

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 666.189.3

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2016.

Б. Е. ЖАКИПБАЕВ*, А. Ш. КУЛМАХАНОВА, М. А. КАДЫРБЕКОВ, А. А. АБДУЛЛИН

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Шымкент,
*BIBOL_8484@MAIL.RU

ТЕРМОСИНТЕЗ ПЕНОСТЕКЛОКОМПОЗИТА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО И ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОПОК

Резюме: Рассматривается возможность термосинтеза пеностеклокомпозиата теплоизоляционного и защитно-декоративного назначения на основе аморфно-кремнеземистых опок, исключив из схемы традиционной технологии энергоемкий и экономически невыгодный процесс варки и грануляции специальной многокомпонентной стекломассы. Установлено, что механизм формирования первичных микрочастиц коллоидных частиц SiO_2 начинается с образования мономеров кремниевой кислоты с последующей их полимеризацией и формированием зародышей. Выявлено, что образующиеся сферические частицы аморфного SiO_2 обладают сложной внутренней структурой фрактального типа, что показано на примере исследования опок, в случае образования глобулярных силицидов. Вещественные и структурные особенности исследованных опок, а также известная высокая реакционная способность аморфного кремнезема послужили основой для постановки данных экспериментальных работ по термосинтезу пеностеклокомпозиата. Установлен оптимальный температурно-временной режим получения пеностеклокомпозиата, равный 600-850 °С за 10-15 °С/мин; выдержка при 850 °С – 25-30 мин. и отжиг. Полученные образцы пеностеклокомпозиата были исследованы на растровом электронном микроскопе, результаты показали, что полученный материал является цельным пеностеклокомпозиатом, который может защитно-декоративно теплоизолировать наружные стены зданий и сооружений.

Ключевые слова: пеностеклокомпозиат, термосинтез, аморфно-кремнеземистые опокы, фрактальная структура, силикато-натриевая смесь

Введение. Природные редкие условия формирования большого количества шариков аморфного кремнезема одинакового диаметра с правильной плотнейшей упаковкой в земной коре на сегодняшний день весьма интересны, в частности для силикатной промышленности, хотя до конца полностью еще не изучены [1].

Предполагается, что гели кремниевой кислоты и раствор чистого кремнезема, отлагаясь в полости материнской кремнеземсодержащей породы (источник кремния), одновременно с медленным тысячетлетним испарением воды из раствора кремнезема в

сухую атмосферу земной поверхности, образовали шарики кремнезема. Они плотно упаковывались под небольшим давлением верхней породы, где снизу располагались бентонитовые глины в качестве водонепроницаемой подстилки, препятствующей проникновению кремнеземсодержащего раствора и воды в нижележащие горизонты [1].

В результате исследований пористости опок-матриц, сложенных сферическими частицами диоксида кремния различного диаметра, установлено, что их плотность зависит от их диаметра, закономерно снижаясь с его ростом [1].

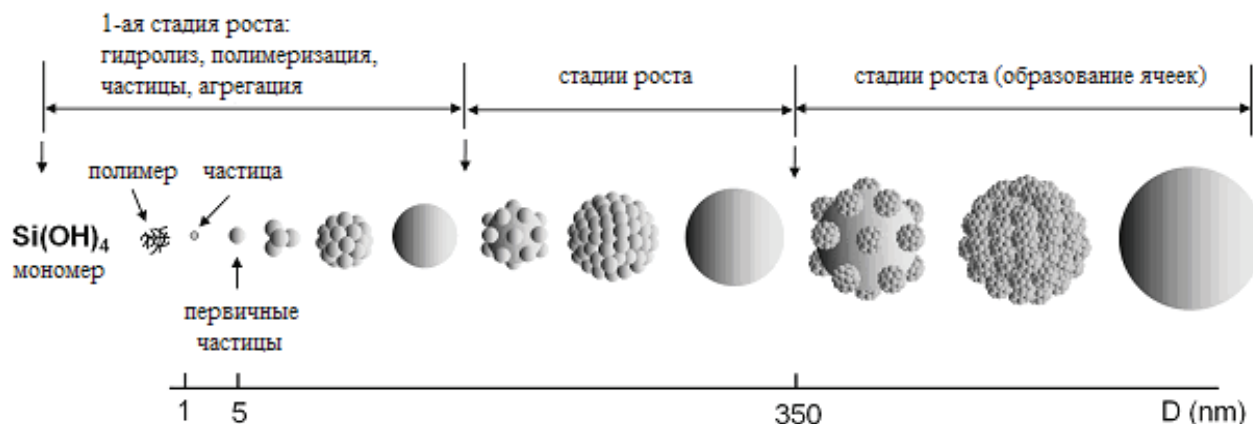


Рисунок 1 – Механизм формирования первичных микрочастиц коллоидных частиц SiO_2 [1]

