

РАЗРАБОТКА БУДУЩЕГО МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ

Агишев Б.Т., Кализина А.Э., Агишева А.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург
Актюбинский региональный государственный университет
им. К. Жубанова, Республика Казахстан, г. Актюбинск

Одним из показателей современного конкурентоспособного образования является участие студентов в научных и прикладных исследованиях, в том числе с зарубежными ВУЗами. Приграничное с Казахстаном расположение Оренбуржья, сходные климатические условия создают предпосылки для совместных с ВУЗами Западного региона Республики Казахстан исследований перспектив создания строительных материалов из местного сырья.

Так, в Актюбинской области широко распространены горные породы, возникшие из осадков, отлагавшихся некогда на дне морей: глины, пески, песчаники, известняки, мергели, мел, опоки, фосфориты, кремнистые сланцы, диатомиты [1]. К юго-востоку и северо-востоку от Эмбы располагаются месторождения диатомита - Утесайский, Жалпакский, Кыргызский с суммарными запасами более 2 млрд. тонн. Этого достаточно, чтобы покрыть сегодняшние мировые потребности в 2 млн тонн в год. Добывать их можно открытым способом. Рядом находятся железная и автомобильные дороги.

Диатомит - это природный карьерный материал, тонкодисперсная осадочная горная порода кремнистого состава (до 88% SiO_2) с небольшой объемной массой (0,5-0,8 г/см³) и высокой удельной поверхностью (пористость 70-75%). За рубежом опал-кristобалитовые (кремнистые) породы известны под общим наименованием диатомитов, куда включаются такие их разновидности, как кизельгур (диатомитовая земля), высококремнистые трепелы и опоки, молерова земля (диатомит с содержанием глины до 30%).

В диатомитах кремнезем представлен преимущественно мельчайшими раковинками диатомовых водорослей, количество которых в породе может достигать 10-20 млн/см³. Известно около 10 тысяч видов диатомей. При жизни каждая водоросль имеет ажурный двустворчатый панцирь. После отмирания и выпадения водоросли на дно водоема органическая часть разлагается, а панцири, уплотняясь, образуют слой породы [2] (рисунок 1). Опоки имеют более высокую прочность, кремнезем в них представлен мельчайшими (менее 0,005 мм) глобулярными и микрозернистыми частицами. Трепелы по внешнему виду напоминают диатомиты, по микроструктуре – опоки.

Благодаря нанопорам 100% природный экологически безопасный материал является самым экологичным и безопасным сорбентом и теплоизолятором. Диатомит обладает большой пористостью, способностью к адсорбции, плохой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью. Благодаря специфическим свойствам диатомиты являются минеральным сырьем многоцелевого назначения [3,4] (рисунок 2).

Ведущим мировым производителем диатомитов является США, где в конце прошлого столетия производство диатомитов составляло 700 тыс. т или 40% мирового производства, из которых только 150 тыс. т вывозилось за границу по стоимости 190-200 долларов за тонну. Обожжённый американский диатомит фильтровального сорта поставлялся в Великобританию по цене 370-410 фунтов стерлингов за тонну. В США 72% диатомитов используется для производства фильтровальных порошков, в России 93-95% применяется для производства строительных материалов и 5-7% для получения фильтровальных порошков, причем фильтровальные порошки Россия ввозит из-за границы. В зависимости от обработки стоимость килограмма диатомита колеблется от 15-50 до 1000 рублей (диатомит пищевого качества).

