

Доктор PhD **Б. Е. Жакипбаев**, к. т. н. **А. С. Колесников** (✉), к. т. н. **Г. С. Кенжибаева**,
 доктор PhD **Н. Е. Ботабаев**, к. т. н. **А. Н. Кутжанова**, к. т. н. **Г. М. Изтлеуов**,
 к. т. н. **Х. А. Аширбаев**, **Э. К. Ахметова**, **О. Г. Колесникова**

*Южно-Казахстанский государственный университет
 имени М. О. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан*

УДК 552.52:666.189.32

ИССЛЕДОВАНИЯ АМОРФНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПЕНОСТЕКЛА

Пеностекло известно главным образом как ячеистый теплоизоляционный материал, получаемый спеканием смеси стекольного порошка и газообразователя с последующим отжигом вспененного материала. В настоящей статье исследуется возможность получения теплоизоляционного пеностекла непосредственно из широко доступных аморфно-кремнеземистых природных опок, исключив из схемы традиционной технологии экономически невыгодные и энергоемкие процессы варки и грануляции специальной многокомпонентной стекломассы.

Ключевые слова: *аморфно-кремнеземистое сырье, опоки, силикатно-натриевая смесь, теплоизоляционное пеностекло.*

Аморфно-кремнеземистые осадочно-биохимические горные породы на территории Казахстана представлены опоками, опоквидными песчаниками и глинами, диатомитами, трепелами и спонголитами. Минерально-химическая особенность этих пород заключается в том, что они состоят из уплотненных в различной степени кремнистых остатков диатомей, радиолярий и игл губок, сложенных кремнеземом [1–8]. Геолого-промышленные типы месторождений этих полезных ископаемых представляют собой выдержанные по простиранию пластовые залежи мощностью от долей метра до 10 м, а иногда до 20–25 м среди терригенных осадков эоцена-палеоцена палеогенового периода [5–14].

Промышленное значение аморфно-кремнеземистых осадочно-биохимических горных пород обусловлено их высокой гидравлической активностью, малой кажущейся плотностью, высокой пористостью, фильтратононными, сорбционными, каталитическими, звуко- и теплоизоляционными, абразивными

и другими свойствами [5–14]. В промышленно развитых зарубежных странах эти породы используют для фильтрования, чистки и сепарации различных жидкостей, а также в качестве всевозможных наполнителей, в странах СНГ — при производстве цемента [12] в качестве гидравлических активных добавок, а также материалов для очистки масел и нефтепродуктов, в качестве наполнителей бумаги и пластмасс.

В Республике Казахстан аморфно-кремнеземистые осадочно-биохимические горные породы пока не нашли применения; имеются лишь скудные технологические исследования их пригодности в качестве активных минеральных добавок при производстве портландцемента. В этой связи цель настоящей работы — расширение минерально-сырьевой базы и вовлечение альтернативного природного широкодоступного аморфно-кремнеземистого сырья, запасы которых составляют более 1 млрд т, для получения теплоизоляционных пеностекольных строительных материалов [14]. Установлено, что наиболее перспективны для этих целей местные аморфно-кремнеземистые опоки, которые являются достаточно распространенными кремнеземистыми породами в Казахстане; некоторые из разведанных запасов, млн т, приведены ниже [14]:



А. С. Колесников

E-mail: kas164@yandex.ru

Северо-Казахстанская обл.:	
Айсорское.....	43,6
Костанайская обл.:	
Новоильинское.....	26
Качарское.....	96,2
Александровское.....	329
Сергеевское.....	65,5
Тогузакско-Шульгинское.....	33,3
Виктория.....	324
Актюбинская обл.:	
Кудукское.....	3,5
Кокнаринское.....	151,1
Акбулакское.....	108,9
Испай-Булакское.....	81,8
Западно-Казахстанская обл.:	
Шиповское.....	21,6
Кызылординская обл.:	
Тузольское.....	-
Южно-Казахстанская обл.:	
Туркестанское.....	0,17
Туркестанское II.....	0,2
Кынтракское.....	0,5
Дарбазинское.....	0,15
Жаусумкумское.....	0,03
Туркестан-Урангайское.....	8