Механизм формирования первичных микрочастиц коллоидных частиц SiO_2 (рисунок 1) начинается с образования мономеров кремниевой кислоты с последующей их полимеризацией и формированием зародышей. Растущие за счет присоединения к ним мономеров кремниевой кислоты, где при достижении критического размера первичных частиц они начинают агрегировать, продолжается формирование частиц больших размеров. Каждый цикл роста образует сферическую концентрическую оболочку (рисунок 2), состоящую из частиц меньшего размера [1].

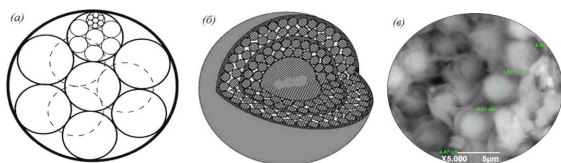


Рисунок 2 – Схема внутреннего строения (а) фрактальной (б) сферической концентрической оболочечной модели коллоидной частицы SiO_2 на примере (в) аморфно-кремнеземистой горной породы – опоки Туркестан-Урангайского месторождения

По достижении крупными сферическими частицами SiO_2 (третичные образования) большого диаметра их дальнейший рост осуществляется за счет присоединения к исходной частице более мелких (вторичные образования) сферических частиц (рисунок 2 б), в результате которого происходит изменение пористой структуры частиц от центра к периферии. Частицы в центральной части представляют собой более плотное ядро с одноуровневой системой пор, а оболочки имеют менее плотную двухуровневую систему пор, где каждая оболочка вторичных частиц заканчивается плотным тонким слоем первичных частиц SiO_2 и низкомолекулярного кремнезема, т.е. мономеров, димеров и др. [1].

В результате, образующиеся сферические частицы аморфного SiO_2 обладают сложной вну-

тренней структурой фрактального типа (рисунок 2 а), которые можно показать на примере исследуемых опок (рисунок 2 в) [1].

Исследуемые опоки Туркестан-Урангайского месторождения, как и опоки других месторождений являются породами с биогенной микроструктурой, которые характеризуются широким разнообразием усложненных микроструктур.

На представленных растрово-электронно-микроскопических снимках (рисунок 3) минералы исследуемых аморфно-кремнеземистых опок представлены глобулярными силицитовыми образованиями, одни из которых формируются при диагенезе с каркасной, листоватой и чешуйчатой микроструктурой, а другие – с глобулярным строением при гипергенном метасоматическом преобразовании тех же первичных силицитов.

Биогенная глобулярная микроструктура исследуемых опок (рисунок 3а) выделяется наличием сколов пород с биоморфным, бугорковым и субпланарно-мелкобугорковым типами поверхности, породы которых до 60 % сложены глобулярным опалом, образовавшимся за счёт перекристаллизации остатков кремнистых микроорганизмов, карбонатных детритов и коколитофаридов, а также чешуйками слюд. Наличие карбонатного детрита позволяет выделить хлопьевидно-глобулярную микроструктуру исследуемых опок (рисунок 3б) с бугорковым, лопастевидным и субпланарно-мелкобугорковым типами поверхностей сколов. Бугорковый и друзовый типы поверхности отнесены к специфической агрегатно-глобулярно-кристаллической микроструктуре и обусловлены сочетанием леписфер опала и кристаллов кристобалита (рисунок 3в) [2].

