ралогиялық құрылысы, физика-механикалық қасиеттері бойынша зерттеулік жұмыстар жүргізілді. Жоғарыда аталған жергілікті керамикалық минералды шикізатты қолдана отырып құрамдары мен фарфор алу технологиялық схемасы және импорталмастыратын фарфорды алу технологиясы дайындалған Дайындалған массалар негізінде фарфор бұйымдарының тәжиребелік-өндірістік партиясы алынған. Жергілікті керамикалық минералды пайдалы қазбалар негізінде химия-минералогиялық құрылысы, физика-механикалық қасиеттері бойынша зерттеулік жұмыстар комплексті түрде жүргізілген. Фарфор массаларының дайындалғандары дәстүрліден шикізат компоненттерінің түрлерімен ажыратылады, оларда жымдасу температурасы төмендеу болады, фарфор қаңқасындағы шыны фазасымен кристалдық қатынасымен, үлкен дәрежедегі муллитизациямен, соған байланысты жоғары физика-механикалық көрсеткіштерге ие болып ажыратылады.

Түйін сөздер: фарфор, глазурь, керамикалық масса, каолин, саздар, кварц құмдары, дала шпатттары

Summary

The researches on chemical and mineralogical structure, physical and mechanical properties of technological samples of following minerals: kaolins, white-burning clays, silica sands, feldspars, quartzites and chalk, selected at the deposits Souzny, Berlinsky, Mugojar, Sarybulak, Grunch-Bulak and Shetpe are carried out. Compositions and technology for production of import-substituting porcelain, and based on them process flowsheet of porcelain production are developed with using the above listed ceramic minerals from domestic deposits. On the basis of the developed substance pilot batch of porcelain was produced. The complex studies of chemical and mineralogical structure, physical and mechanical properties of the porcelain substance compositions on the basis of domestic ceramic mineral products were conducted. The developed compositions of porcelain substances differ from traditional by fewer kinds of raw materials, have a lower sintering temperature, a favorable ratio of crystalline and glassy phases in porcelain shards, a greater degree of mullitization and, as a consequence, possess high physical and mechanical properties.

Key words: porcelain, glaze, ceramic substance, kaolin, clay, quartz sands, feldspar

Поступила 12. 03. 2013.

УДК 666.189.3

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

Б.О.ЕСИМОВ, Т.А.АДЫРБАЕВА, Б.Е.ЖАКИПБАЕВ*

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, г. Шымкент
*tatianaadyrbaeva@mail.ru

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПЕНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОПОКОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Рассматривается возможность получения пеноматериала теплоизоляционного назначения на основе высококремнеземистых опоковых горных пород, исключив из традиционной технологии энергоемкий и экономически невыгодный процесс варки и грануляции специальной пеностекольной массы. Установлено, что опоки, ранее считавшиеся криптокристаллическими, фактически являются своеобразной кремнеземистой породой, сложенной из мельчайших шариков, которые в свою очередь состоят из округлых капель аморфного кремнезема,

имеющих размеры на микроуровне. Выявленные вещественные и структурные особенности исследованных опок, а также известная высокая реакционная способность аморфного кремнезема послужили основой для постановки данных экспериментальных работ по синтезу пеноматериала. Изучены процессы спекания, происходящие во время термообработки при получении пеностекла. Показан характер влияния дисперсности исходных порошков опоки и температурно-временных условий термообработки на структуру и свойства получаемого материала. Определена оптимальная концентрация гидроксида натрия (13%), обеспечивающая образование из опоки аморфной вспенивающейся массы в процессе термообработки.

Ключевые слова: теплоизоляционный материал, пеностекло, опока, гидроксид натрия, газообразователь, термообработка

Введение. Проблема теплосбережения зданий и сооружений промышленного, жилого и культурно-бытового назначения, труб теплоцентралей и других в современном мире остается весьма актуальной. Известно, что основной путь снижения энергетических затрат в данном случае лежит в повышении термического сопротивления ограждающих конструкций с помощью эффективных теплоизоляционных материалов. Значимость такого подхода экономии топливно-энергетических ресурсов оценили промышленно-развитые страны Европы и Америки, где объем выпуска теплоизоляционных материалов на душу населения в 5-7 раз выше, чем в странах СНГ. Очевидна тенденция внедрения все более выгодных теплоизоляционных материалов и новых энергосберегающих технологий [1].