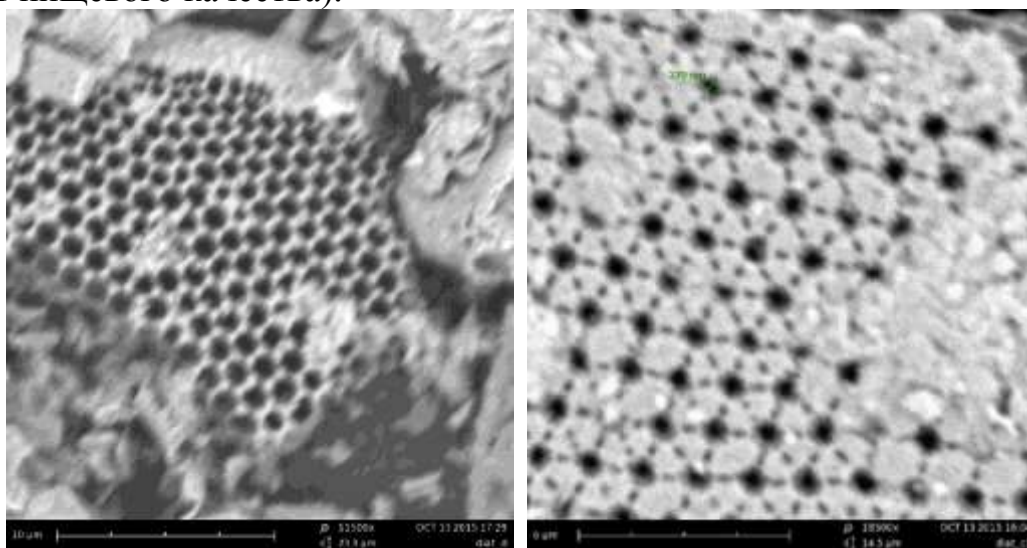


Рисунок 1. Морфологические особенности диатомита. Увеличение 11500 и 18500 раз. (Лаборатория «Нанотехнологии», 2016)

Между тем в Мугалжарском районе Актюбинской области диатомитовые поля слагают значительную часть отложений акчатской свиты палеогена, возникших 45–50 миллионов лет тому назад. К юго–востоку от Эмбы, примыкая к железной дороге, расположено Утесайское поле диатомитов площадью почти 100 квадратных километров. Здесь находятся Утесайское и Киргизское месторождения. Мощность диатомитового слоя здесь более 8 метров. Прогнозные ресурсы по этому полю оцениваются в более чем миллиард тонн. К северо–востоку от Эмбы в междуречье рек Ауиля, Кундызды и Эмба выделено Жалпакское поле диатомитов, площадью 84 квадратных километра. Здесь диатомиты обнажаются в виде белых обрывов высотой до 20 метров. Мощность продуктивного слоя диатомитов здесь 17 метров, а прогнозные ресурсы оцениваются почти в два миллиарда тонн.

Таким образом, на сегодняшний день назрела экологическая и экономическая необходимость целенаправленного изучения диатомита местных месторождений для создания материалов широкого спектра действия.

На рисунке 3 представлены результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии, проводимых в лаборатории «Нанотехнологии» АРГУ им. К. Жубанова (заведующий лабораторией Бекешев А.З.), образцов диатомита, прошедших термохимическую и механическую активацию при различных

температурах 130, 180, 200, 300 и 700 °С. Можно видеть отдельные фрагменты скелетов некогда вымерших диатомиевых водорослей с микро- и нанопорами. Подобное строение минерала и определяет комплекс уникальных свойств мугалжарских диатомитов.



Рисунок 2. Изучение применимости диатомита в сельском хозяйстве

При работе следует соблюдать технику безопасности. Диатомит не ядовит для человека, порошок также не опасно трогать. Однако, вдыхаемый диоксид кремния может вызвать ряд заболеваний, таких как силикоз, туберкулез, рак легких. Диатомовые частицы могут вызывать раздражение из-за их небольшого размера и абразивных свойств. При работе с диатомовой пылью следует использовать респиратор (рисунок 2).