Основным компонентом в исследуемых опоках является опал-кристобалит-тридимитовая фаза, которая представляет собой в структурном отношении

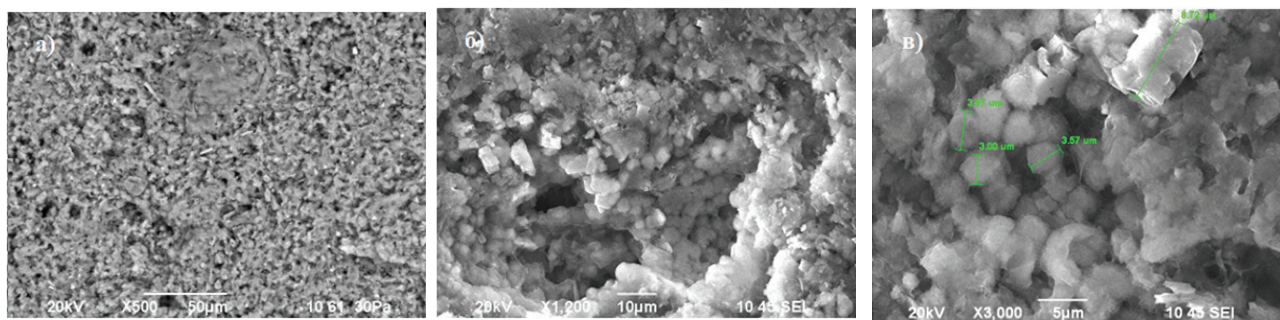


Рисунок 3 – Исследуемые опоки с биогенной глобулярной (а), биогенной глобулярной и хлопьевидно-глобулярной (б), агрегатно-глобулярно-кристаллической (в) микроструктурами

сочетание минералов группы квазикристаллического кремнезема – рентгеноаморфного опала и микроблоков α -кристаллита и α -тридимита [3].

Экспериментальная часть. Целью данного исследования является вовлечение вышеописанных исследуемых аморфно-кремнеземистых опок в термосинтез пеностеклокомпозиата теплоизоляционного и защитно-декоративного назначения, с добавлением стеклобоя, необходимого лишь для защитно-декоративного стеклопокрытия при малоэнергоёмкой одностадийной низкотемпературной термообработке.

Основными источниками образования отходов стекла (стеклобоя) являются стеклянная тара (90 %) и листовое стекло (10 %) [4].

Согласно прогнозной оценке [4], объем переработки отходов производства и потребления стекла в 2015-2016 году оценивается величиной более чем в 1,8 млн тонн, в объеме которого не учтен обратный стеклобой, образующийся и перерабатываемый непосредственно на стекольных предприятиях [4].

Среди прочих потенциальных потребителей стеклобоя, одними из таковых являются производители пеностекла, работающие по традиционной технологии, включающей энергоёмкий и экономически невыгодный процесс варки и грануляции специальной многокомпонентной стекломассы.

Среди известных примеров композитных материалов, для производства которых использовался стеклобой, можно отметить «Тиксит» (32 % дробленого стеклобоя, 62 % строительного буттового камня и 6 % глины), «Гласфальшт» (60 % молотого стеклобоя, 5 % асфальта, 35 % каменной муки и прочих наполнителей) [4].

Производство пеностекла по традиционной технологии с нанесением на его поверхность стекловидного слоя, предполагающего его последующую термообработку, может привести к потере прочности, изменению размеров и внутренним напряжениям, что в свою очередь способствует нарушению целостности структуры пеностекла и его дальнейшей деформации.

Получение пеностеклокомпозиата теплоизоляционного и защитно-декоративного назначения на основе аморфно-кремнеземистых опок требует выполнения комплексного исследования, так как пеностекло является высокопористым материалом (пористость 80-95 %) и получение сплошного качественного стеклопокрытия на нем является одной из актуальных задач [5].

В работах [6] экспериментально подтверждена возможность получения пеностеклокомпозиата при одновременном технологически упрощенном

вспенивании и спекании стекловидного слоя за счет исключения его оплавления.

Структурные особенности сырья, а также известная высокая реакционная способность аморфного кремнезема в процессах силикатообразования послужили основой исследований прямого применения опок с экологически безопасными газообразующими добавками для синтеза альтернативного пеностекла. Желаемая пористая структура пеноматериала достигается путем управления физико-химическими процессами при термической обработке и поризации. Как было отмечено, при температуре интенсивного газообразования стекломасса должна характеризоваться достаточной вязкостью, обеспечивающей неразрывность образующихся межпоровых перегородок и низким поверхностным натяжением. Это достигается температурой начала интенсивного газовыделения и видом газообразователя. Характер спекания и параметры пористой структуры зависят от состава смеси, температуры спекания, условий помола, скорости протекания реакций и ряда других факторов. Очень важным моментом является совпадение температуры интервала пиропластического состояния и активного газообразования в разработанной смеси [7].

