

УДК 691.2:553.5 (574)

МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ КАЗАХСТАНА КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ БАЗАЛЬТОВОЙ ВАТЫ И ВОЛОКОН

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

Рассмотрены геологические условия источников сырья для производства минеральной ваты и волокон из базальтов на территории ряда районов Казахстана. Приведена прогнозная оценка запасов и перспектив объектов для производства минеральной ваты.

Ключевые слова: минеральная вата и волокна; базальт; диабаз; габбро; амфиболит; геолого-петрологические характеристики; химический; термический; рентгенодифрактометрический и микрозондовый анализ.

MINERAL RAW MATERIALS OF KAZAKHSTAN AS A BASIS FOR ESTABLISHMENT OF PRODUCTION MINERAL BASALT WOOL AND FIBERS

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

The geological conditions of raw materials sources for the mineral wool and basaltic fibers production on the territory of a number of Kazakhstan regions were considered. The forecast estimation of reserves and the prospects of facilities for mineral wool production is shown.

Keywords: mineral wool and fibers; basalt; diabas; gabbro; amphibolite; geologic petrological characterization; chemical; thermal; X-ray diffraction and microprobe analysis.

В Казахстане имеются все необходимые условия для развития производства каменного литья в промышленных масштабах. Это касается в первую очередь производства теплоизоляционных материалов – минеральной ваты, базальтового волокна и др. Для организации производства базальтовой ваты и волокна используются магматические основные породы, такие как базальты, диабазы, габбро, порфириды. В качестве возможных объектов вполне пригодны месторождения, предназначенные для добычи блочного и облицовочного материала, либо обычного щебня. Следует отметить, что требования к строительному сырью отличаются от требований к породам для производства минеральной ваты. Такое отношение существенно снижает качество продукции каменного литья, что приводит к затратам электроэнергии на плавление шихты. Всего этого можно избежать, если проводить соответствующее геологическое и минералого-петрографическое изучение намеченных к эксплуатации объектов магматических пород при оценке качества сырья для получения соответствующей продукции. Геологическое изучение объектов минерально-ватного сырья должно выявить степень их однородности, поскольку состав магматических пород в некоторых случаях меняется по разрезу одного и того же магматическо-

го тела. Для предварительной оценки пригодности магматических пород для производства минеральной ваты используются аналитические минералого-петрографические методы.

Примерами сырьевых источников для производства базальтовых волокон в Северном и Центральном Казахстане могут являться [1]:

1. Щорсовское месторождение (Северный Казахстан) строительного камня представлено туфопесчаниками и порфиридами ордовика. Месторождение исследовано в 1955 г., ориентировочные запасы 3–5 млн м³. Сырье может быть использовано для производства минеральной ваты.

2. Донское месторождение (Северный Казахстан). Представлено порфиридами ордовика. Разведка месторождения не проводилась.

3. Невское месторождение сложено порфиридами и туфопесчаниками (Северный Казахстан). Благодаря наличию трещин при разработке ломаются на куски стандартного размера. Месторождение не исследовано.

4. Участки в андезибазальтах в Спасской зоне (Центральный Казахстан) сложены базальтами, андезибазальтами, с прослоями туффитов.

Для производства базальтовых волокон с заданными характеристиками по прочности, хими-

ческой и термической стойкости, определенными электроизолирующими свойствами, следует использовать базальтовые породы с требуемыми характеристиками по химическому составу и выборочными свойствам [2–4].

Следует отметить, что действующих стандартов или технических условий на сырье, применяемое для каменного литья, не существует. В качестве предварительного критерия оценки пригодности магматических пород для литья может служить их химический и петрографический состав, а также структура породы. Лучшими литейными свойствами обладают породы, имеющие следующий химический состав (%): SiO_2 43,5–49,0; Al_2O_3 11,0–20,0; CaO 9,0–16,0; MgO 5,0–11,0; FeO 5,0–13,0; Fe_2O_3 2,0–7,0; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 1,2–5,5. При содержании в породе SiO_2 менее 40 % полученный из них расплав имеет пониженную вязкость, что приводит к образованию стекловатых структур, способствующих растрескиванию изделий при охлаждении. Повышенное содержание в породе SiO_2 и Al_2O_3 делает расплав вязким и в силу этого плохо заполняющим формы.