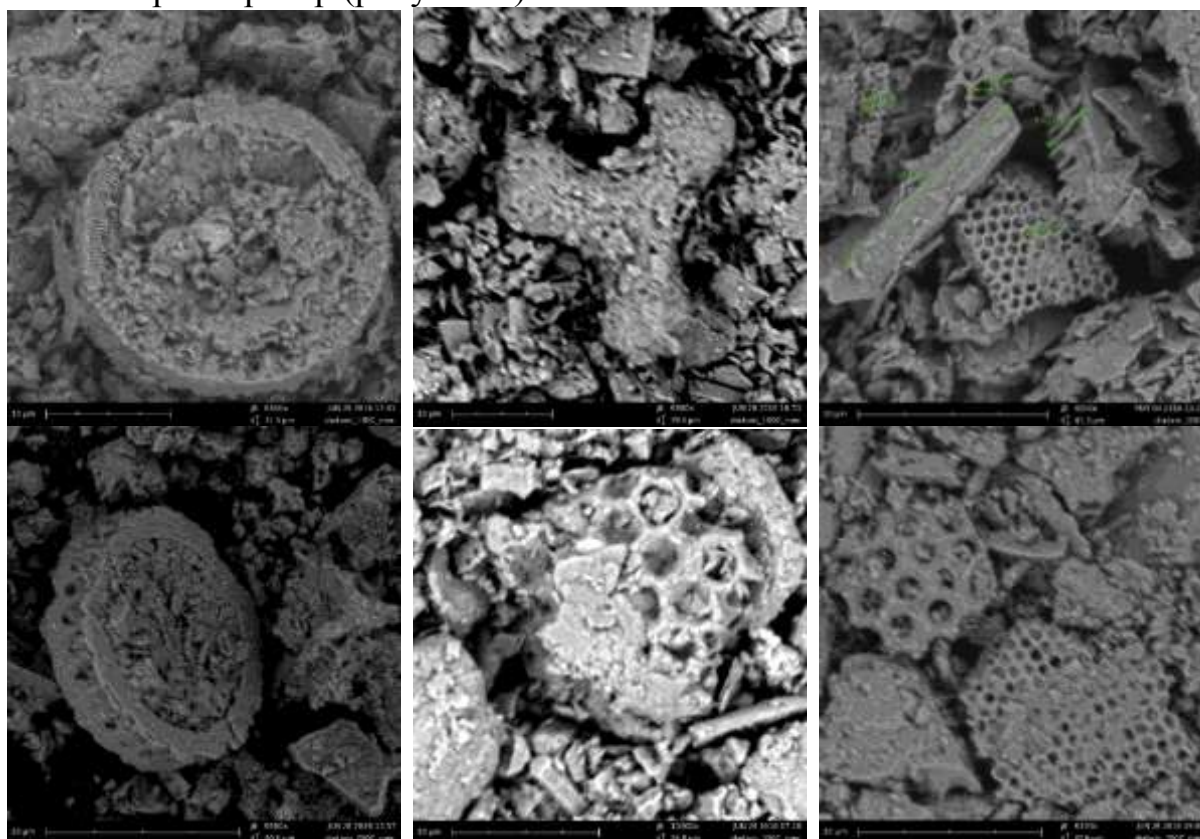


Рисунок 3. Образцы диатомита до и после термической обработки при 130, 180, 200, 300, 700 °С. Увеличение в 6300-10000 раз.

Визуально подвергшиеся термической обработке при различных температурах диатомовые порошки отличались цветом: серые до прокаливания они приобретали цвет от белого до розового и несколько кирпичного оттенков (рисунок 4), что говорит о структурных изменениях минерала, происходящих в ходе термической обработки. Оранжевый цвет термоактивированного диатомита объясняется переходом всего содержащегося в нём железа в форму оксида железа (III). При прокаливании диатомита при 850°C в течение 4 часов происходит частичное разрушение алюмосиликатов и переход Al_2O_3 в неактивное состояние: он включается в состав силикатной плёнки на поверхности частиц.

В состав диатомитов входят такие элементы, как кремний, алюминий, железо, магний, кальций, калий, натрий, титан, фосфор, кислород. С целью удаления ионов тяжелых металлов в процессах водоочистки имеет значение определение и последующее удаление из состава фильтровального материала «мешающих» элементов – алюминия и железа. По этой причине в составе мугалжарского диатомита определялись именно эти элементы. Анализ на содержание отдельных элементов проводился по стандартным методикам. Для проведения химического анализа исходный минерал вручную измельчался до требуемых размеров и подвергался термической обработке в течение определенного времени.