Установлено, что исследуемые опокы с развитой удельной поверхностью, пористостью и хорошей адсорбцией способны поглощать и аккумулировать значительное количество влаги, выступающей затем в роли газообразователя наряду с другими компонентами при вспенивании. Для достижения необходимой скорости и степени спекаемости масс на основе опок были определены оптимальные условия измельчения и механической активации [7].

Вначале опоку измельчали и растирали в фарфоровых ступках до порошкообразного состояния и просеивали через сито № 0,25. Затем исходную массу взвешивали на электронных весах и делили на 4 равные части. Одна часть оставалась как исходная, другие части массы измельчали в планетарной мельнице в течение 15, 30 и 60 минут в контейнерах (стаканах) вместе с мелющими телами (шарами). Соотношение сырья и мелющих тел – 1:7. Влияние времени помола определялось по изменению удельной поверхности и среднему диаметру частиц порошков. Определение тонкости помола по величине удельной поверхности осуществлялось на автономном высокоточном современном приборе ПСХ-11(СП), принцип действия которого основан на зависимости воздухопроницаемости слоя порошка от величины его удельной поверхности (рисунок 4) [7].

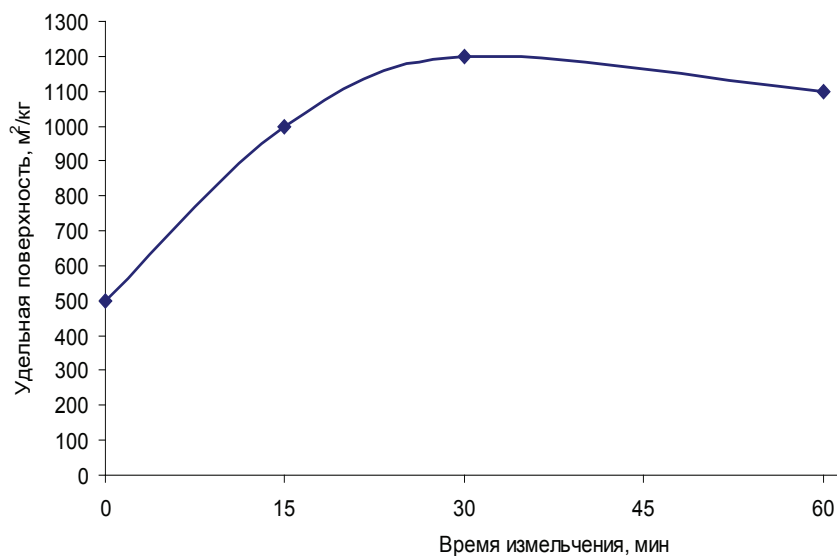


Рисунок 4 – Зависимость удельной поверхности исследуемых опок от времени измельчения

Из рисунка 4 видно, что оптимальным временем помола является 30 мин, так как увеличение продолжительности процесса не приводит к дальнейшему измельчению частиц. Наоборот, в таких случаях наблюдался некоторый их рост, возможно, связанный с агрегацией отдельных частичек в более крупные [7].

Эксперименты проводились на смесях на основе измельченной опоки с удельной поверхностью $S_{уд}=500, 1000, 1100, 1200 \text{ м}^2/\text{кг}$, а в качестве газообразующей добавки опробован традиционный в данной технологии

