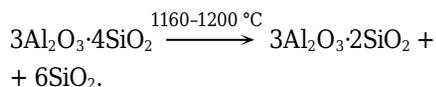


Рис. 1. Дериватограмма пирофиллитовой породы

α-тридимит. Переход в α-тридимит протекает довольно медленно и должен совпадать с процессом разложения пирофиллита. При повышении температуры обжига до 1200 °С в породе образуются муллит и дополнительно α-тридимит согласно уравнению



При формировании муллита в обжигаемом материале выделяется дополнительно до 17 % кремнезема (по отношению к обезвоженному продукту). При пересчете на исходное количество пробы пирофиллита в породе (80–87 %) при образовании муллита выделится дополнительно 13–14 % кварца в виде α-тридимита. Следовательно, общее количество свободного кремнезема в обожженной пробе в виде α-SiO₂ и α-тридимита может достигать 25–30 % для высококачественных проб и еще больше для загрязненных. По данным многих исследователей муллит, в том числе совместно с α-SiO₂ и α-тридимитом, может обеспечить изделиям огнеупорность 1650 °С и выше. По данным дериватографии (см. рис. 1), химически связанная вода практически полностью теряется при 800 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы, происходящие при обжиге пирофиллитовой породы, исследовали с помощью РФА. Из рентгенограмм (рис. 2), полученных при разных температурах обжига, следует, что образцы всегда содержат довольно много кристаллической фазы. Вначале в пробах присутствуют пирофиллит и кварц, а при высоких температурах муллит, α-SiO₂ и α-тридимит. Так, рентгенограммы исходных пород (см. рис. 2, а) подтверждают присутствие пирофиллита с *d/n* 9,14, 4,57, 3,36, 3,04, 2,40, 1,83 и 1,38 Å; отражения β-кварца с *d/n* 4,25, 3,34, 2,45, 2,29, 2,23, 1,81, 1,66, 1,53 и 1,38 Å и серицита (мусковита) K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O с *d/n* 10, 5,02, 4,48, 4,46, 3,35, 2,59, 2,56 и 2,01 Å. Обжиг проб до 700 °С (см. рис. 2, б) и особенно до 800 °С (см. рис. 2, в) приводит к значительному