Содержание кремнезема в аморфно-кремнеземистых осадочно-биохимических горных породах казахстанских месторождений колеблется от 57,7 до 93,5 %, в диатоми-тах от 62,6 до 83,65 %, трепелах от 67,56 до 76,0 %, спонголитах от 91,3 до 93,6 %. Породы Туркестан-Урангайского месторождения Южно-Казахстанской обл. сложены из аморфной массы колломорфного опала, незначительного количества монтмориллонита и примесей зерен кварца, глауконита, лимонита, полевых шпатов, чешуек мусковита, а также редко встречающихся реликтовых остатков радиолярий [5–8, 15]. Исследуемое сырье выбрано в качестве основного компонента силикатно-натриевой смеси для получения теплоизоляционных пеностекляных строительных материалов взамен используемого в традиционном энергоемком и экономически невыгодном технологическом процессе варки и грануляции специальной многокомпонентной стекломассы кристаллического кварцевого песка.

По данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, выполненного в Испытательной региональной лаборатории инженерного профиля «Конструктивные и биохимические материалы» ЮКГУ имени М. О. Ауэзова на низковакуумном растровом электронном микроскопе JSM-6490 LV (рис. 1), в исследуемых опоках установлено присутствие глинисто-опалового материала (78 %), вторичного кварца (10 %), алюмосиликата железа в форме глауконита (5 %), гидроксидов железа (2–3 %), слюды (2 %), полевого шпата, турмалина, циркона (1 %).

На начальном этапе формирования пеностекла его структура напоминает шаровую пену, для которой характерны незначительное насыщение газами и большая толщина разделительных стенок [1–4] (рис. 2). Пено-