По данным Комитета по государственному энергетическому надзору основная часть энергопотерь приходится на отопление. Подсчитано, что до 70% теплопотерь в обычном здании «обеспечивают» окна и двери, а 30% тепла теряется через кровлю и стены. На обогрев 1 м^2 в нашей стране требуется в 4 раз больше топлива, чем в такой же холодной Финляндии. Потенциал энергосбережения в секторе теплоснабжения и теплопотребления, по оценкам экспертов, составляет не менее 20% и оценивается приблизительно в 4,6 млн. тонн условного топлива в год [2].

Улучшение сложившейся ситуации ожидается в ходе выполнения Основных направлений Государственной программы по форсированному индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан, где предусмотрены развитие производств конкурентоспособных, энергосберегающих строительных материалов, изделий и конструкций, а также расширение их минерально-сырьевой базы [2-4].

В номенклатуре теплоизоляционных материалов особое место отводится теплоизоляционному пеностеклу, характеризующемуся малым объемным весом, низким коэффициентом теплопроводности, биостойкостью и морозостойкостью.

В мировой практике, благодаря теоретическим и прикладным исследованиям И.И. Китайгородского, Л.М. Бутта, Т.Н. Кешишяна, Б.К. Демидовича, Ф. Шилла, Б. Лонга, Э.Л. Крейдла, Н.М. Павлушкина, В.А. Китайцева, Ю.П. Горлова, А.П. Меркина, А.А. Устенко и других, в этом направлении накоплен огромный научный и практический опыт.

Традиционно в производственных условиях пеностекло получают из специи ально сваренной и гранулированной стекломассы или же из боя стекла. Однако огра - ничения в объемах вторичного стекла нужного постоянного состава и дороговизна

вновь вырабатываемых стеклогранулятов обусловливают необходимость поиска подходящей минерально-сырьевой базы и разработки альтернативных технологий изготовления пеностекольных материалов за счет доступного и дешевого природного сырья.

В результате минералого-петрографических исследований и экспериментов по изучению термофизических свойств различных видов минерального сырья региона удалось установить, что одними из перспективных в этом плане являются местные кремнеземистые образования – опоки.

Среди горнорудного сырья в группу кремнеземистых пород входят трехкомпонентные по вещественному составу полезные ископаемые, состоящие из кремнезема, глинистых минералов и аутигенных минеральных включений. На территории Республики Казахстан они представлены диатомитами, опоками и трепелами и имеют повсеместное распространение. Всех их объединяют близкий химико-минералогический состав, осадочно-химическое происхождение и палеогеновый возраст. Запасы отечественных кремнеземистых пород практически неисчерпаемы и составляют более 1 млрд. тонн [5].

Цель работы - исследование возможности получения теплоизоляционного пеноматериала на основе высококремнеземистых опоковых горных пород, исключив из традиционной технологии энергоемкий и экономически невыгодный процесс варки и грануляции специальной пеностекольной массы.