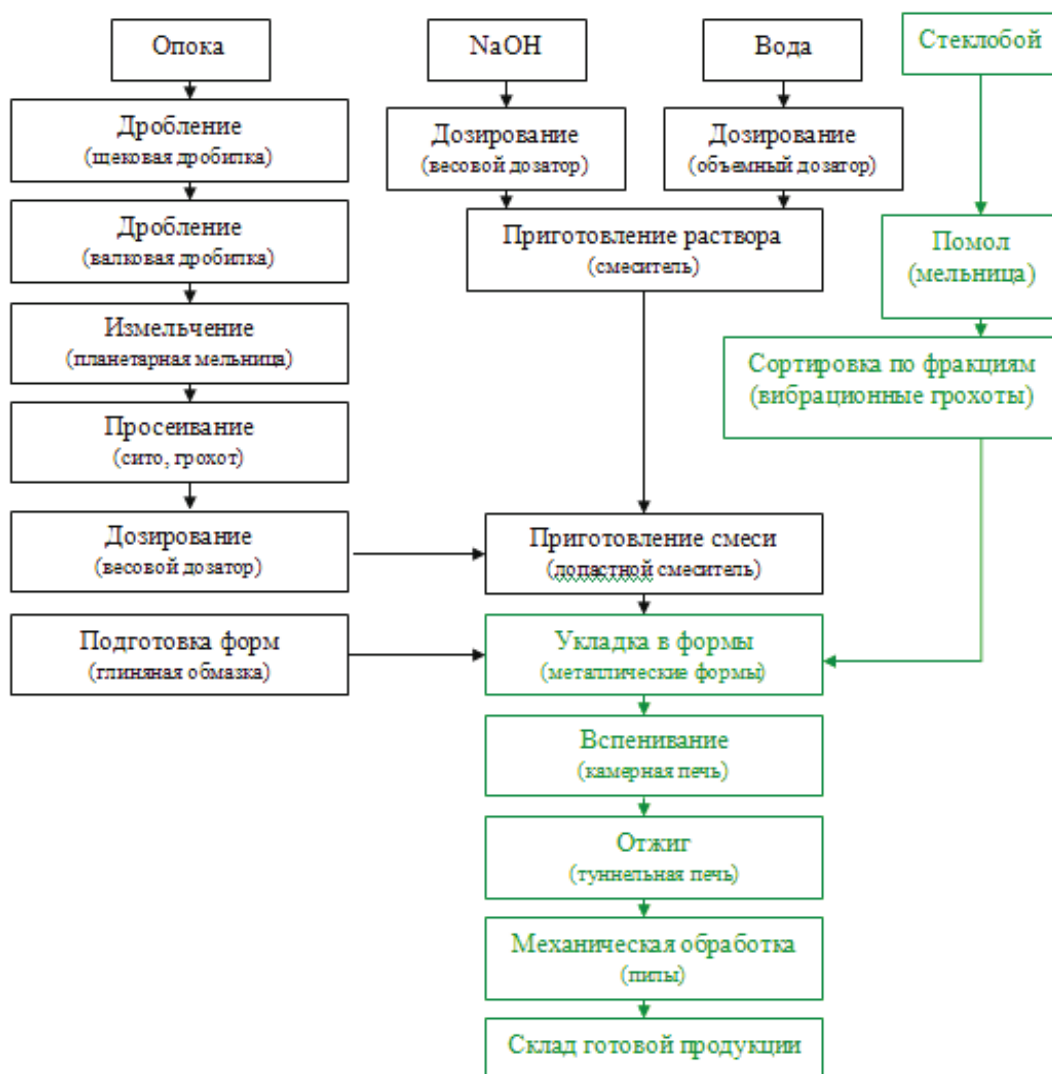
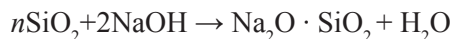


Рисунок 5 – Разработанная технологическая схема получения пеностеклокомпозиата теплоизоляционного и защитно-декоративного назначения

гидроксид натрия в 10-20 % диапазоне. В тщательно перемешанных смесях с различной концентрацией щелочного раствора вероятно термодинамическая реакция различной интенсивности растворения и силикатообразования [7]:



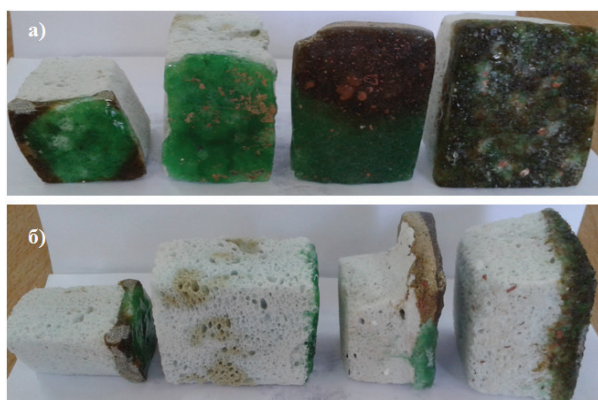
В начальной стадии процесса получения пеностеклокомпозиата силикато-натриевая смесь готовилась уже по найденному оптимальному составу. Только в данном случае в основание съемной металлической формы, предварительно смазанной глиняной смазкой для предотвращения прилипания, сначала засыпали слой стеклобоя толщиной 1 см от зеленой тарной бутылки (с размерами в диаметре до 1 мм), а затем уже приготовленную смесь [5, 6].