Методами термического (ТА), рентгенофазового (РФА) и микронзондового анализа был определен минеральный состав и термическое поведение природных образований, из которого можно получить качественно новые теплоизоляционные и звукопоглощающие строительные материалы. РФА позволил выявить минеральный состав образцов из кристаллической части исследуемых образований. Результаты этих определений контролировались ТА не только на предмет диагностики кристаллических структур, но и для выявления аморфной составляющей изучаемых объектов. ТА выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdely фирмы «МОН» (Будапешт). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описывается кривыми: Т (температурной), ДТА (дифференциальной термоаналитической), ТГ (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической – производная от ТГ-функции). Изучение термического поведения данных систем позволило выявить физико-химические критерии путей развития высокотемпературных фаз и провести оценку относительной значимости тех или иных термомеханических свойств первичных структур и вновь образованных соединений для прогнозирования поведения их за пределами 1300 °С.

По габбро-амфиболитам в пробе № К-13-15, отобранной на участке Жанаталап было установлено, что при нагревании от 20 до 1000 °С порода ведет себя как термически инертное вещество, не

оставляющее в данном диапазоне температур явно выраженных термических эффектов. Исключение составляет тремолит (конечный член ряда амфиболов), в конструкции структуры которого имеются термически неустойчивые связи, образованные двумя гидроксильными группами. Однако весовая доля рассматриваемых гидратов в химическом составе тремолита настолько мала, что даже весьма чувствительные термогравиметрические кривые ТГ и DTG не могут должным образом отреагировать на факт выброса группы ОН из структуры. Это обстоятельство является существенным дополнением к ряду критериев, которые относят габбро-амфиболиты к термически инертным веществам.

Во всем испытываемом диапазоне температур изучаемая порода теряет свой вес всего лишь на 2,7 %. Потеря массы вызвана выбросом в атмосферу 1,2 % воды, 1,35 % диоксида углерода и обусловлена сублимацией тонкодисперсной части продукта обжига (0,15 %). Дегидратация пробы протекает в интервалах 60–200, 200–470 и 470–570 °С. Она связана с разложением глинистого вещества (4 %). Удаление CO_2 из системы осуществляется в промежутках 570–670 и 670–860 °С, в этом диапазоне температур разлагается остальная часть термически активной примеси – доломит (1,5 %) и кальцит (1,4 %). Выходы в атмосферу H_2O , ОН и CO_2 сопровождаются весьма малыми потерями энергии, которые в ряде случаев компенсируются тепловыми выбросами при экзотермических превращениях глинистой части примесей в муллит и кристаболит. Термическое поведение в диапазоне 20–1000 °С, свидетельствует об отсутствии значимых энергетических затрат, связанных с преобразованиями компонентов системы. Вся энергия нагрева направлена на плавление исследуемого субстрата, которое осуществляется за пределами 1000 °С.

Другим энергосберегающим фактором габбро-амфиболита в условиях подъема температуры до 460 °С, является монотонное снижение его теплоемкости. Об этом свидетельствует неизменный рост ординаты бегущей точки ДТА-кривой. Далее, в пределах 460–700 °С траектория данной кривой принимает пологий вид за счет действия на нее потока противоположно направленной теплоты, исходящего от двух эндотермических реакций, протекающих в глинистых примесях образца. Завершается процесс убылью энтальпии в области 870 °С. После этого, утраченная теплоемкость системы восстанавливается сначала (при 870 °С) до уровня в 0,33 части прежней величины, затем (при 1000 °С) – достигает значения 0,35 соответствующих единиц. Изменения этих параметров в указанных окрестностях температур сопровождается уменьшением ординаты ДТА-кривой.

В итоге, в пределах испытываемых температур теплосодержание габбро-амфиболита снижается до 0,65 частей начального уровня. Качественно другие свойства нагреваемого образца отмечают кривые TG и DTG, кривизна которых в каждый момент времени косвенно подчинены монотонно меняющейся температуре, и напрямую связаны с меняющейся массой испытываемой навески. Так в пределах 60–200 °С из системы выносятся поровая вода (0,4 %), а в промежутке 200–570 °С удаляется гидроксильная вода, сначала в количестве 0,35 затем – 0,45%. Потеря гидроксидов вызвана обезвоживанием тремолита и слюды (мусковита). Дальнейшую потерю веса (Δm_4 и Δm_5) образцу обезвешивают карбонаты кальция и магния. В пределах температур 670 °С в атмосферу выбрасывается сначала 0,45, затем – 0,90 % летучего вещества.

