

УДК:622.355:691+622.368.24:691

**Шелихов Н.С.** – кандидат технических наук, профессор

E-mail: [shelihov@kgasu.ru](mailto:shelihov@kgasu.ru)

**Рахимов Р.З.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [rahimov@kgasu.ru](mailto:rahimov@kgasu.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

## **ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТНОГО СЫРЬЯ ТАТАРСТАНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕСТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **АННОТАЦИЯ**

Представлены результаты анализа размещения и состава карбонатного сырья РТ. На примере нескольких месторождений РТ показана и доказана возможность использовать местное карбонатное сырье с различным соотношением между CaO и MgO, с учетом его химического, минералогического составов и физико-механических показателей для производства целого ряда строительных материалов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** карбонатное сырье, состав, местные строительные материалы.

**Shelikhov N.S.** – candidate of technical sciences, professor

**Rakhimov R.Z.** – doctor of technical sciences, professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

## **CHARACTERISTICS CARBONATE OF RAW MATERIAL OF TATARSTAN AND ITS APPLICATION FOR MANUFACTURE LOCAL MATERIALS**

### **ABSTRACT**

The results of the analysis of accommodation and structure carbonate raw material of Tatarstan are submitted. On an example of several deposits of Tatarstan is shown and the opportunity is proved to use local carbonate raw material with a various ratio between CaO and MgO, in view of its chemical, mineral of composition and mechanical parameters for manufacture of a lot of building materials.

**KEYWORDS:** carbonate of raw material, structure, local building material.

Перспектива развития промышленности строительных материалов и конструкций на период до 2020 г. [1, 2] предполагает увеличение к 2020 году производства: цемента – с 51 до 194 млн. т.; стеновых материалов – с 13 до 62 млрд. шт.; нерудных материалов – с 0,16 до 1,38 млрд. м<sup>3</sup>. Принимая в расчет и программу развития дорожного строительства страны, можно считать, что потребности строительной индустрии в сырьевых ресурсах в целом возрастут в 5-7 раз. В связи с этим резко возрастает значение местных сырьевых ресурсов, часто не используемых или используемых в недостаточной степени.

Земная поверхность многих регионов Российской Федерации, в том числе и Татарстана, сложена породами осадочного происхождения, среди которых карбонатные породы – известняки и доломиты. Из-за особенностей геологического сложения земной коры территория Татарстана не богата карбонатным сырьем, а качество его весьма не однородное. Анализ материалов геологического фонда РТ [3] показал, что на поверхности земли обнажаются пермские, юрские, меловые, неогеновые и четвертичные отложения. Большая часть их представлена алевролитами и песчаниками, среди которых карбонатные пачки и прослои маломощны, а в юрских, неогеновых и нижнемеловых отложениях вообще отсутствуют. По данным ЦНИИгеолнеруда [4], интерес для поисков и оценки карбонатного сырья представляют лишь пермские отложения, но и в них в приповерхностной зоне карбонатных пород мало.

Карбонатное сырье на территории 43 районов Татарстана размещено неравномерно. Наибольшее количество месторождений, включая мелкие, в Альметьевском (24 39), Высокогорском (29) и Лениногорском (30 42) районах. Нет месторождений карбонатных пород в Западном Закамье (Аксубаевский, Алексеевский, Алькеевский, Октябрьский районы) и на востоке республики (Актанышский, Мензелинский районы).

Обобщенный анализ состояния минерально-сырьевой базы РТ показал, что всего в республике насчитывается 340 месторождений карбонатных пород, 66 из которых учитываются балансами строительного и пильного камня, сырья для производства извести, магнезиальных вяжущих и известняковой муки (в том числе 7 объектов проходят по двум балансам). Запасы категорий А+В+С<sub>1</sub> – 268103 тыс. м<sup>3</sup> и по категории С<sub>2</sub> – 163115 тыс. м<sup>3</sup> [5, 6]. В соответствии с данными, которые легли в основу «Концепции стратегии развития капитального строительства РТ до 2030 года» [7], на сегодняшний день РТ располагает следующими запасами карбонатного минерального сырья для производства: щебня – 178137,6 тыс. м<sup>3</sup>; пильного камня – 15039 тыс. м<sup>3</sup>; декоративно-отделочного камня – 823,5 тыс. м<sup>3</sup>; известковых вяжущих – 68532,5 тыс. т; магнезиальных вяжущих – 3647,5 тыс. т; мелиорантов – 101882,8 тыс. т.

Не определены запасы для производства огнеупорных материалов и гидравлических вяжущих.

