УДК 622.12(470.325).001.5

В.К.КОКУНЬКО
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

ВЛИЯНИЕ СЛОИСТЫХ АЛЮМО- И АЛЮМОЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТОВ НА ПРОЦЕССЫ ТВЕРДЕНИЯ ВЯЖУЩЕГО ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТСЕВА ДРОБЛЕНИЯ ПОПУТНО ДОБЫВАЕМЫХ ПОРОД

Всесторонне изучены возможные химико-физические процессы разрушения слоистых алюможелезистых силикатов, последовательность перехода в раствор K, Mg, Si, Al, химического взаимодействия оксидов элементов с $Ca(OH)_2$ (в процессе формирования бетонов и закладочных смесей) в зависимости от различных технологических факторов и возможных процессов взаимодействия продуктов окисления. Показано, что слоистые минералы в силу структурных особенностей проявляют активность только по поверхности кристалла, перпендикулярной слоистости. Изучен процесс теплового воздействия на их разрушение.

The processes of silicate destruction, the succession of K, Mg, Si, Al transition into solution, interaction of oxides with $Ca(OH)_2$ (in the process of concrete formation) have been studied depending on various technological factors. Schistose minerals show the activity only on the surface of the crystal.

Создание экранирующих твердеющих систем, необходимых для закладки горных выработок при использовании их в качестве резервуаров-хранилищ вредных веществ, решит проблемы захоронения вредных веществ и сохранения экологического равновесия в регионах отработки месторождений. Для создания условий поглощения проникающей радиации и снижения ее уровня, повышения степени адсорбции некоторых вредных и токсичных веществ при разработке закладочных бетонных смесей использовали отходы Лебединского ГОКа КМА – отсев дробления метаморфических сланцев, обогащенных слюдистыми минералами.

При использовании песка (содержание биотита и мусковита до 5 %) в качестве мелкого заполнителя бетона и повышенном водоцементном отношении можно получить бетон, прочностные показатели которого не уступают таковым бетона на песке без слюды, но с повышенной усадкой. Введение воздухововлекающей добавки в бетонную смесь способствует значительному увеличению долговечности изделий. Для выяснения причин повышения плотности и прочности бетонной смеси необходимо изучить возможные физико-химические процессы разрушения слоистых алюможелезистых силикатов, последовательность перехода в раствор элементов K, Si, Al, Mg, химического воздействия этих элементов с $Ca(OH)_2$. Многие разновидности щелочесодержащих горных пород проявляют реакционную способность при твердении вяжущих.

Для выяснения закономерностей процессов, происходящих в смеси $Ca(OH)_2$ – биотит (серицит) – вода, был поставлен ряд экспериментов по изучению последовательного изменения состава жидкой фазы в смеси минерал – вода при повышенной температуре (до 473 К). Как показал химический анализ жидкой фазы (см. таблицу), при повышении температуры процессы выщелачивания ускоряются. Более активно выщелачивается межслоевой калий: суммарное содержание его в фильтрате почти в 300 раз больше соответствующего конгруэнтному растворению.

Характеристика жидкой фазы (минерал – вода)

Минерал	pH	Содержание, г/л	
		SO_3	KOH
Биотит	8,02/8,85	–	0,24/0,552
Серицит	7,12/7,80	–	0,195/0,418
Пирит	4,498/4,49	$5{,}09\cdot10^{-3}/5{,}18\cdot10^{-3}$	–

Примечание. В числителе и знаменателе – при 100 и 200 °С соответственно.

В результате выщелачивания калия образуются вакантные межслоевые позиции. На ИК-спектре зафиксирована полоса валентных колебаний молекул межпакетной воды в области 2700 $см^{-1}$.