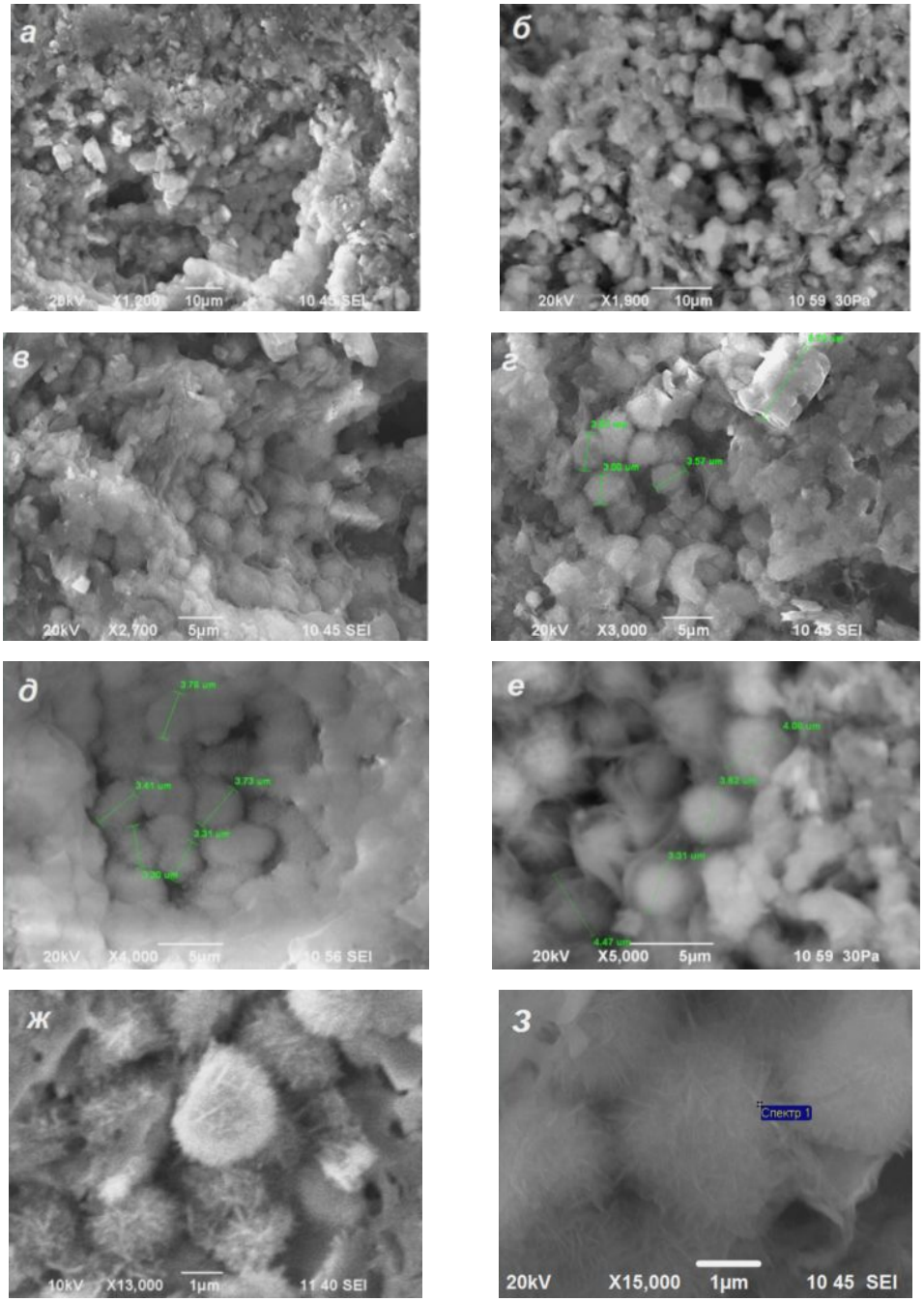
Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования проводились с использованием типичных опок из Кынгракского месторождения, расположенного вблизи поселка Капланбек Южно-Казахстанской области. Продуктивная толща месторождения палеоцен-эоценового возраста представлена опоками, которые залегают в виде линз мощностью 0,6-5,6 м, заключенных среди опоковидных глин. Последние прослеживаются полосой 2000х150 м вокруг одноименного купола.

Нами установлено, что опоки, ранее считавшиеся криптокристаллическими породами, на самом деле являются весьма своеобразными природными образованиями, сложенными из мельчайших сферических минеральных агрегатов, состоящих из округлых фаз аморфного кремнезема.

Электронно-микроскопические методы анализа выполнены в Испытательной региональной лаборатории инженерного профиля «Конструктивные и биохимические материалы» (ИРЛИП «КиБМ») ЮКГУ им. М.Ауэзова на низковакуумном растровом электронном микроскопе РЭМ JSM-6490LV фирмы JEOL (Япония) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 5 нм при ускоряющем напряжении 30 kV (изображение во вторичных электронах), ускоряющее напряжение – от 0,5 до 30 kV, увеличение – от х300 до х300 000, элементный анализ – от B до U. Пробоподготовка исследуемых образцов проводилась на комплексе оборудования фирмы Struers (Дания).

На снимках растровой электронной микроскопии при увеличениях в 1200-15000 раз и по результатам рентгеновского энергодисперсионного микроанализа отчетливо прослеживаются внутренняя структура исследуемых опок (рисунок 1) и хи-

мический состав (рисунок 2).