Экспериментальными исследованиями установлен оптимальный температурно-временной режим получения пеностеклокомпозиата: температура загрузки форм с массой в печь – 600 °С, скорость подъема температуры от 600 до 850 °С – 10-15 °С/мин, выдержка при 850 °С – 25-30 минут и отжиг [5, 6].

После извлечения образцов пеностеклокомпозиата из форм им придавали заданные размеры путем обрезки граней и шлифовки стеклопокрытия.

Технологическая схема получения пеностеклокомпозиата представлена на рисунке 5.

На рисунке 6 представлены полученные образцы пеностеклокомпозиата с разными цветовыми оттенками стеклопокрытия.



а) вид фронтальный; б) вид сбоку

Рисунок 6 – Термосинтезированные образцы пеностеклокомпозиата теплоизоляционного и защитно-декоративного назначения на основе аморфно-кремнеземистых опок и стеклобоя

Исследование микроструктуры пеностеклокомпозиата проводили на низковакуумном растровом электронном микроскопе JSM 6490LV с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, где отчетливо видно, что предполагаемого промежуточного контактного слоя между стеклопокрытием и пеностеклом не обнаружено (рисунок 7).

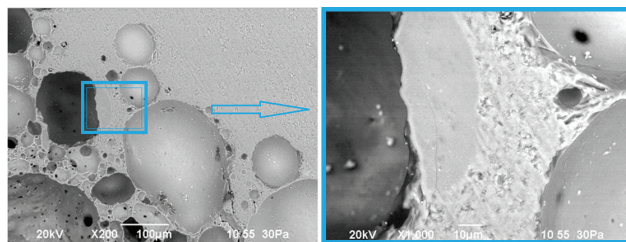


Рисунок 7 – РЭМ микроструктура полученных образцов пеностеклокомпозиата

Обсуждение результатов. На рисунке 6 видно, что предполагаемого промежуточного контактного слоя между стеклопокрытием и пеностеклом не обнаружено. Это подтверждается картированием элементов по поверхности образца с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, где на рисунке 4 отчетливо показано равномерное распределение карт элементов Si, O, Al, Na, K, Mg, Ca и Fe, что свидетельствует о его отсутствии.

Полученные результаты могут быть использованы в прикладных работах региональной карты индустриализации по выполнению основных направлений Государственной программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015-2019 годы. В Государственной программе предусмотрено развитие производств конкурентоспособных энергосберегающих строительных материалов, изделий и конструкций, а также расширение их минерально-сырьевой базы в рамках перехода Республики Казахстан к «зеленой» экономике по реализации концепции второго направления – энергоэффективности жилищно-коммунального хозяйства.

Выводы. Один из типичных представителей природного аморфно-кремнеземистого сырья – опок Туркестан-Урангайского месторождения, ранее считавшиеся скрытокристаллическими породами, на самом деле являются весьма своеобразными природными образованиями, состоящими из мельчайших сферических частиц аморфного SiO_2 , обладающие сложной внутренней структурой фрактального типа. Вещественные и структурные особенности исследованных опок,

а также известная высокая реакционная способность аморфного кремнезема послужили основой для проведения данных экспериментальных работ по термосинтезу пеностеклокомпозита.

На основании полученных экспериментальных данных был установлен оптимальный температурно-временной режим получения пеностеклокомпозита: 600-850 °С за 10-15 °С/мин, при выдержке 850 °С – 25-30 мин и отжигу.

