

Р. І. Семенен

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів
roman.semegen@gmail.com**ВИКОРИСТАННЯ ТУФОАРГІЛІТІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПОРИСТИХ
СКЛОКЕРАМІЧНИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ**<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.041>

Досліджено можливість використання цеолітовмісних туфоаргілітів Закарпаття в шихтових складах системи “зламки скла–глина–цеоліт”. Проведено їх оптикомікроскопічні, термогравіметричні та рентгенофазові дослідження. Досліджено параметри шлікеру, умови гранулювання розроблюваних мас. Здійснено випал зразків за швидкісними режимами. Одержано легкий пористий матеріал низькотемпературного спікання.

Ключові слова: туфоаргіліт, гранулювання, гранульований склокристалічний матеріал, швидкісний режим, низькотемпературне спікання.

Вступ

Пористі матеріали силікатної природи характеризуються широким спектром експлуатаційних властивостей, що забезпечує значну довговічність, надійність, екологічність та стабільність властивостей під час їхньої експлуатації в різних середовищах. Серед таких матеріалів вирізняють керамзит, вермикуліт, перліт, піноскло тощо. Однак в умовах сучасного ринку кожен із зазначених матеріалів має низку обмежуючих особливостей, що звужує сфери їх застосування. Це зокрема дефіцитність сировинних ресурсів, значні енергетичні витрати, які зумовлені технологічними особливостями приготування напівфабрикатів та значними температурами поризування (1100–1180 °C), внаслідок чого ціна готової продукції значно зростає.

Перспективним в цьому аспекті є піноскло, що виготовляється як у вигляді блоків різної товщини, так і у вигляді дробленого щебеню чи грануляту різного фракційного складу. На жаль, в Україні цей матеріал виготовляється тільки на одному підприємстві – “НПП Технологія” під торговельною маркою PINOSKLO. Класична технологія виробництва такого матеріалу [1] передбачає використання в складі шихти понад 95–98 %(мас.) спеціально звареного скла або зламків скла різного хімічного складу та тонкомелених додатків, які зумовлюють процес поризування шихти в тунельних печах за лінійним режимом нагрівання за температури 800–900 °C з тривалістю процесу 3–5 год. Варто

зазначити, що така технологія забезпечує відповідну якість продукції. Однак, ці обставини є обмежувальним чинником щодо зниження ціни на матеріал. Враховуючи це, розроблення нових складів шихти на основі місцевих видів дешевої сировини та відпадків виробництва, а також поризування цих мас за швидкісними режимами є актуальним завданням, що дасть змогу розширити сировинну базу та суттєво знизити енерговитрати і, в кінцевому варіанті, вартість готової продукції.

У Західному регіоні України, зокрема, в Закарпатській області, є значні запаси алюмосилікатної сировини у вигляді перлітів [2], цеолітів та цеолітовмісних порід, які характеризуються стабільним складом та властивостями і можуть використовуватись для виробництва різних пористих матеріалів [7].

Роль алюмосилікатних порід, що містять у своєму складі молекули води і використовуються для виробництва пористих матеріалів частково досліджена рядом авторів [2, 7]. Відомо, що ці матеріали одержувались винятково з мономінеральних мас за сухими технологіями, які не давали змоги змінювати склад маси, а технологічний процес регулюється лише такими параметрами, як температура та час витримки.

Роботами [3] встановлено, що використання місцевих легкотопких глин у суміші зі зламками скла, а також використання в цій суміші доменних шлаків [4] та інших матеріалів різноманітної природи [5, 6] дозволяє одержати пористий матеріал за умов рівномірного нагріву.

У роботі [7] показано можливість впливу цеолітовмісних туфітів та туфоаргілітів на спучуваність керамзитових мас. Спучення таких мас зумовлює зменшення середньої густини без зниження міцності гранул. Однак, варто зазначити, що спучення цих мас відбувається за температур 1100–1175 °С.

Результати, наведені в роботах [8–15], показують можливість використання цеолітових порід для виробництва легких, пористих скло-керамічних матеріалів за різноманітними технологіями.