а, б, в, г, д, е – сфероидальные минеральные агрегаты; ж, з – центры конденсации

Рисунок 1 – РЭМ-фотоснимки опок Кынгракского месторождения

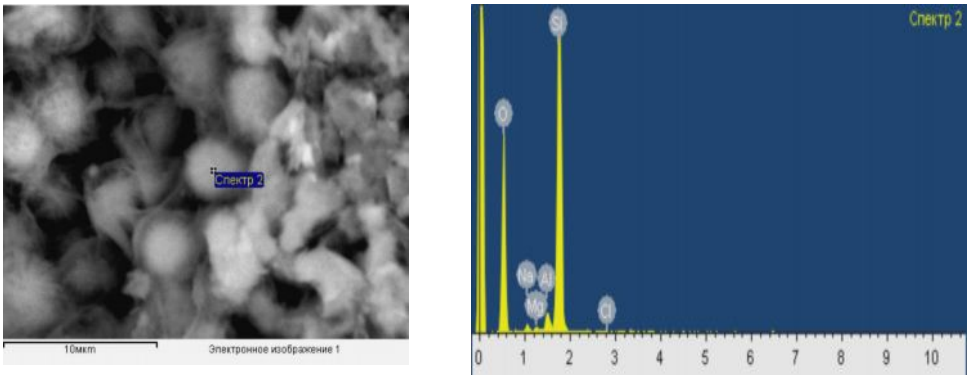


Рисунок 2 – РЭМ-фотоснимок опоки и элементный состав сфероидальной частицы

Мельчайшие сфероидальные агрегаты опок, скорее всего, сформированы путем группировок из округлых фаз аморфного кремнезема. Как известно, аморфный кремнезем имеет высокую молекулярную массу с диаметром частиц более 5 нм. Процесс внутренней конденсации и уплотнения привел к образованию отмеченных форм, сердцевина которых состоит из SiO_2, а поверхность покрыта группами водного кремнезема.

Как видно из рисунка 2, один из сфероидальных минеральных агрегатов размером в диаметре около 4 мкм имеет следующий состав, %: Si– 3,7; Al–1,9; Na–1,2; Mg–0,3;, а в пересчете на оксиды, %: SiO_2–93,5; Al_2O_3–3,6; Na_2O–1,62; MgO–0,5. Высокая, 93,5% и более, доля кремнезема в аналогичных агрегатах отмечается во всех исследованных образцах.

Вышеотмеченные вещественные и 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 [6].

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.

Установлено, что исследуемые опоки 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.

Процессы измельчения и механохимической активации исходного сырья являются одним из существенных этапов в производстве многих композиционных и теплоизоляционных материалов. Очень большое влияние на спекание оказывает размер зерен порошка опоки и их распределение по размерам. Скорость и достигаемая степень спекания сильно возрастают при уменьшении размера зерен, поэтому для интенсивного спекания требуется очень тонкое измельчение (менее 1 мкм), являющееся эффективным методом ускорения химических реакций, которые в свою очередь, протекают на поверхности раздела фаз. Также измельчение способствует механохимической активации физико-химических процессов, улучшающих однородность силикато-натриевой смеси.

Процесс помола опоки производился в планетарной мельнице, обеспечивающей тонкий помол за счет высокого ускорения и высокой энергонапряженности. Полезная емкость мельницы 2 дм^3 (4 стакана по 0,5 дм^3), частота вращения стакана 580 об/мин, частота вращения водила 320 об/мин, электрическая мощность 1,1 кВт. Мелющими телами являются шары с диаметром 10 мм, масса измельчаемой опоки 100 г, помол велся в реверсивном режиме.

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 же 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 было 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(SP), принцип действия которого основан на зависимости воздухопроницаемости слоя порошка от величины его удельной поверхности (рисунки 3 и 4).