В результате непосредственно из природных опок по низкотемпературной и одностадийной технологии был получен пеностеклокомпозит теплоизоляционного и защитно-декоративного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Григорьева Н.А. Опалоподобные структуры. // Всероссийская молодежная конференция: Сб. тр. – Санкт-Петербург, Россия, 2012. – 200 с.
- 2 Хворова И.В., Дмитрик А.Л. Микроструктуры кремнистых пород. // Тр. Геол. института АН СССР. – 1972. – Вып. 246. – 50 с.
- 3 Михайлова О.А., Лыгина Т.З., Гревцев В.А., Аухадеев Ф.Л. Текстуры и структурные свойства природных и модифицированных дисперсных систем (полиминеральные цеолито-кремнистые породы) // Структура и динамика молекулярных систем. – 2007. – вып. 1 – С.360-363.
- 4 Маркетинговое исследование рынка переработки стеклобоя [Электрон. ресурс]. www.research-techart.ru/report/scrap-glass-recycling-market.htm. 2008. (дата обращения: 16.05.2016)
- 5 Жакипбаев Б.Е. Разработка и создание высокоэффективной технологии пеностекла на основе кремнистых криптокристаллических осадочно-химических пород ЮКО: дисс.....доктор PhD, Tech.Sci. / Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова. – Шымкент, 2014. – 117 с.
- 6 Жакипбаев Б.Е., Кадырбеков М.А., Абдуллин А.А. Исследование фазового состава и формирование структуры защитно-декоративного облицовочного стеклопокрытия и его контактного слоя в основании теплоизоляционного композиционного пеностекла, полученного одностадийным способом из аморфно-кремнеземистых опок Туркестан-Урангайского месторождения // Инновационный потенциал науки и образования Казахстана в новой глобальной реальности – Ауэзовские чтения-14: матер. Междунар. научно-практич. конф. – Шымкент, 2016. – Т 1. – С. 80-84.
- 7 Жакипбаев Б.Е., Есимов Б.О., Адырбаева Т.А. Альтернативный пеноматериал на основе опок минерального сырья // Комплексное использование минерального

сырья. – 2013. – № 2. – С.92-102.

REFERENCES

- 1 Grigor'yeva N.A. *Opalopodobnyye struktury*. (Opal similar structures). *Vserossiyskaya molodezhnaya konf.: Sb. Tr.* (all-Russian Youth Conf.: Proceedings of the conf.). St-Petersburg, Russia, **2012**. 200 (in Russ.)
- 2 Khvorova I.V., Dmitrik A.L. *Mikrostruktury kremnistykh porod*. (The microstructure of siliceous rocks). *Trudy Geol. instituta AN SSSR = Proceedinga of Geol. Institute of the USSR*. **1972**. 246. 50 (in Russ.)
- 3 Mikhaylova O.A., Lygina T.Z., Grevtsev V.A., Aukhadayev F.L. *Teksturnyye i strukturnyye svoystva prirodnnykh i modifitsirovannykh dispersnykh sistem (polimineral'nyye tseolitovo-kremnistyye porody)*. (Textural and structural properties of natural and modified disperse systems (polymneral zeolite-siliceous rocks). *Struktura i dinamika molekulyarnykh system = Structure and dynamics of molecular systems*. **2007**. 1. 360-363. (in Russ.)
- 4 *Marketingovoye issledovaniye rynka pererabotki stekloboya*. (Market research processing of cullet) [Electron resource]. www.research-techart.ru/report/scrap-glass-recycling-market.htm. **2008**. (date of access: 16.05.2016) (in Russ.)
- 5 Zhakipbayev B.Ye. *Razrabotka i sozdaniye vysokoeffektivnoy tekhnologii penostekla na osnove kremnistykh kriptokristallicheskiykh osadochno-khimicheskikh porod YuKO*: (Design and creation of high performance cellular glass technology based on siliceous sedimentary cryptocrystalline chemical species SKR): *diss...PhDr., Tech.Sci.* (thesis for PhD, Tech.Sci.) / M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, **2014**. 117. (in Russ.)
- 6 Zhakipbayev B.Ye., Kadyrbekov M.A., Abdullin A.A. *Issledovaniye fazovogo sostava i formirovaniye struktury zashchitno-dekorativnogo oblitsovochnogo steklopokrytiya i yego kontaktnogo sloya v osnovanii teploizolyatsionnogo kompozitsionnogo penostekla poluchennogo odnostadiynym sposobom iz amorfno-kremnezemistykh opok Turkestan-Urangayskogo mestorozhdeniya* (The phase composition and structure formation of protective and decorative cladding glass coatings and the contact layer in the bottom of the thermal insulation composite foamed glass produced one-step process of the amorphous siliceous flasks Turkestan-Urangay deposit). *Innovatsionnyy potentsial nauki i obrazovaniya Kazakhstana v novoy global'noj real'nosti, Auezovskiye chteniya-14: Tr. mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* (Innovative potential of science and education in Kazakhstan in the new global reality, Auezov readings-14: proceedings of Internation. Sci.-pract. Conf.), Shymkent, **2016**. 1. 80-84 (in Russ.)
- 7 Zhakipbayev B.Ye., Yesimov B.O., Adyrbayeva T.A. *Alternativnyy penomaterial na osnove opokovogo mineral'nogo syr'ya* (Alternative foam based opoks minerals) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*, **2013**. 2. 92-102 (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Аморфты-кремнеземді опокалар негізінде жылу оқшаулағыш және қорғаныш-сәнді көбікті шыны композитін термосинтездеу мүмкіндігі және оның ішінен дәстүрлі технологиясының сызбасынан энергиякөлемді және экономикалық тиімсіз арнайы көпкомпонентті шынымассасын қайнату және түйіршектендіру процесін алынғаны қарастырылған. SiO₂-нің коллоидты бөлшектерінің алғашқы микробөлшектері қалыптасу механизмі кремний қышқылының мономерлері пайда болуымен, олардың кейінгі полимерлеу және бөлшектер қалыптасуымен басталатыны анықталған. Аморфты SiO₂-нің қалыптасқан сфералық бөлшектері факталды үлгідегі күрделі ішкі құрылымымен ерекшеленетіні анықталған, олар зерттелген глобулярлы силицитті опокалардың мысалында көрсетілген. Зерттелген опокалардың заттық және құрылымдық ерекшеліктері, сондай-ақ аморфты кремнеземнің танымал жоғары реакциялы әрекеті көбікті шыны композитті термосинтездеуі экспериментталды жұмыстарды жа-