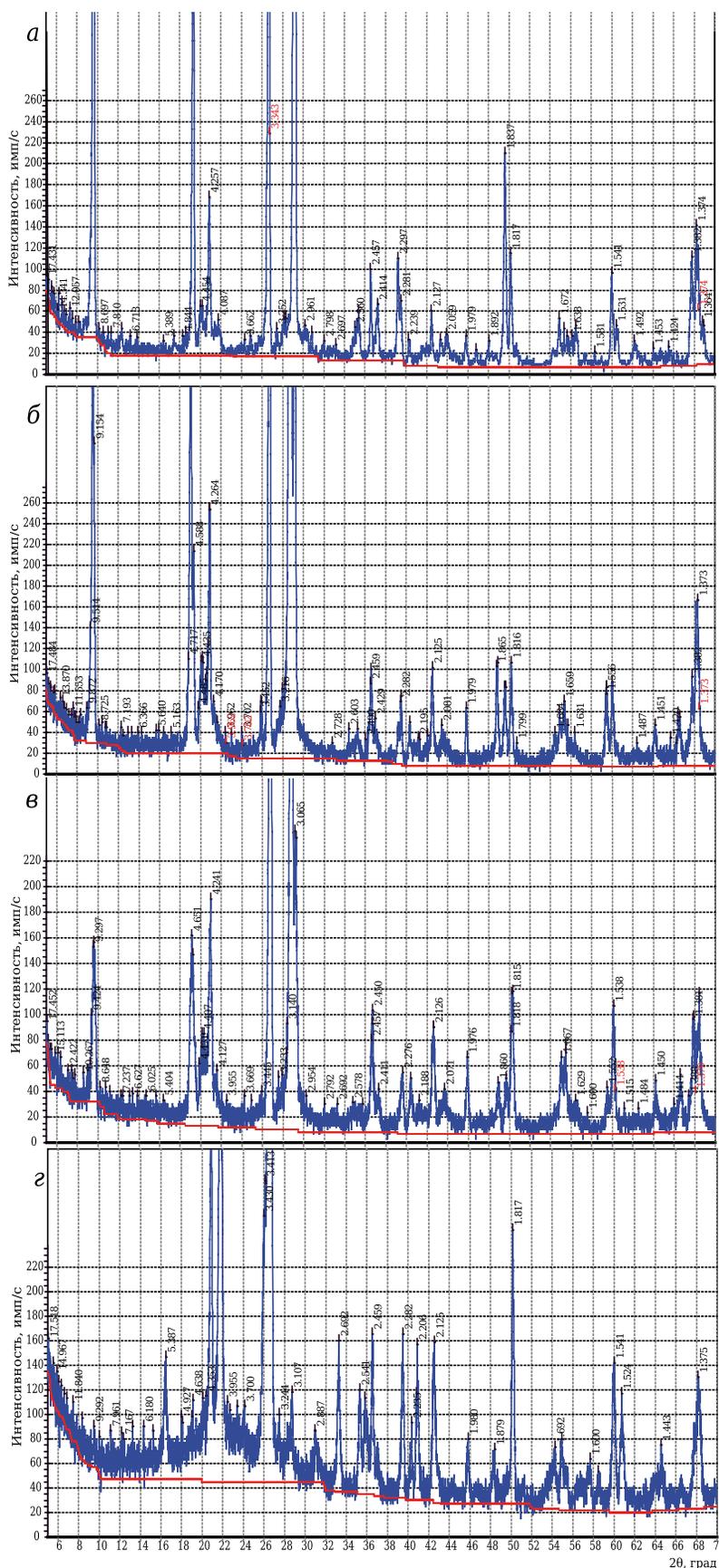


Рис. 2. Рентгенограммы кварцево-пирофиллитового сланца Чистогоровского месторождения исходного (а) и после обжига при 700 (б), 800 (в) и 1150 °С (г)

Результаты влияния обожженного при разных температурах пиррофиллита на формирование прочности цементно-песчаного раствора

Температура обжига пиррофиллита, °С	$\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$, МПа, цементно-песчаного раствора после твердения	
	1 сут	3 сут
600	8,1 / 1,2	30,0 / 2,8
700	8,3 / 1,15	29,6 / 2,8
800	8,0 / 1,2	29,8 / 3,0
1150	8,0 / 1,6	34,0 / 3,4
Без добавок	12,3 / 1,7	34,8 / 3,4

снижению интенсивности отражений пиррофиллита $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, а кварц появляется в двух кристаллических модификациях: $\beta-SiO_2$ с d/n 4,25, 3,34, 2,45, 2,29, 2,23, 1,81, 1,66, 1,53 и 1,38 Å и $\alpha-SiO_2$ с d/n 4,43, 3,42, 2,55, 2,30, 2,22, 2,05, 1,85, 1,71, 1,57, 1,42 и 1,39 Å. Следовательно, большая часть материала находится в закристаллизованном состоянии, а соответственно, и в неактивном по отношению к портландцементу.

При 1150 °С (см. рис. 2, з), т. е. перед образованием муллита, в пробе могла присутствовать в некотором количестве аморфная фаза, поэтому была проведена проверка активности этого материала по отношению к цементу, что не привело к увеличению прочности цементно-песчаных образцов. Обжиг пиррофиллитовой породы до 1500 °С способствует формированию в пробе следующих кристаллических фаз: муллита с d/n 5,39, 3,43, 3,39, 2,69, 2,54, 2,69, 2,54, 2,21, 2,12 и 1,52 Å, $\alpha-SiO_2$ с d/n 4,43, 3,42, 2,55, 2,30, 2,22, 2,05, 1,85, 1,71, 1,57, 1,42 и 1,39 Å и α -тридимита с d/n 4,35, 4,12, 3,70, 3,23, 2,88, 2,45, 2,28, 1,95, 1,69, 1,52 и 1,39 Å. При этом отмечено формирование гало в области двойных углов 16–30°, что указывает на

некоторую аморфизацию формирующихся кристаллических фаз.