Базальты сагской свиты (проба К-14-15) в исследуемом диапазоне температур оставляют на кривых дериватограммы преимущественно эндотермического проявления, которые связаны с обезвоживанием системы. Одна из них, в интервале 460–800 °С наиболее интенсивная, протекает в три этапа. При этом процесс, сопровождающий выброс тепла из системы, образует на ДТА-линии глубокий суммарный пик, который в промежутке 700–800 °С меняет свое направление на обратное (экзотермический эффект). Такая морфология кривой характерна для термической деструкции минерала хризотил-асбеста. РФА данной пробы указывает на присутствие в ней до 91 % лизардита. Процесс диссоциации указанного образования в пределах названных температур протекает непрерывно, но с явно выраженными (на TG- и DTG-линиях) ступенями потерей веса. Сумма этих выбросов из системы составляет 11,1 % (ОН), что в пересчете стехиометрии лизардита, соответствует содержанию в пробе 45,1 % данного минерала.

Наряду с высокотемпературными потерями веса TG-кривые прокаливаемого образца фиксируют удаление из системы слабо связанных гидратов (H_2O –0,6 % и OH –0,55 %). Потеря обусловлена диссоциацией плохо окристаллизованных структур глинистых минералов. Количество такой примеси в пробе не превышает 5 %. В результате малого содержания и несовершенства их кристаллического строения РФА среди прочих пиков не отметил здесь рефлексы указанных глин.

Комплекс породообразующих минералов в пробах К-14-15-1 и 2 может быть использован при изготовлении пористых, чешуйчатых или волоконных теплоизоляционных изделий. В качестве главных компонентов сырья могут быть использованы тремолит и аморфные оксиды кремния. Второстепенные минеральные составляющие породы

(лизардит), при температуре плавления шихты способны понижать вязкость расплавленного андезит-базальта. Эти породы при динамическом нагреве в воздушной среде претерпевают ряд изменений, связанных с диссоциациями его водосодержащих компонентов. Порошковая проба в пределах в 20–1000 °С поэтапно теряет воду в той температурно-весовой зависимости, в которой прослеживается траектория TG-кривой. Особенности термического поведения породы в наблюдаемом сочетании масс вмещающих минералов, во многом предопределены процессами обезвоживания ее компонентов. Реакции дегидратации системы в той или иной форме (по средствам кривизны ДТА-, DTG- и TG-линии) характеризуют структурное состояние объекта, отдавшего воду, и отражают конструктивные качества и особенности кристаллических решеток минеральных включений. Степень совершенства этих решеток варьируется в широких пределах. Так, РФА фиксирует в образце четко выраженные рефлексы хорошо окристаллизованных структур кварца, клинохлора, мусковита, альбита и оленита. Однако указанным методом не прослежено наличие в нем фрагментов слабо развитой структуры каолинита. И напротив, ТА в силу многокомпонентности системы, трудно диагностировать перечисленные выше минералы, кроме каолинита. На фоне тепловых помех, вызванных мусковитом, хлоритом и оленитом, ТА зафиксировал на своих кривых типичные для каолинита два эффекта – эндотермическое проявление (405–575 °С) и выраженный экзотермический пик в интервале 745–815 °С. Эндотермическая реакция вызвана выходом в атмосферу конституционной воды, а выброс из системы тепла обусловлен разрушением кристаллического каркаса каолинита и образованием новых фаз – муллита и кристаллита. Согласно стехиометрической формулы каолинита, на долю выброшенной воды (2,6 %) в промежутке 405–575 °С приходится 9,9 % указанного минерала в пробе.

Наряду с явно выраженными реакциями деструкции каолинита дифференциальные кривые ДТА и DTG отметили эффекты, вызванные разложением гетита (4 %), гидрослюды (мусковита) (13 %), хлорита (15,4 %), и, предположительно, оленита. Кварц (40 %) определился при охлаждении, поскольку при нагревании его эндотермическое полиморфное превращение в области 500 °С протекало в условиях больших помех, обусловленных дегидратацией каолинита в тех же окрестностях температур. И, наконец, содержание альбита (10 %) и прочих термически инертных включений (10 %) выявлялись по остаточному принципу – с помощью контроля РФА.

Все диагностированные компоненты породы после термического обезвоживания частично спе-

каются, образуя в области 1000 °С плотно сбитую массу темно-бордового цвета, полное спекание происходит при прокаливании более размолотого (до фр.<0.01 mm) образца или при температурах, превышающих 1000 °С. Таким образом, обнаруженный в составе андезибазальтов хлорит, мусковит и каолинит в ассоциации с безводными кремниевыми минералами, образуют вещество, пригодное для производства теплоизоляционных строительных материалов.