Рисунок 4. Термическая обработка приводит к изменению оттенка

Химический анализ проводился спектрофотометрическим методом. Длина волны максимального светопоглощения при определении содержания алюминия составляет 430 нм (рисунок 5) и при определении содержания железа составляет 520 нм (рисунок 6).

Результаты измерения оптической плотности растворов сравнения при определении содержания ионов алюминия и железа представлены в таблицах 1 и 2. Соответствующие калибровочные графики показаны на рисунке 7.

Среднее значение оптической плотности по результатам трех измерений при определении содержания алюминия составляет $A=0,077$, что соответствует содержанию оксида алюминия в минерале 7,84% Al_2O_3 . Среднее значение оптической плотности по результатам трех измерений при определении содержания железа составляет $A=0,010$, что соответствует содержанию оксида железа в минерале 3,00% Fe_2O_3 .

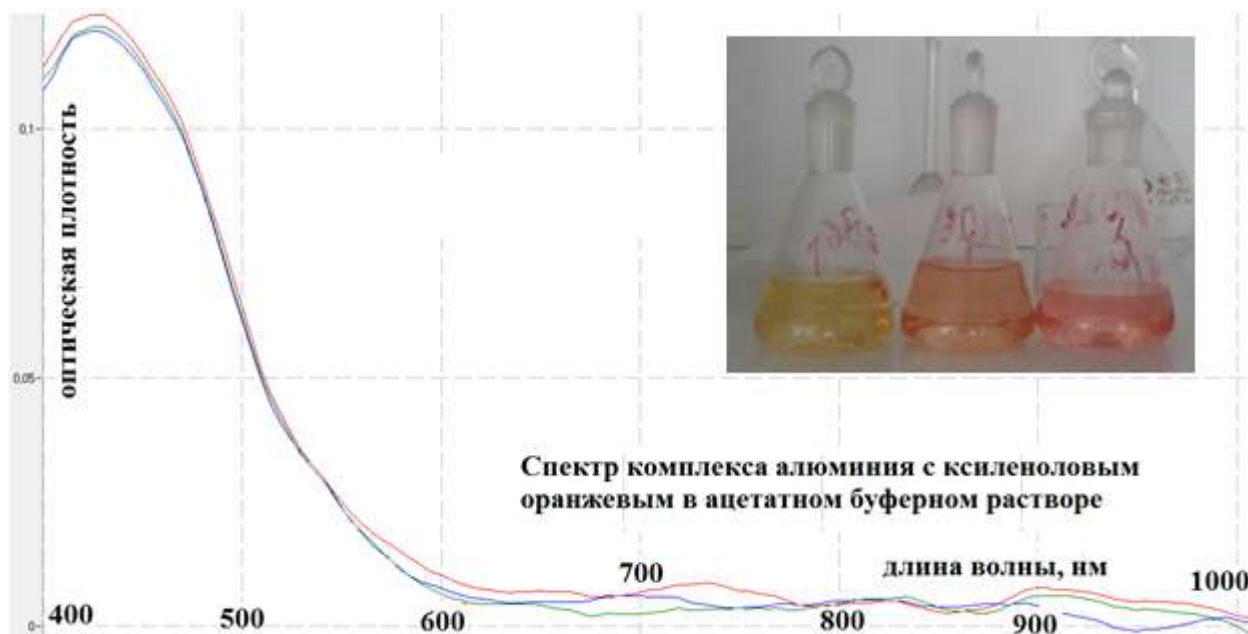


Рисунок 5. Определение длины волны максимального светопоглощения при определении содержания алюминия