Для выявления возможности активирования процессов твердения цемента продуктами обжига пиррофиллита материал после обжига (600, 700, 800 и 1150 °С) в тонкоизмельченном виде использовали в качестве добавки в цемент. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице. Из полученных данных следует, что обжиг пиррофиллита до температур 600–1150 °С не приводит к формированию высокоактивного минерального вещества, пригодного для активизации гидратации и твердения цемента. Напротив, введение такой добавки несколько снижает прочность в связи с введением в цементно-песчаный раствор инертного порошка с высокой удельной поверхностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при обжиге до 800 °С пиррофиллит в пробе теряет всю воду. Образующийся продукт как при этой температуре, так и при 1150 °С не проявляет каких-либо значительных активирующих гидратацию цемента свойств. Пиррофиллит не может использоваться для получения метапиррофиллита (имеющего высокую активность по отношению к СаО), поскольку при 1150–1200 °С из обезвоженного пиррофиллита одновременно образуются муллит и кристобалит до 1500 °С, находящиеся в кристаллическом состоянии, и поэтому не активизирующие гидратацию цемента. Таким образом, получить из исследованных пород метапиррофиллит, т. е. аморфизированную и активную пуццолану, практически невозможно.

Библиографический список

1. Курбатов, С. М. Пиррофиллит из Чистогоровского месторождения на Южном Урале / С. М. Курбатов // Докл. АН СССР. — 1931. — № 5. — С. 131–134.
2. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ : уч. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. — М. : Высшая школа, 1981. — 335 с.
3. Годлевский, М. Н. Новое месторождение пиррофиллита на Урале / М. Н. Годлевский // Петрография и минералогия. — 1933. — Сб. 2. — С. 30–39.
4. Таубин, Г. Б. Пиррофиллит как огнеупорный материал / Г. Б. Таубин, Б. Е. Пиндрик // Огнеупоры. — 1936. — № 11. — С. 708–713.
5. Огарков, А. Ф. Чистогоровский пиррофиллит как огнеупорное сырье / А. Ф. Огарков // Труды УПИ. — Свердловск : УПИ, 1962. — Т. 117. — С. 22–29.
6. Травянский, С. Б. Применение пиррофиллита в огнеупорных набивных массах / С. Б. Травянский, В. Д. Ткаченко, Е. П. Гармаш, Б. К. Лунин // Огнеупоры. — 1980. — № 9. — С. 53–55.

7. Зайков, В. В. Пиррофиллитовое сырье палеовулканических областей / В. В. Зайков, В. В. Кораблев, В. Н. Удачин. — М. : Наука, 1989. — 228 с.
8. Федосеев, А. Д. Пиррофиллит Чистогоровского месторождения как сырье для огнеупоров и фарфора / А. Д. Федосеев, Л. К. Уваров // Минеральное сырье. — 1936. — № 12. — С. 35–46.
9. Омнин, Л. В. О применении пиррофиллита в фарфоре и фаянсе / Л. В. Омнин, В. П. Попова // Стекло и керамика. — 1933. — № 2. — С. 20–23.
10. Владимиров, Л. П. Пиррофиллит как защитный материал / Л. П. Владимиров, Р. С. Копикова, Л. П. Комарова // Стекло и керамика. — 1966. — № 2. — С. 8–10.
11. Афанасьев, Ю. В. Пиррофиллитовые огнеупоры для сталеразливочных ковшей / Ю. В. Афанасьев, В. П. Беляев, Ю. А. Полонский // Огнеупоры. — 1970. — № 10. — С. 6–10. ■

Получено 18.08.16

© Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, А. А. Орлов, 2016 г.