Ниже приводится краткая характеристика выделенных промышленных подтипов месторождений карбонатных пород на основании анализа данных геологических фондов ЦНИИГеолнеруда и с учетом руководства по оценке месторождений различных типов [7].

#### **Кальцит-доломитовый подтип**

Месторождения кальцит-доломитового подтипа в РТ представлены доломитами и известковыми доломитами. Среднее содержание СаО в них около 30 %. Верхний предел этого содержания обычно не превышает 35 % и лишь на некоторых месторождениях достигает 40 %. Нижний предел содержания СаО обычен. Среднее содержание MgO – 20-21%, максимальное – 22,7 %. Содержание в доломитах других компонентов составляет (%): SiO<sub>2</sub> – 0,5-8,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,12-4,66; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,11-2,53; SO<sub>3</sub> – до 0,5; CO<sub>2</sub> – 44-48; п.п.п. – 29-47; н.о. – 0-27. Содержание CaCO<sub>3</sub>+MgCO<sub>3</sub> – 75,0-99,9 %. По данным минералого-петрографического анализа, доломит в основном белый, реже серый, хемогенный, мелкозернистый, мелкопористый.

Физико-механические свойства доломитов следующие: средняя плотность – 1,8-2,6 г/см<sup>3</sup>; водопоглощение – 1,7-16,4 %; истинная плотность – 2,3-2,8 г/см<sup>3</sup>; пористость – 9-28 %; прочность в сухом состоянии – 20-120 МПа; прочность в водонасыщенном состоянии – 5-50 МПа; морозостойкость пород – F15-F25; истираемость – I-III, IV-V.

Доломиты пригодны для получения строительного камня, известковых мелиорантов, магнезиальных вяжущих.

#### **Доломит-кальцитовый подтип**

Карбонатные породы доломит-кальцитового подтипа в РТ сложены большей частью известняками доломитовыми. Они характеризуются следующим составом (%): СаО – 20-48; MgO – 6-14; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,4-10,0; SO<sub>3</sub> – до 2; н.о. – 0,9-24,0; п.п.п. – 29-44.

Физико-механические свойства пород: средняя плотность – 2,2-2,6 г/см<sup>3</sup>; истинная плотность – 2,7-2,8 г/см<sup>3</sup>; водопоглощение – 0,4-10,0; пористость – 2-27; прочность в сухом состоянии – 40-132 МПа; прочность в водонасыщенном состоянии – 20-124 МПа.

Основные направления использования пород месторождений доломит-кальцитового подтипа – производство щебня, бутового камня и известковых мелиорантов.

#### **Кальцитовый подтип**

В сравнении с другими подтипами, кальцитовый подтип объединяет наибольшее количество месторождений карбонатных пород РТ. Последние представлены в основном известняками доломитистыми.

Чистые известняки встречаются очень редко в виде маломощных слоев, имеющих ограниченное распространение по площади. Всего месторождений с относительно чистыми известняками более десяти. Средняя мощность продуктивных пластов в большинстве случаев около 0,4 м. Площадь их распространения 2-10 га. Запасы не превышают 100 тыс. м<sup>3</sup>.

Содержание СаО в известняках – до 54 %, минимальное содержание MgO – 0,14 %, других компонентов (%): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O – 0,18-1,15, иногда до 1,62; SO<sub>3</sub> – в большинстве случаев отсутствует, редко составляет 0,17-0,39; п.п.п. – 41,0-43,5; н.о. – 1,20-2,16, в отдельных случаях – до 4,40.

Содержание основных компонентов в доломитизированных известняках в месторождениях кальцитового подтипа следующее (%): СаО – 42-53; MgO – 0,2-6,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,2-7,0; SO<sub>3</sub> – от полного отсутствия до следов, иногда – до 0,2-0,8; SiO<sub>2</sub> – до 10; н.о. – 0,2-15,0; п.п.п. 33-45.

Физико-механические параметры пород кальцитового подтипа следующие: средняя плотность – 2,2-2,5 г/см<sup>3</sup>; истинная плотность – 2,6-2,9 г/см<sup>3</sup>; водопоглощение – 3-6, пористость – 6-15; прочность в сухом состоянии – 20-70 МПа; прочность в водонасыщенном состоянии – 10-60 МПа; морозостойкость – от F15 до F50.

Известняки месторождений кальцитового подтипа пригодны для производства воздушной кальциевой и маломagneзиальной извести, цемента, высокосортных известковых мелиорантов, строительного щебня.

Анализ использования карбонатного сырья месторождений Татарстана вышеприведенных подтипов показал, что в республике вообще не добывается сырье для производства следующих материалов: облицовочного камня, доломитовой извести и доломитового цемента, гидравлических вяжущих (портландцемента, гидравлической извести, романцемента), огнеупоров и ряда других материалов, не рассматриваемых в данной работе.