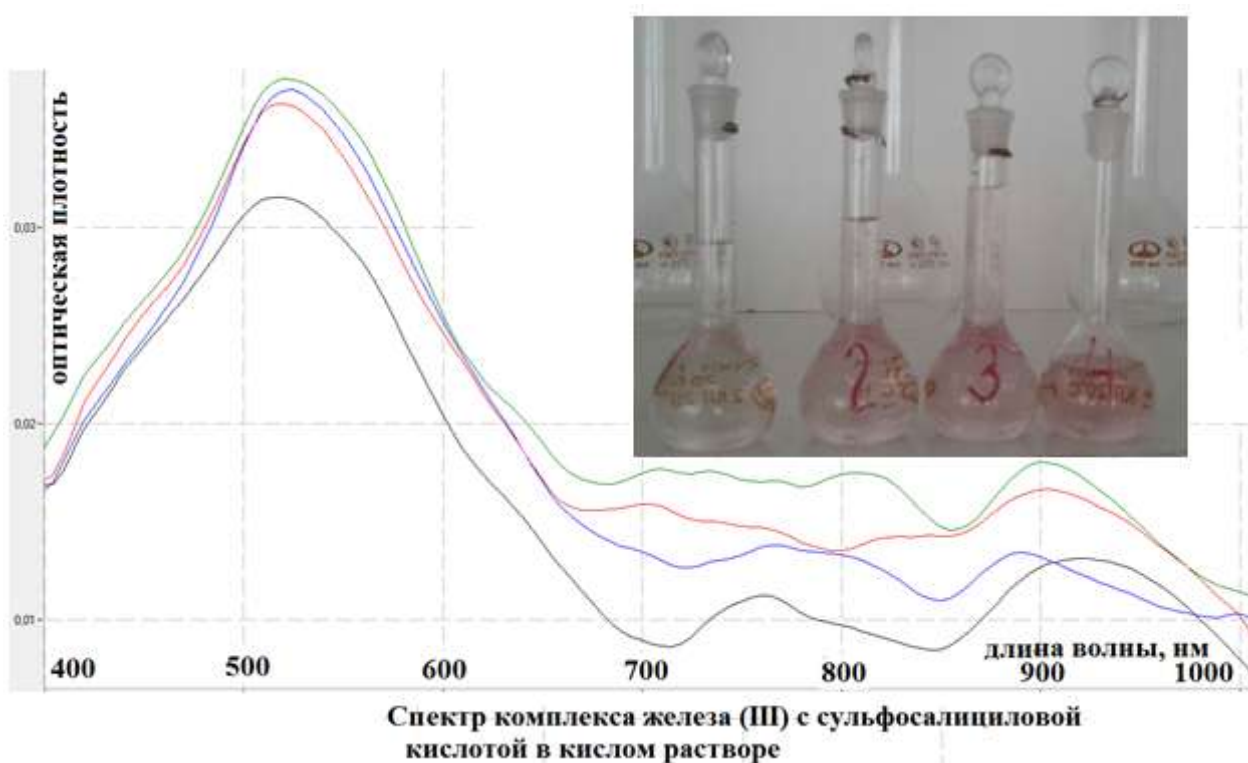


Рисунок 6. Определение длины волны максимального светопоглощения при определении содержания железа

Содержание воды в минерале найдено в среднем в количестве 3,15%. При этом органические примеси, выгорающие при температуре 180°C, составляют в среднем 12,87%.

Для удаления оксидов металлов из мугалжарского диатомита проводилась последовательная обработка минерала, заключавшаяся в измельчении, прокаливании и взаимодействии с раствором соляной кислоты в течении четырех часов. Подготовленный таким образом материал промывался несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора. Незначительное количество ионов алюминия и железа (III) было обнаружено в водопроводной воде, пропущенной через слой обработанного порошка диатомита. Можно констатировать снижение содержания ионов алюминия и железа (III) в воде, пропущенной через подготовленный указанным методом материал [5].