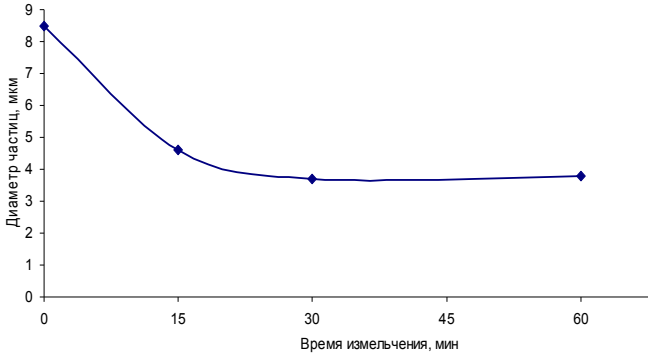


Рисунок 3– Зависимость диаметра частиц опок Кынгракского месторождения от времени измельчения

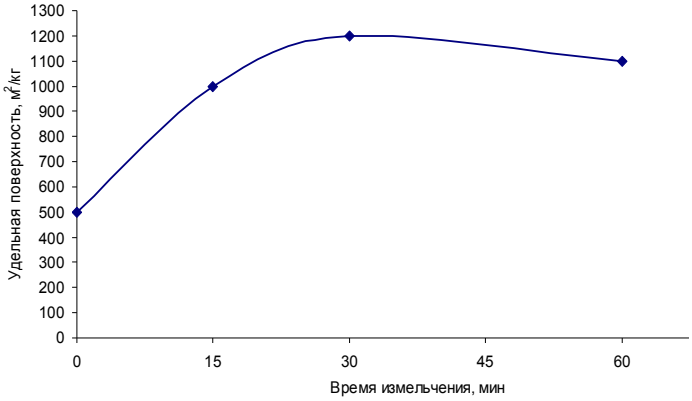


Рисунок 4 – Зависимость удельной поверхности опок Кынгракского месторождения от времени измельчения

Из рисунков 3 и 4 видно, что оптимальным временем помола является 30 минут, 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.

Эксперименты проводились на смесях на основе измельченной опоки с удельной поверхностью Sуд=500, 1000, 1100, 1200 м^2/кг, а в качестве газообразующей добавки опробован традиционный в данной технологии гидроксид натрия в 10-20% диапазоне.

В тщательно перемешанных смесях с различной концентрацией щелочного раствора вероятна различной интенсивности термодинамическая реакция растворения и силикатообразования:

$$n\mathrm{SiO_2}+2\mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{Na_2O} \cdot \mathrm{SiO_2} + \mathrm{H_2O}$$

Для вспенивания использовались металлические формы с размерами 50х50х50 мм, на внутренние стенки которых наносился слой глиняной смазки для предотвращения в процессе спекания прилипания образцов к стенкам формы, а сами формы располагались на металлической подложке с засыпкой из глинозема.

Подготовленные смеси равномерно загружали в формы, заполняя 40-45% их объема. Затем формы переносили в предварительно разогретую до 600^{0}С лабораторную муфельную электропечь для вспенивания. Далее спекание доводилось до температуры 850^{0}С в течение 40-50 минут, где скорость подъема температуры составляла 6-10 ^{0}С/мин. При данной температуре образцы выдерживали в течение 30 минут.

Оптимальный температурно-временной режим получения пеностекла (пенокремнезема) на основе исследуемых опок (рисунок 5), подобранный при проведении экспериментов следующий:

- температура загрузки форм в печь – 600^{0}С;
- скорость подъема температуры от 550^{0}С до 850^{0}С – 6-10^{0}С/мин;
- выдержка при 850^{0}С – 30 минут.

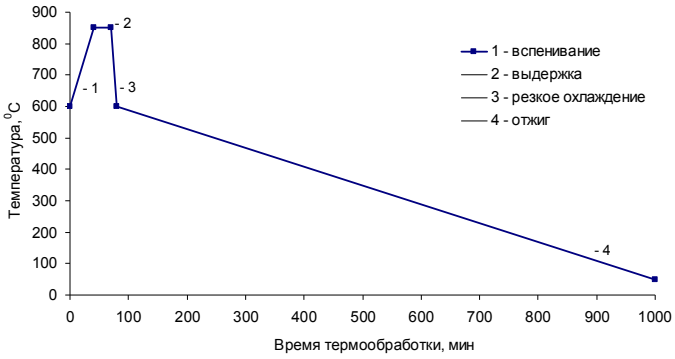


Рисунок 5 – Температурно-временной режим вспенивания пеностекла

В заключительной стадии полученные образцы подвергались отжигу – процессу медленного самопроизвольного охлаждения в печи от 850^{0}С до комнатной температуры в течение 18-20 часов.