сауға негізі болып табылды. Көбікті шыны композитінің оңтайлы температура-уақыт режимі орнатылған: 600-850 °C 10-15 °C/мин аралығында; 850 °C 25-30 минут ұстау және жай суыту. Алынған көбікті шыны композиттің үлгілері растрлық электронды микроскопта зерттелген, нәтижесінде алынған материал бүтін көбікті шыны композиті екенін көрсетеді, яғни суық мезгілдерде ғимараттар мен құрылыстардың сыртқы қабырғаларын қорғаныш-сәнді оқшаулануға болуы мүмкін. Алынған нәтижелер Қазақстан Республикасының жасыл экономикаға көшу шеңберінде пайдалануы мүмкін, оның Концепциясының екінші бағытын жүзеге асыру бойынша - тұрғын үй-коммуналдық шаруашылығының энергия тиімділігі.

Түйінді сөздер: көбікті шыны композиті, термосинтезі, аморфты-кремнеземді опокалар, фракталды құрылым, силикатты-натрийлі қоспасы

ABSTRACT

The possibility of thermosynthesis of heat insulating and protective-decorative foam-glass composite on the basis of amorphous siliceous silica clays, excluding from the scheme of the traditional technologies the energy-intensive, economically disadvantageous process of melting and granulation of special multi-component glass mass was studied. It has been established that the mechanism of formation of the primary microparticles of SiO_2 colloidal particles begins from the formation of silicic acid monomers with subsequent polymerization and the formation of nucleation. It was found that the resulting spherical particles of amorphous SiO_2 have a complex internal structure of fractal type, as shown by the example of the research silica clays, provided globular silicide formations. Substantial and structural features of the researched silica clays, as well as well-known high reactivity of amorphous silica have formed a basis for the formulation of these experimental works on thermosynthesis of foam glass composite. The optimum temperature and time mode for getting foam glass composite is 600-850 °C for 10-15 °C/minute, exposure at 850 °C during 25-30 minutes and annealing. The resulting foam glass composite samples were researched by a scanning electron microscope, which data indicate that the resulting material is a solid foam glass composite. It can be protective and decorative heat insulation of exterior walls of buildings and constructions from the cold. The results can be used in frame of Kazakhstan Republic transition to the "green" economy to implement the second direction of this concept - energy efficiency of housing and communal services.

Keywords: foam-glass composite, thermosynthesis, amorphous silica clay, fractal structure, silicate-sodium mixture.

Поступила 26.05.2016.