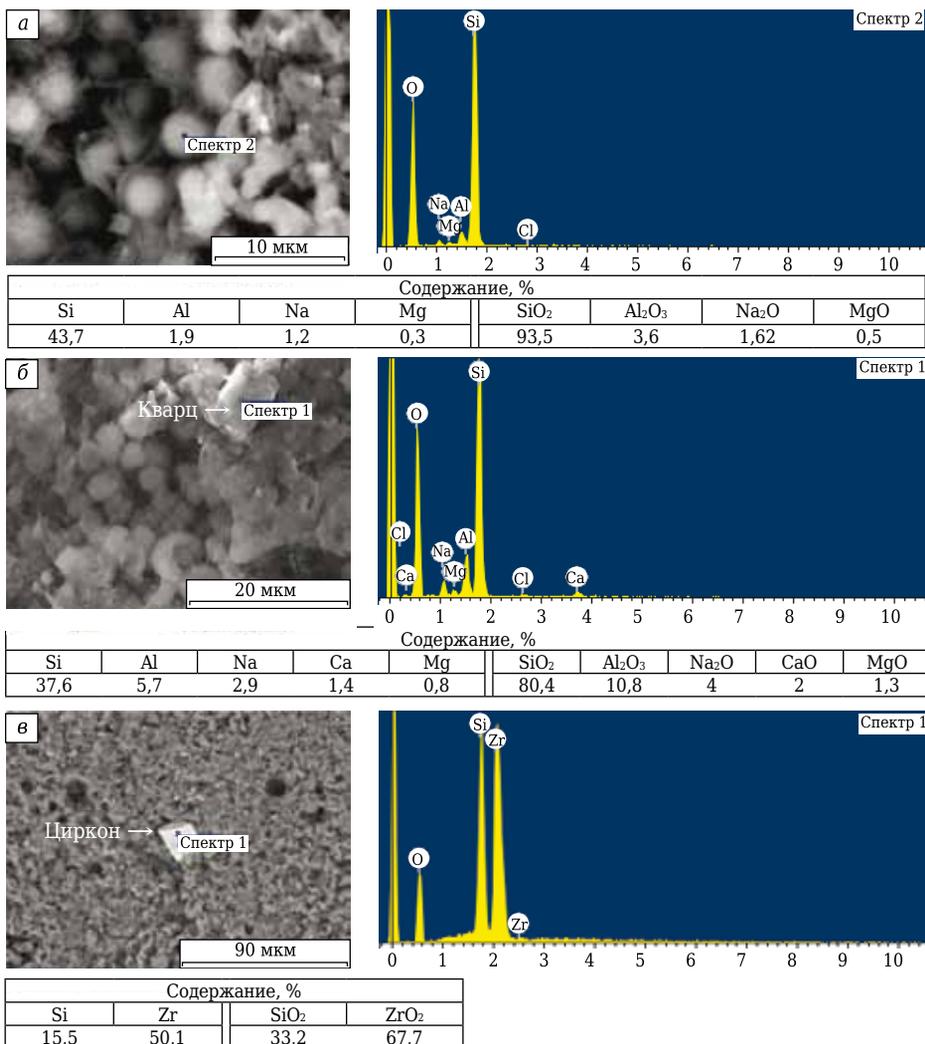


Рис. 1. Микроструктура аморфно-кремнеземистой осадочно-биохимической горной породы Туркестан-Урангайского месторождения: а — частицы аморфного кремнезема; б — вторичный кристаллический кварц в аморфном кремнеземе; в — циркон в аморфном кремнеземе

стекло — высокопористый материал (80–95 %), состоящий из воздушных ячеистых замкнутых или сообщающихся пор, разделенных перегородками из стекловидного вещества [9, 11]. В дальнейшем при формировании пеностекла кристаллическая фаза на стадии вспенивания тормозит равномерное развитие ячеек, а на стадии стабилизации повышает структурно-механическую прочность пиропластической пены.

В основе механизма вспенивания пеностекла лежат процессы капсуляции частиц газообразователя и последующий рост образовавшихся микропор, обусловленный химизмом реакций газообразования, фазовыми превращениями, вязкостью и поверхностным натяжением жидкой фазы и давлением газов, замкнутых в ячейках [1–4]. Максимум замкнутых ячеек образуется при вспенивании гомогенных расплавов с оптимальной вязкостью, в которых обеспечивается, с одной стороны, плавное и беспрепятственное пенообразование, с другой — высокая устойчивость сформированной пены за счет ее структурно-механического фактора [1–4].

При быстром нагреве (10–20 °С/мин) смеси в интервале 600–850 °С в результате небольшой однородной массы смеси и возникшего вследствие этого высокого температурного градиента на ее поверхности формируется газонепроницаемая пленка расплава, которая оказывает давление на внутренние слои смеси, а сама испытывает растяжение. При повышении температуры более нагретые поверхностные слои начинают вспениваться, в то время как более холодные внутренние слои продолжают спекаться, т. е. уменьшать свой объем. В результате этого между ними возникают усилия растяжения, которые приводят к частичному или полному разделению массы смеси на два слоя и могут явиться

причиной образования пустот. Их образование объясняется, очевидно, тем, что находящаяся в переходной зоне вязкая стекломасса под действием противоположных по направлению сил растягивается в неправильные нитевидные и перепончатые формы. Выделяющиеся при спекании слоя газы оказывают давление на эти предварительно оформленные пустоты — раздувают их, увеличивают и взаимно соединяют, в результате чего формируются крупные раковины. С повышением температуры, когда ядро спекаемой массы смеси переходит от спекания к вспениванию и газовыделение возрастает, в среднем слое увеличивается размер раковин, а для поверхностных слоев массы смеси характерна неравномерная пористость [1–4, 14–20].