Таблица 1. Зависимость оптической плотности растворов сравнения от концентрации ионов Al^{3+}

№	V рабочего р-ра, мл	C Al^{3+} , мг/см ³	Оптическая плотность A
1	0	0	0
2	4	0,0036	0,045
3	12	0,0108	0,125
4	24	0,0216	0,182

Таблица 2. Зависимость оптической плотности растворов сравнения от концентрации ионов Fe^{3+}

№	V рабочего р-ра, мл	C Fe^{3+} , мг/см ³	Оптическая плотность A
1	0	0	0
2	5	0,5	0,014

3	10	1,0	0,030
4	15	1,5	0,035
5	20	2,0	0,050

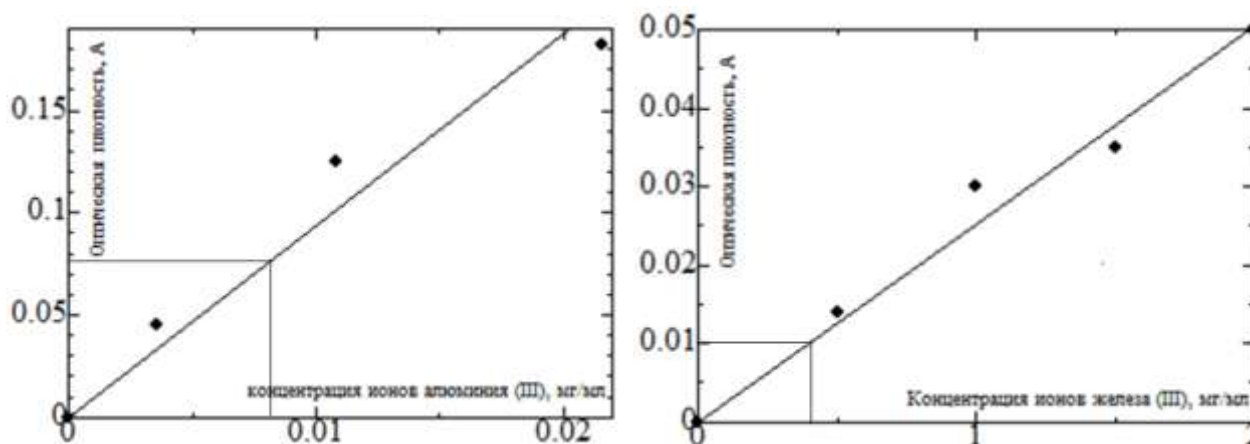


Рисунок 7. Калибровочные графики для нахождения концентрации алюминия и железа (III) спектрофотометрическим методом

Результаты проведенных экспериментов подтверждают фильтровальные свойства мугалжарского диатомита. Однако, исследования должны быть расширены, поскольку в ходе эксперимента выявилась недостаточная скорость прохождения воды через слой диатомита в картриджах Aquarhog. Причиной медленного движения жидкости может быть качество порошка (рисунок 3), наличие большого количества фрагментов (обломков) диатомиевых скелетов по сравнению с количеством этих скелетов, сохранивших свою целостность.

Возможно использование мугалжарского диатомита для развития промышленности местных строительных материалов, что разгружает транспорт от перевозок на дальние расстояния, позволяет использовать для их изготовления побочные продукты других отраслей промышленности. Это удешевляет строительство и способствует решению экологических проблем, улучшению условий среды обитания.



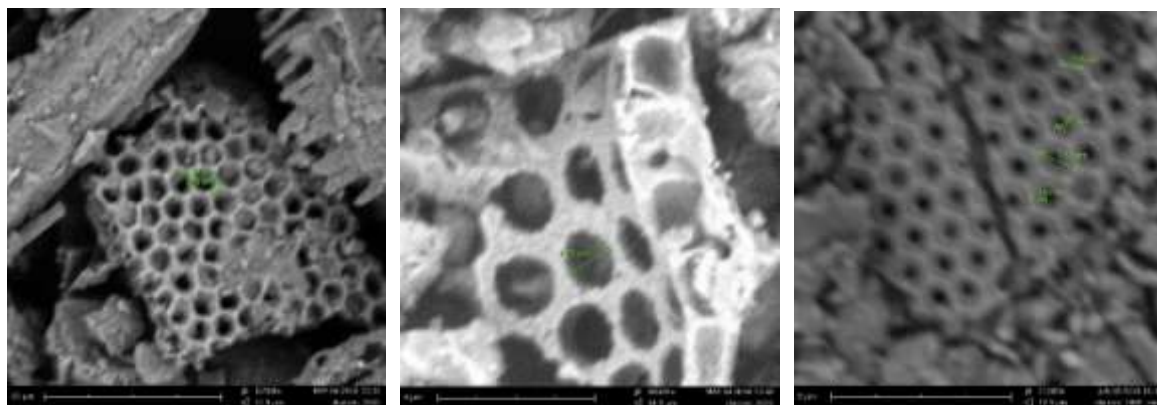


Рисунок 8. Размер пор мугалжарского диатомита от 200 нм определяет его влагоудерживающие свойства. Увеличение 12500-21500 раз