В Татарстане практически отсутствует производство воздушных вяжущих веществ на основе местного карбонатного сырья. Ни кальциевая, ни доломитовая извести из местного сырья не производятся. Не производятся также и магнезиальные вяжущие. Это связано с рядом причин, одной из которых является непостоянство химического состава карбонатных пород.

Как следует из вышеизложенного, чистых известняков в Татарстане очень мало. Известно лишь несколько месторождений достаточно чистых известняков, например: Салтыковское ( $\text{CaCO}_3$  – 80-90 %,  $\text{MgCO}_3$  – 1.25-4.6 %), Камаевское Менделеевского р-на ( $\text{CaO}$  – 47,73 %;  $\text{MgO}$  – 0,86 %,  $\text{SiO}_2$  – 9,19 %), Максимковское ( $\text{CaCO}_3$  – 79.17-92.79 %),  $\text{MgCO}_3$  – 0.67-2.57 %, Шугуровское ( $\text{CaO}$  – 45,2;  $\text{MgO}$  – 8,53, при  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  – 97,5-99,4 %). Преимущественно известняки доломитизированы. Степень доломитизации даже в пределах одного месторождения различна, от доломитистых известняков ( $\text{MgO}$  не менее 1,1 %) – до доломитов известковистых ( $\text{MgO}$  до 20,6 %) и даже чистых доломитов ( $\text{MgO}$  до 21,5 %).

Мало в Татарстане и месторождений чистых доломитов. По данным ЦНИИгеолнеруда, как месторождение доломитов можно выделить лишь Пелевское ( $\text{CaCO}_3$  – 26,65-76,97 %,  $\text{MgCO}_3$  – 8,15-44,92 %). Близки по составу к породам Пелевского месторождения породы Бимского и Державинского месторождений.

Общий анализ состава карбонатных пород показывает, что в различных составах количество оксида магния может изменяться от уровня примеси до уровня основного компонента. Это особенно важно учитывать при использовании обжиговых технологий для производства строительных материалов. Например, при производстве вяжущих режим обжига, настраиваемый обычно на максимальный выход основного компонента, приводит либо к пережогу  $\text{MgO}$ , либо к недостаточному выходу  $\text{MgO}$  или  $\text{CaO}$ , или того и другого и способствует образованию при обжиге сырья минералов с разной гидратационно-временной способностью.

Это также важно при использовании карбонатных пород для получения заполнителей для бетонов и дорожного щебня. Как показал проведенный нами анализ сырья 144 месторождений карбонатных пород РТ, а также проб отдельных месторождений, степень доломитизации, при прочих равных условиях, влияет на их прочность, причем с явной тенденцией к повышению (рис.).

На примере нескольких месторождений РТ (Матюшинское, Бутыркинское, Куркачинское, Максимковское и др.) нами показана и доказана возможность использовать местное карбонатное сырье с различным соотношением между  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , с учетом его химического, минералогического составов и физико-механических показателей, для производства целого ряда строительных материалов.

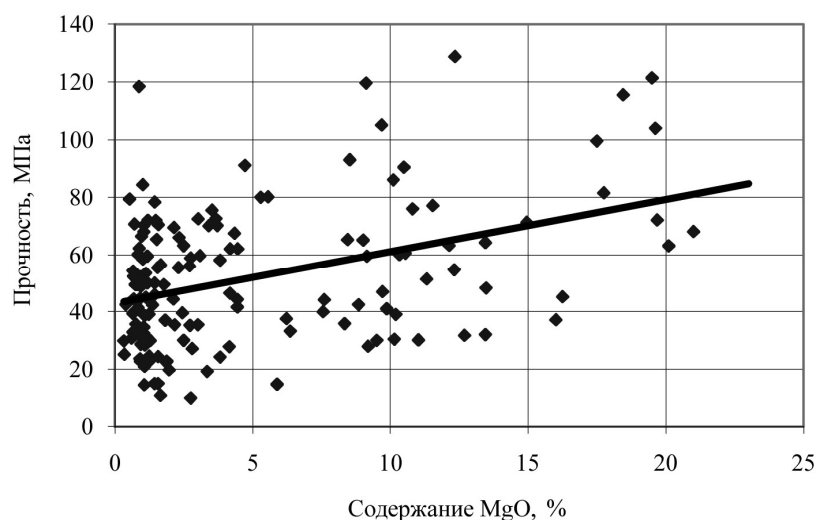


Рис. Влияние степени доломитизации карбонатных пород РТ на их прочность

### **Вязущие и материалы на их основе**

В зависимости от минералогического и химического составов карбонатного сырья РТ из него можно получать [8] доломитовую и магнезиальную известь и доломитовый цемент, лишь незначительно изменяя параметры обжига.