Термическая поризация протекает за счет температуры и положительного роста энтропии во время увеличения объема системы, сопровождающегося возрастанием суммарной поверхности пористой структуры. Твердение исходной однородной смеси на основе опок в условиях нормальной температуры развивается медленно и связано с увеличением вязкотекучего состояния системы и образованием на поверхности газонепроницаемой пленочной структуры расплава, которая тормозит выделение паров воды из объема материала. Длительность потери воды в нормальных условиях силикатной сырьевой смесью во времени увеличивает вязкость за счет внутреннего перехода силикатного образования в полисиликаты с последующим выделением геля кремниевой кислоты, который в условиях дальнейшего испарения влаги переходит в стадию поликонденсации с образованием термодинамически устойчивых полимерных продуктов. Склонность силикатной системы к поликонденсации связана со стремлением ее устойчивого

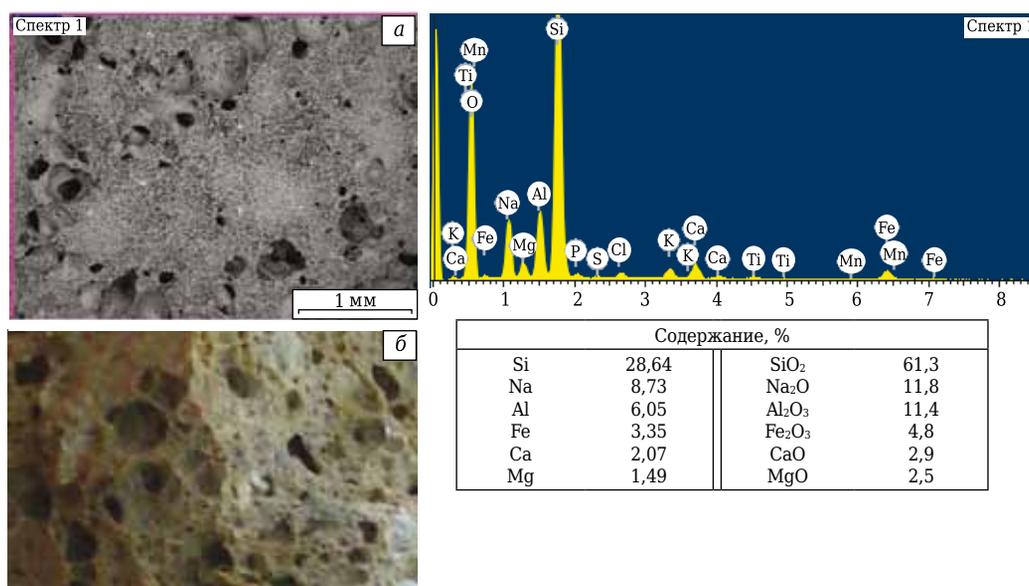


Рис. 2. РЭМ-микрофотография (а) и структура (б) пеностекляного материала, полученного из исследуемой породы

состояния к минимуму поверхностной энергии, а также с тем, что в ортокремниевой кислоте Si^{4+} может свободно иметь окружение из шести групп OH^- . По мере повышения температуры твердеющей силикатной системы она теряет физически связанную воду, поликонденсация нарастает. Цепочечная поликонденсация ортокремниевой кислоты приводит к образованию силоксановой связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$.

Содержание избыточного количества щелочи в смеси приводит к образованию силикатов натрия, а ее дефицит в результате увеличения количества ортокремниевой кислоты приводит к образованию силикатной связки, представляющей трехмерный полимер. Если в реакции участвует неорганический полимер, состоящий из шестичленных колец с повторяющейся группой Si_3O_7 , силикатная система формирует объемную структуру. При выделении воды образуется циклическая три-, тетра- и пентакремниевая силикатная система, которая имеет пространственную объемную структуру. При $99,5^\circ\text{C}$ свободная вода исчезает, а при $510,5^\circ\text{C}$ удаляется силанольная вода; активируются поликонденсация кремнекислородных анионов и распад силоксановых связей. При термическом вспучивании смеси порообразователем является в основном силанольная и молекулярная вода, связанная водородными связями с мостиковыми атомами кислорода.