При температуре до 373 К концентрация KOH в жидкой фазе смеси с биотитом и серицитом повышается соответственно до 0,224 и 0,195 г/л, в то же время концентрация растворенных оксидов SiO_2 и Al_2O_3 не превышает 1-2 мг/л. При увеличении температуры гидротермальной обработки до 473 К процесс перехода оксидов в раствор значительно ускоряется: в смеси с биотитом pH жидкой фазы повышается до 8,85 и в смеси с серицитом до 7,60 (pH используемой воды 5,92). Количество растворенного KOH соответственно 0,552 и 0,418 г/л. Поначалу ион калия легко удаляется из межслоевого пространства. С повышением температуры скорость выноса его увеличивается. Согласно эмиссионному спектральному анализу, содержание элементов в гидратированных минералах (в числителе) и степень перехода их в фильтрат после 24 ч гидротермальной обработки при температуре 473 К и давлении насыщенного водяного пара 1,6 МПа (в знаменателе) следующие:

Элемент	Si	Al	Mg	K
Биотит	18,3/0,023	8,6/0,068	10,3/0,009	7,0/3,4
Серицит	19,6/0,022	18,3/0,050	–	7,5/2,6

Эти данные показывают, что более высока прочность связей у магния. Переход кремния возможен лишь после нарушения баланса валентных и структурных связей вследствие предшествовавшего преимущественного удаления других компонентов минерала.

В гидротермальных условиях происходит частичное превращение биотита в гидробиотит, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Основные дифракционнные максимумы биотита (9,92; 3,37; 2,53 Å) и серицита (10,03; 3,342; 2,568 Å) сохраняются, но высота и ширина их уменьшаются; появляются новые рефлексы у биотита (11,38; 7,972; 3,659 Å), что говорит о вермикулитизации слюды, и у серицита (9,95; 2,25 Å). Вермикулит относят к минералам из группы гидрослюд с переменным химическим составом $(Mg, Fe)_3[(Al, Si)_4O_{10}]\cdot(OH)_2\cdot4H_2O$. Содержание его, судя по интенсивности дифракционных максимумов, значительное.

В смеси с оксидом кальция происходят сначала процессы растворения. Из минералов слюды в раствор переходят щелочные оксиды (K_2O и Na_2O), затем Al_2O_3 и SiO_2. О процессах выщелачивания и растворения оксидов Al_2O_3 и SiO_2 свидетельствует микроскопический анализ (размытые нечеткие края биотита).

Через 6 ч изотермической выдержки в гидротермальных условиях содержание KOH в растворе уменьшается, количество SiO_2 остается незначительным (следы), а содержание Al_2O_3 несколько повышается. После 24-часовой гидротермальной обработки смеси $Ca(OH)_2$ – биотит – H_2O помимо гидросиликатов кальция наблюдаются небольшие скопления новообразований, которые следует отнести к гидрогранатам алюминатного и алюможелезистого состава. Наличие этих соединений подтверждает рентгенофазовый анализ смеси, дифракционные максимумы (2,72-2,76 Å). Но даже после такого длительного синтеза количество новообразований невелико, б□льшая часть биотита сохраняет свою структуру. Параллельно с ослаблением структурных связей отмечено развитие по биотиту и серициту вермикулита и гидробиотита. Некоторое снижение показателей средней плотности сопровождается увеличением содержания химически связанной воды в молекулах новообразований от 4,5 % в биотите и сериците до 15-18 % в

гидрослюдах и вермикулите, что несколько выше содержания в серпентините – общепринятом по химическому составу материале, обеспечивающем эффективную защиту от ионизирующего излучения.

Результаты исследований и предварительных испытаний доказывают рациональность использования слюд, гидрослюд и хлоритов (в частности, клинохлора Коршуновского месторождения) в качестве устойчивых в радиационном отношении материалов для разработки и производства защитных вариотропных бетонных смесей (с переменной средней плотностью и пористостью), служащих для ступенчатого снижения интенсивности излучения. Теоретически обосновано возможное использование для создания эффективных материалов структурных особенностей минералов и текстурных горных пород – анизотропии их свойств.