#### *Доломитовая известь*

Оптимизация температурного режима обжига карбонатных пород с целью снижения температуры обжига производилась по величине суммарного эффекта по степени разложения сырья, по количеству  $MgO+CaO$  и активности образовавшейся  $MgO$ . Максимальный суммарный эффект соответствует температуре обжига  $850-900^{\circ}C$  и составляет 1,5 условных единиц.

При обжиге доломитизированных известняков и доломитов по оптимизированному режиму нами получена известь первого сорта по ГОСТ 9179-77 «Известь строительная. Технические условия».

#### *Доломитовый цемент*

По общепринятым представлениям, для получения доломитового цемента рекомендуется использовать сырье с содержанием  $MgO$  не менее 19 %.

Нами [8] показана возможность расширить интервал пригодности сырья и использовать для получения доломитового цемента не только чистые доломиты, но и известковые доломиты с содержанием  $MgO$  от 16 %.

С целью оптимизации технологических параметров использован метод планирования эксперимента (РЦКП). Анализ полученных уравнений регрессии показал возможность получать из карбонатного сырья доломитовый цемент прочностью 80-100 МПа и водостойкостью 0,8.

#### *Бесклинкерные гидравлические вязущие*

Основными представителями бесклинкерных гидравлических вязущих являются гидравлическая известь и романцемент. По общепринятым представлениям, для гидравлической извести и романцемента рекомендуется использовать сырье с содержанием  $MgCO_3$  не более 8 % (ОСТ 21-27-76).

Нами [8] показана возможность расширить интервал пригодности сырья и использовать для получения гидравлической извести и романцемента не только чистые известняки, но и известковистые доломиты с содержанием  $MgO$  до 20 %.

При коэффициенте насыщения  $\geq 1,3$  получена сильно гидравлическая известь с прочностью не менее 11 МПа.

При получении романцемента использовались сырьевые смеси с коэффициентом насыщения 0,65-1,3. Получен романцемент с прочностью не менее 15 МПа.

Для повышения прочности и водостойкости магнезиальных вязущих использовались природные силикатные добавки месторождений РТ (цеолитсодержащие породы) и шлаки Челябинского металлургического комбината. Введение до 5 % цеолитсодержащей добавки в доломитовый цемент повысило его прочность до 90 МПа и водостойкость – до 0,86. Введение до 5 % цеолитсодержащей добавки в доломитовую известь позволило получить силикатный кирпич марки 200 без последствий запоздалой гидратации  $MgO$ .

Введение искусственных добавок в виде молотых шлаков ЧМК в гидравлическую известь и романцемент позволило значительно повысить прочность вязущих, на 66 % – у романцемента и на 80 % – у гидравлической извести.

Используя обжиговое оборудование керамзитового завода, были выпущены опытно-промышленные партии доломитового цемента и доломитовой извести. На основе доломитовой извести на Казанском заводе силикатных стеновых материалов выпущена опытно-промышленная партия силикатного кирпича марки 200, удовлетворяющего ГОСТ 379-95.

На основе доломитового цемента получены древесно-магнезиальные композиции, наливные полы, пенодоломит, сухие строительные смеси, не уступающие по своим свойствам современным аналогам.

Модифицированные гидравлическая известь и романцемент использовались для изготовления низкомарочных растворов и бетонов, а также сухих строительных смесей. Перспектива их использования, по сравнению с разбавляемыми цементами, бесспорна.

#### **Доломитовые огнеупоры**

Впервые [9] карбонатное сырье РТ было использовано для получения огнеупорных материалов. Нами выявлены основные структурные типы доломитов РТ и установлено их влияние на показатели спекаемости. Определены основные требования к доломитовому сырью и установлены оптимальные

составы доломитовых водоустойчивых огнеупоров. Содержание оксидов, обеспечивающее высокую огнеупорность и оптимальные свойства, должно находиться в следующих пределах: MgO 28,45-33,5 %; CaO 42,9-48,15 %; SiO<sub>2</sub> 14,8-19,4 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,19-6,9 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5-2,67 %.

Из сырья Матюшинского месторождения получен доломитовый водостойкий огнеупор с теоретической огнеупорностью – 1780 °С, реальной – не менее 1600 °С, прочностью при сжатии – не менее 65 МПа, плотностью – 2,7 г/см<sup>3</sup>.