Обсуждение результатов. Термообработанные смеси на основе опок при всех исследованных концентрациях раствора гидроксида натрия показали способность образовывать поры, характерные для пеноматериалов. Сырье после измельчения и механической активации в зависимости от концентрации газообразователя в различной степени успевает реагировать и при температурах вспенивания дает соответствующий эффект. Как видно из графика зависимости плотности и пористости полученного пеноматериала от удельной поверхности опоки в шихте и концентрации NaOH (рисунки 6 и 7), при 10%-ной и меньшей концентрации раствора структура образцов получилась недостаточно пористой, а при 15, 17 и 20%-ной концентрации образцы имели рыхлую структуру с крупными порами. Выявлено, что оптимальной является 13%-ная концентрация.

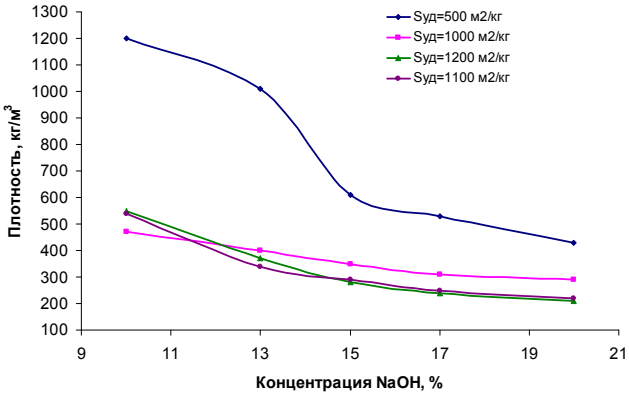


Рисунок 6 – Зависимость плотности пеностекла от удельной поверхности опок Кынгракского месторождения и концентрации NaOH

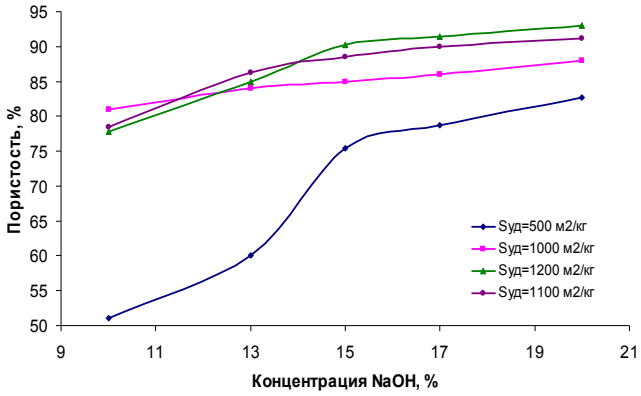


Рисунок 7 – Зависимость пористости пеностекла от удельной поверхности опок Кынгракского месторождения и концентрации NaOH

Из практики известно, что материалы с высокой пористостью и соответственно низкой плотностью обеспечивают лучшие теплозащитные свойства. Однако мелкопористая структура с большим количеством изолированных пор предпочтительнее, чем крупнопористая с высоким водопоглощением, когда большие поры-каверны более склонны сообщаться между собой.

Выводы. Один из типичных представителей природного кремнеземистого сырья – опоки Кынгракского месторождения, ранее считавшиеся криптокристаллическими породами, на самом деле являются весьма своеобразными природными образованиями, сложенными из мельчайших сферических минеральных агрегатов, состоящих из округлых фаз аморфного кремнезема

Выявленные вещественные и структурные особенности исследованных опок, а также известная высокая реакционная способность аморфного кремнезема послужили основой для постановки данных экспериментальных работ по синтезу пеноматериала

Определены оптимальные условия измельчения и механической активации опок для обеспечения необходимой интенсивности силикатообразования и вспенивания с участием газообразователя гидроксида натрия

Получено пеностекло (пенокремнезем) теплоизоляционного назначения непосредственно из природных опок, исключив из схемы традиционной технологии энергоемкий и экономически невыгодный процесс варки и грануляции специальной стекломассы

ЛИТЕРАТУРА

1 Бобров Ю.Л., Овчаренко Е.Г., Шойхет Б.М., Петухова Е.Ю. Теплоизоляционные материалы и конструкции: М.: Инфра-М, 2003. – 268 с.

2 Строительный вестник [электронный ресурс]. – URL. www.builder.kz

3 Государственная Программа по форсированному индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан на 2010-2014 годы. -Астана, 2010. – 95 с.