Газообразователем, который входит в структуру силиката и превращается в пар лишь при $250-300^\circ\text{C}$, является гидратная вода, когда объем образующегося пара больше объема исходной воды в $600-4000$ раз. При вспучивании пар остается в массе смеси и способствует образованию ячеистой структуры, зарождению и росту газового пузырька, стабилизации размеров и их местоположения. Рост пузырьков и образование пор — сложные процессы, в которых формирование единичной газовой поры происходит не от

одной частицы газообразователя, а от их совокупности за счет объединения мельчайших газовых пузырьков при их росте и формирования межпорового пространства. Эти процессы начинаются и протекают одновременно во всей массе смеси, поэтому они не могут стянуться к одному пузырьку, поскольку расстояние между пузырьками по мере их объединения увеличивается. Пузырек вследствие большой разницы плотности газа и массы смеси стремится всплыть, что приводит к выходу газа из массы смеси и снижению равномерности поровой структуры. Известно, что основными факторами получения высокопористой ячеистой структуры являются постоянство пластично-вязких свойств смеси и устойчивая кинетика паровыделения при ее вспучивании [4, 13, 16, 18–20].

Вышеперечисленные особенности микроstructures и высокая реакционная способность аморфно-кремнеземистого сырья в процессах силикатообразования послужили основой дальнейших исследований его использования как альтернативного сырья в формировании пористой структуры теплоизоляционных пеностеклянных строительных материалов. На основании проведенных исследований аморфно-кремнеземистого сырья установлено, что:

- неравномерность разогрева до температуры вспучивания негативно сказывается на регулярности пор и прочности всей пористой структуры;
- давление паров воды при вспучивании смеси не должно превышать прочности при разрыве пленочных структур, образующихся из смеси в пиропластическом состоянии, иначе вместо однородной структуры с равномерно распределенными замкнутыми порами можно получить крупнопористый материал с пустотами и кавернами;
- возможно применение опок в качестве сырьевого компонента смеси для получения теплоизоляционного пеностекла по технологии, исключаяющей стеклоплавильный процесс.

Библиографический список

1. **Китайгородский, И. И.** Пеностекло / *И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян.* — М. : Промстройиздат, 1953. — 80 с.
2. **Шилл, Ф.** Пеностекло / *Ф. Шилл.* — М. : Изд-во лит-ры по строительству, 1965. — 307 с.
3. **Демидович, Б. К.** Пеностекло / *Б. К. Демидович.* — Минск : Наука и техника, 1975. — 248 с.
4. **Айлер, Р.** Химия кремнезема. В 2 ч. Ч. 1 / *Р. Айлер ; пер. с англ.* — М. : Мир, 1982. — 416 с.
5. **Кулинич, В. В.** Месторождения горнорудного сырья Казахстана : справочник. Т. I / *В. В. Кулинич, В. Г. Сагунов, Б. С. Ушкенов [и др.].* — Алматы : Мин-во экологии и природных ресурсов РК, 2000. — 372 с.
6. **Кулинич, В. В.** Месторождения горнорудного сырья Казахстана : справочник. Т. II / *В. В. Кулинич, Б. С. Ушкенов, С. Я. Баякунова [и др.].* — Алматы : Мин-во экологии и природных ресурсов РК, 2000. — 251 с.