Рентгенографический анализ показал, что состав доломитового огнеупора представлен MgO (периклазом – 30 %), 3CaOSiO<sub>2</sub> (трехкальциевым силикатом – 45 %), 2CaOSiO<sub>2</sub> (двухкальциевым силикатом – 20 %). Остальное приходится на алюминаты, алюмоферриты и фосфаты. Выдержка образцов доломитового огнеупора на воздухе в течение двух лет не выявила видимых процессов распада материала.

#### **Заполнители**

Разрабатываемые месторождения Татарстана сложены породами прочностью от 40 до 100 МПа. Выпускается щебень марок 300-600. Нами [8] на примере семи месторождений карбонатных пород показана возможность обогащения пород путем избирательного дробления по трехстадийной схеме и получения карбонатного щебня марок 800 и выше, который в бетоне не уступает щебню из изверженных горных пород тех же марок.

При использовании циклично-поточной схемы трехстадийного дробления в щековых и конусных дробилках отходы дробления по фракционному составу практически соответствуют зерновому составу песка по ГОСТ 8736-93. В среднем соотношение щебня, песка и муки при переработке 1 м<sup>3</sup> породы составляет 4:2:1.

Результаты испытания карбонатного щебня и песка показали возможность их совместного использования для бетонов марок 350 и выше.

Более высокую марку можно получить, используя комбинацию крупной фракции обогащенного по прочности щебня и мелкой фракции необогащенного щебня или гравия. Причем отношение граничных размеров мелкой и крупной фракций должно быть не более 0,225. Это обеспечивает размещение мелкой и менее прочной фракции щебня в пустотах крупной фракции и практически нивелирует влияние мелкой фракции на прочность бетона.

Используя обогащенный по прочности карбонатный щебень и песок из отходов от дробления, можно получать бетоны марок выше 450. Очевидно, используя цементы марок 500 и 600 на обогащенных по прочности карбонатных заполнителях, можно получать бетоны марок 500 и выше. Прочностные ресурсы щебня это позволяют. Отходы в виде муки при такой переработке карбонатных пород могут быть использованы в качестве сырья для производства вяжущих и огнеупоров, а также известкования почв.

#### **Заключение**

Разработка и применение ресурсо- и энергосберегающих технологических процессов при производстве строительных материалов возможны лишь на базе использования местного минерального сырья, основанного на: избирательном подходе к сырью; расширении интервала пригодности сырья, например путем изменения ОСТ на карбонатное сырье; использовании многоуровневых технологических процессов для повышения безотходности; снижении энергозатрат на производство (снижение температуры обжига или термообработки, длительности технологических процессов и т.д.); использовании добавок для расширения интервала функциональных свойств; оптимизации свойств и расширении номенклатуры выпускаемой продукции.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Коляда С.В. Перспектива развития производства строительных материалов в России до 2020 г. // Материалы IV Всероссийского семинара с международным участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». – М.: Алвиан, 2008. – С. 7-15.
2. Рахимов Р.З., Магдеев У.Х., Ярмаковский В.Н. Экология, научные достижения и инновации в производстве строительных материалов на основе и с применением техногенного сырья // Строительные материалы, 2009, № 12. – С. 2-5.
3. Васянов Г.П., Шишкин А.В. Составление кадастра карьеров по разработке твердых полезных ископаемых на территории Татарстана и создание банка данных на ПЭВМ. – Казань: ЦНИИгеолнеруд, 1994. – С. 46.

4. Шишкин А.В., Шевелев А.И. Возможности получения магниезиальных вяжущих из доломитов РТ // В кн.: Проблемы геологии твердых полезных ископаемых. – Казань, 1997. – С. 106-107.
5. Шаргородский И.Е., Тарасов Е.А., Бареев И.А. Обобщение и предварительный анализ материалов кадастра месторождений нерудных полезных ископаемых РТ // В кн.: Проблемы геологии твердых полезных ископаемых. – Казань, 1997. – С. 81-86.
6. Методическое руководство по поискам, оценке и разведке твердых нерудных полезных ископаемых Республики Татарстан. Часть 1. – Казань: Из-во КГУ, 1999. – 256 с.
7. Перспективы развития инвестиционно-строительного комплекса Республики Татарстан. – Казань: Центр инвестиционных технологий, 2008. – 376 с.
8. Рахимов Р.З., Шелихов Н.С. Комплексное использование карбонатного сырья для производства строительных материалов // Строительные материалы, 2006, № 9. – С. 42-44.
9. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Магнезиально-известковые огнеупоры из минерального сырья Татарстана // Огнеупоры и техническая керамика, 2008, № 7. – С. 41-44.