Базальтовые волокна (БВ) обладают высокой природной исходной прочностью, стойкостью к воздействию агрессивных сред, долговечностью, электроизоляционными свойствами, производятся из природного экологически чистого сырья. Поэтому БВ имеют необычайно высокую перспективу применения в промышленности, строительстве, энергетике. Технологии производства БВ и особенно, непрерывных волокон, достаточно новы, имеют ряд новых принципиальных особенностей, связанных с исходным сырьем (базальтами). Для каждого типа базальта необходимы свои особые технологические режимы и параметры производства волокон. Среди всего многообразия технологических режимов следует выделить следующие главные технологические процессы [2–4]: 1) плавление базальтов, переход базальтов при плавлении из кристаллического состояния в аморфное; 2) гомогенизация расплава по химическому составу и степени аморфности; 3) подготовка расплава к выработке его однородности и необходимых параметров по вязкости и выработочным характеристикам; 4) выработка расплава через фильерный питатель; 5) вытяжка непрерывных волокон.

Процессы плавления, гомогенизации и подготовки расплава проходят при высоких температурах 1400–1600 °С, и связаны с определенными энергозатратами. Далее технологии переработки базальтовых волокон в материалы и изделия не связаны с высокотемпературными процессами и производятся с применением «холодных переработок». Таким образом, производства БВ являются по своей сути энергосберегающими и экологически чистыми. Базальтовые супертонкие волокна (БСТВ) представляют собой слои штапельных волокон диаметром 1–3 микрона, перепутанных и скрепленных между собой в виде холста базальтовой ваты. На основе холста БСТВ производятся тепло- и звукоизоляционные материалы – маты, прошивные маты, иглопробивные холсты, картон, мягкие и жесткие плиты. Производство БСТВ отработано в течение последних нескольких десятков лет их промышленного применения и хорошо себя зарекомендовали в промышленности. Данное производство состоит из следующих процессов: 1) загрузка базальтовой

измельченной породы в печь; 2) плавление базальта и гомогенизация расплава печи; 3) выработка расплава базальта из фидера печи через фильерный питатель в виде первичных волокон; 4) раздув первичных волокон горелкой раздува в штапельные супертонкие волокна; 5) формирование холста БСТВ на приемном конвейере.

В технологическом процессе производства БСТВ существует два энергоемких цикла производства – плавление базальта и раздув первичных волокон высокотемпературным потоком. Базальтовая чешуя (БЧ) – представляет собой тонкий пластинчатый материал толщиной 2–6 микрон и площадью поверхности 0,5–4,5 мм², изготавливается из расплава базальта. Благодаря своим защитным свойствам БЧ приобрела название по аналогии с рыбьей чешуей. БЧ является универсальным материалом для производства защитных износостойких, антикоррозионных и химически стойких покрытий, армированных композиционных материалов, наполнителей для фрикционных материалов, таких как диски сцепления, тормозные колодки. Характеристики БЧ зависят от химического состава базальтов, из которого ее производят. Для получения требуемых характеристик материалов из БЧ, следует произвести выбор базальтовых пород и подбор требуемых видов связующего для производства соответствующих материалов. Производство базальтовой чешуи (БЧ) состоит из следующих технологических циклов: 1) загрузка измельченной базальтовой породы в камнеплавильную печь; 2) плавление и получение расплава базальта в плавильной печи; 3) выработка расплава через фидер печи и фильерный питатель; 4) получение чешуи на формующем устройстве; 5) сепарирование фракций базальтовой чешуи; 6) дозирование и упаковка БЧ. Производство базальтовой чешуи позволяет при относительно низких энергозатратах производить ценный материал для покрытий, производства композитных материалов.

До недавнего времени в Казахстане не уделяли должного внимания исследованию базальтовых пород, как исходного сырья для производства минеральных волокон и ваты. Однако анализ имеющихся данных по химическим составам показал, что во многих регионах Казахстана имеются залежи базальтов, пригодных для производства базальтового волокна. Запасы базальтов в каждом из регионов составляют многие десятки миллионов тонн. В отличие от сырья для производства стекла, базальт представляет собой готовое природное сырье для производства минеральных волокон и ваты. При этом стоимость базальтового сырья довольно низкая.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы МОН РК, по приоритету: «Рациональ-

ное 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. Природные облицовочные камни Казахстана Справочник. Т. II. Алматы, 2000. 150 с.
2. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий из них / Д.Д. Джигирис. М., 2002. 412 с.
3. Кутолин В.А. Петрозит: возможность возродить строительство крупнопанельного жилья / В.А. Кутолин, В.А. Широких // Проектирование и строительство в Сибири. 2003. № 4 (16). С. 24–27.
4. Костиков В.И. Базальтowoлокнистые материалы / В.И. Костиков, Л.П. Смирнов. М.: Информконверсия, 2001. 307 с.