4 Программа по развитию строительной индустрии и производства строительных материалов в Республике Казахстан на 2010-2014 годы. - Астана, 2010. – 90 с.

5 Кулинич В.В., Антоненко А.А., Потеха А.В., Баякунова С.Я., Гойколова Т.В. Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник. – Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК, 2000. – Т. III. – 233 с.

6 Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. – М: Инфра-М, 2008. – 303 с.

REFERENCES

1 Bobrov Yu.L., Ovcharenko Ye.G., Shoykhet B.M., Petukhova Ye.Yu. *Teploizoljacionnye materialy i konstrukcii M.:Infra-M,* **2003,** 268 p (in Russ.).

2 Stroitelnyi vestnik [electronnyi resurs],:URL www.builder.kz (in Russ.).

3 Gosudarstvenaya Programma po forsirovannomu industrialno-innovacionnomu razvitiu Respubliki Kazahstan na 2010-2014 gody. *Astana,* **2010,** 95 p. (in Russ.).

4 Programma po razvitiu stroitelnoi industrii i proizvodstva stroitelnyh materialov v Respublike Kazahstan na 2010-2014 gody. *Astana*, **2010,** 90 p. (in Russ.).

5 Kulinich V.V., Antonenko A.A., Potekha A.V., Bayakunova S.Ya., Goykolova T.V. *Mestorozhdenija gornorudnogo syr'ja Kazahstana. Spravochnik, Almaty, Ministerstvo ekologii i prirodnyh resursov RK*, **2000**, *V. 3*, 233 p (in Russ.).

6 Rabuhin A.I., Saveliev V.G. *Fizicheskaya himyja tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh soedinenij. M.:Infra-M*, **2008**, 303 p (in Russ.).

Түйіндеме

Дәстүрлі технологиядан экономикалық тиімсіз болған энергосыйымдылығы жоғары балқыту және арнайы көбікті шыны массасын түйіршіктеу процестерін алып тастап, құрамы жоғары кремнеземді опока тау жыныстары негізінде жылуоқшаулағыш көбікті материал алудың мүмкіндіктері қаралған. Бұрын криптокристалды деп ойлаған опокалар шын мәнінде микродеңгейіндегі өлшемде аморфты кремнеземнің домалақ тамшыларынан тұратын өзгеше кремнеземді тау жынысының кіші шарлардан тұратыны анықталған. Зерттелген опоканың дәлелденген заттық және құрылыс ерекшеліктері және аморфты кремнеземнің атақты жоғары реакциялы белсендігі көбікті материал синтездеу эксперименталды жұмыстардың қоюына негізі болып табылған. Көбікті шыны алу кезіндегі термоөндеу уақытында болған күйдіру процесстері зерттелген. Алынған материалдың құрылымына және қасиеттеріне термоөндеудің температура-уақыт жағдайлары және опоканың ұнтақтарын дисперстік әсерінің сипаттамасы көрсетілген. Термоөндеу процессіндегі опокадан аморфты көбіктену массасы пайда болуын тудыратын натрий гидроксидінің оптималды концентрациясы анықталған (13%).

Түйін сөздер: жылуоқшаулағыш материал, көбікті шыны, опока, натрий гидроксиді, газ түзуші, термоөндеу

Summary

The possibility of obtaining heat-insulated foam material on the basis of highly siliceous silica clay rocks, excluding energy-intensive and economically inefficient processes of boiling and granulation of special foam glass mass from the traditional technology, is discussed. It is established, that silica clays, previously related to be cryptocrystalline, in fact are kind of siliceous rock composed from tiny beads, which are in turn are composed from rounded droplets of amorphous silica with microlevel size. Identified substantial and structural characteristics of the researched silica clays, as well as known high reactivity of amorphous silica became the basis for the carrying out these experiments

on synthesis of the foam material. The processes of sintering occurring during heat treatment at obtaining foam glass were studied. The nature of effect of the initial silica clay powders dispersibility and time-temperature conditions of heat treatment on structure and properties of obtained material was shown. The optimum concentration of sodium hydroxide (13%), which provides formation of foaming amorphous mass from silica clay in the process of heat treatment, was determined.

Key words: heat-insulated material, foam glass, silica clay, sodium hydroxide, gasifier, heat treatment

Поступила 17. 04. 2013.