На сегодняшний день предполагается изучение перспективности мугалжарского диатомита для производства следующих строительных изделий и материалов [6-8]:

- Крошка диатомитовая обожженная (термолит) - экологически и химически инертный сыпучий материал с высокими теплоизоляционными свойствами, создающий «эффект термоса» - зимой в помещении теплее, летом прохладней. Это самый дешевый современный утеплитель, сокращающий энергозатраты. Известно, что местное население активно применяет нативный диатомит в качестве засыпной порошковой изоляции.

- Гидравлические добавки при получении белых цементов. Следует рассмотреть гидравлическую активность и степень белизны (коэффициент яркости по молочному стеклу). При производстве белых цементов в состав клинкера вводится до 6% диатомитов. Использование наночастиц оксида кремния должно улучшить механические свойства материала и стабилизировать важнейшие валентные взаимодействия Ca-Si-H, связывая материал, уменьшая вымывание кальция и увеличивая его влагоустойчивость.

- Легковесный строительный кирпич в отличие от обычного вдвое легче, обладает высокими тепло- и звукоизоляционными характеристиками, однако менее морозостоек и прочен. Теплоизоляция здания будет выше, а масса конструкции гораздо меньше. Для производства могут использоваться средне- и низкокачественные глинистые разновидности диатомита, непригодные для целей водоочистки.

Таким образом, в совместной работе были проведены исследования мугалжарского диатомита методами сканирующей электронной микроскопии и спектрофотометрии, продолжаются исследования его применимости в качестве фильтрующего материала, минерального удобрения, влагорегулирующего материала (рисунок 8) и инсектицида, а также определены сферы развития дальнейших исследований мугалжарского диатомита в качестве экологически безопасного и недорогого строительного материала, способного стать одним из прогрессивных направлений «зеленой» экономики Актюбинской области.

Список литературы

1. Дистанов У. Г. Геолого-промышленные типы месторождений осадочных кремнистых пород СССР. Критерии их прогноза и поисков // М.: Наука, 1987. – С. 157 – 167.
2. Оспанова Н. К. Нескелетное и скелетное биоминералообразование в истории Земли // Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия. – Сыктывкар: Ин-т геологии Коми, 1996. – С. 58.
3. Боброва Е. К., Бобров А. А. Минеральные новообразования диоксида кремния в растениях и почве // Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия. – Сыктывкар: Ин-т геологии Коми, 1996. – С. 50.
4. Использование соединений кремния в сельском хозяйстве / В. М. Дьяков, В. В. Матыченков, В. А. Чернышев, Я. М. Аммосова // Актуальные вопросы химической науки и технологии и охраны окружающей среды. Вып. 7. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 32 с.
5. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия // Электронная обработка материалов. - 2011. - № 6. –Том 47. - С. 59-68.
6. Пустовгар А.П. Эффективность применения активированных диатомитов в сухих строительных смесях // Строительные материалы. - 2006. - №6 (622). – С. 62-64.
7. Селяев В.П., Неверов В.А., Куприяшкина Л.И., Маштаев О.Г. Природные и искусственные микрокремнеземы в качестве наполнителей вакуумных изоляционных панелей // Строительные материалы. – 2014. - № 10. – С. 59-65.
8. Селяев В.П., Осипов А.К., Куприяшкина Л.И., Седова А.А., Кечуткина Е.Л., Супонина Л.А. Возможность создания теплоизоляционных материалов на основе наноструктурированного микрокремнезема из диатомита // Наука: 21 век. – 2011. - № 3 (15). – С. 76-86.