7. **Кулинич, В. В.** Месторождения горнорудного сырья Казахстана : справочник. Т. III / *В. В. Кулинич, А. А. Антоненко, А. В. Потеха [и др.].* — Алматы : Мин-во экологии и природных ресурсов РК, 2000. — 233 с.
8. **Бишимбаев, В. К.** Минерально-сырьевая и технологическая база Южно-Казахстанского кластера строительных и силикатных материалов : монография / *В. К. Бишимбаев, Б. О. Есимов, Т. А. Адырбаева [и др.].* — Алматы, 2009. — 266 с.
9. **Бобров, Ю. Л.** Теплоизоляционные материалы и конструкции : учебник / *Ю. Л. Бобров, Е. Г. Овчаренко, Б. М. Шойхет, Е. Ю. Петухова.* — М. : Инфра-М, 2003. — 268 с.
10. **Рабухин, А. И.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / *А. И. Рабухин, В. Г. Савельев.* — М. : Инфра-М, 2008. — 303 с.
11. **Шутов, А. И.** Пеностекло : монография / *А. И. Шутов, П. А. Воля, В. И. Мосьпан, С. В. Алексеев.* — Белгород : Изд-во БГТУ, 2009. — 109 с.

12. **Худякова, Т. М.** Оптимизация сырьевых смесей с исследованием получения смешанных цементов и их физико-механических характеристик / Т. М. Худякова, А. С. Колесников, Б. Е. Жакипбаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 59–64. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-59-64>.

Khudyakova, T. M. Optimization of raw material mixes in studying mixed cements and their physico-mechanical properties / T. M. Khudyakova, A. S. Kolesnikov, B. E. Zhakipbaev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 76–81. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00312-2>.

13. **Леонович, С. Н.** Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов / С. Н. Леонович, Г. Л. Щукин, А. Л. Беланович [и др.] // Строительные материалы. — 2012. — № 4. — С. 84–86.

14. **Жакипбаев, Б. Е.** Разработка и создание высокоэффективной технологии пеностекла на основе кремнистых криптокристаллических осадочно-химических пород ЮКО : дис. ... доктора PhD: 6D07200. — Шымкент, 2014. — 117 с.

15. **Жакипбаев, Б. Е.** Теоретическая последовательность этапов полимеризации аморфного кремнезема и электронно-микроскопическое изучение опок / Б. Е. Жакипбаев, Б. О. Есимов, Т. А. Адырбаева, Е. А. Кан // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. — 2012. — № 1 (22). — С. 36–38.

16. **Иванов, К. С.** Методы активации шихты при получении пеностеклокерамики / К. С. Иванов // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 107–110.

Ivanov, K. S. Charge activation methods during foam glass-ceramic preparation / K. S. Ivanov // Refract. Ind.

Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 190–193. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0204-6>.

17. **Ventrella, Andrea.** Characterization of new glass coated foam glass insulating tiles by standard tests / Andrea Ventrella, Federico Smeacetto, Milena Salvo, Monica Ferraris // J. Mater. Eng. Perform. — 2012. — Vol. 21, № 11. — P. 2380–2388. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0164-9>.

18. **Shi, Huan.** Influence of aluminium nitride as a foaming agent on the preparation of foam glass-ceramics from high-titanium blast furnace slag / Huan Shi, Ke-qin Feng, Hai-bo Wang [et al.] // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. — 2016. — Vol. 23, № 5. — P. 595–600. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1271-7>.

19. **Reben, M.** The influence of TiO₂ and ZrO₂ on microstructure and crystallization behavior of CRT glass / M. Reben, M. Kosmal, M. Ziabka [et al.] // J. Non Cryst. Solids. — 2015. — Vol. 425. — P. 2015.

20. **Zhimalov, A. A.** Physical-chemical studies of gaizes as alternative raw materials for the production of foam glass and foam materials / A. A. Zhimalov, O. A. Nikishonkova, Yu. A. Spiridonov, I. D. Kosobudskii, M. A. Vikulova // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 387–390. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00091-9>. ■

Получено 16.03.19

© Б. Е. Жакипбаев, А. С. Колесников,
Г. С. Кенжибаева, Н. Е. Ботабаев,

А. Н. Кутжанова, Г. М. Изтлеуов, Х. А. Аширбаев,
Э. К. Ахметова, О. Г. Колесникова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция

<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>