Тому розроблення складів мас із використанням водовмісних алюмосилікатів цеолітового типу, а також дослідження технологічних параметрів виробництва на основі нових мас є актуальним як з наукового, так і технологічного аспектів.

Мета роботи – дослідження технологічних параметрів використання цеолітовмісних туфоаргілітів Закарпаття в шихтових складах для виготовлення пористих склокерамічних матеріалів низькотемпературного спікання.

Матеріали та методи досліджень

У роботі використовували зламки скла безбарвної тари, сіра глина Яворівського родовища, туфоаргіліти Сокирницького родовища відібрані Закарпатською геологічною експедицією.

Вивчення мікроструктури досліджуваних зразків, визначення вмісту окремих мінералів проводили з використанням оптичних мікроскопів та електронного мікроскопа типу РЕМ-106И.

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) сировинних матеріалів виконували за допомогою дериватографа Q-1500 системи Paulik, Paulik, Erdey в середовищі повітря зі швидкістю підняття температури 5 °С/хв. Рентгенофазові дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4.07М з $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ випромінювання.

Поризування матеріалів здійснювали в лабораторний електропечі типу СНОЛ 1,4.2,5.1,2/12,5 – ІІ1.

Визначення властивостей поризованого матеріалу здійснювали з використанням приставки для гідростатичного зважування на електронних вагах з точністю зважування $\pm 0,01$ г.

Результати досліджень та їх обговорення

Поризування глинистої сировини і спеціально шихтованих мас є одним із складних фізико-хімічних процесів, результат якого залежить від природи та властивостей компонентів, їхнього співвідношення та збігу в часі різних процесів, що відбуваються в гранулі під час випалу. Особливої ролі ці процеси набувають за умов низькотемпературного випалу за швидкісними режимами.

Автори [10–12] розробили низку шихтових складів та способів поризування гранульованих пористих склокерамічних матеріалів на основі системи “зламки скла – глина – цеоліт”, де як цеоліт використовували цеолітові туфи Закарпаття, що застосовуються як сировина для хімічної промисловості та виробництва скловиробів.

Однак варто зазначити, що за даними геологорозвідувальних робіт у районах залягання цеолітових туфів є значні поклади туфітів та туфоаргілітів, які відрізняються властивостями, вмістом та мінералогічним складом цеолітів і сьогодні практично не використовуються.

Для розроблення нових складів мас із використанням туфоаргілітів використовували зламки віконного скла та глину Яворівського родовища, на основі яких розробляли маси з використанням цеолітових туфів [12].

Результатами оптичного аналізу встановлено, що туфоаргіліти характеризуються алевритово-пелітовою і кристало-вітрокластичною структурою (див. рис. 1).

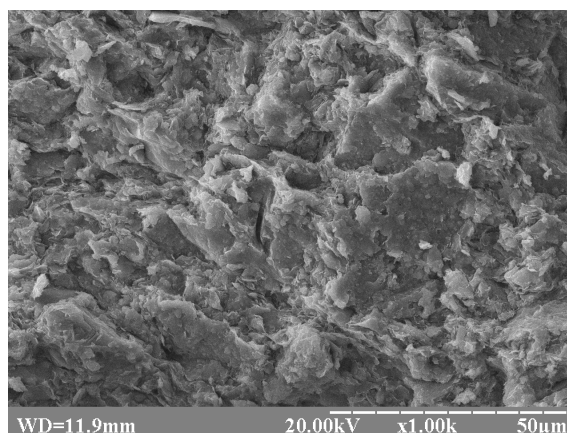


Рис. 1. Мікроструктура туфоаргіліту

Для більш закристалізованих туфоаргілітів (тип 1) кристалокласти становлять до 10 %(мас.) об'єму породи. Вітрокластична складова пред-

ставлена уламками кислого вулканічного скла різної форми розміром 0,03–0,08 мм. Незначний розмір кристалів не дає можливості їх ідентифікувати оптичним методом. Вміст цієї складової з вулканічним склом становить 30–35 % (мас.). Гідрослюда в пробі представлена у вигляді дрібних лусочок, розміром 0,01 мм і менше. Кальцит знаходиться в вигляді зростків розміром 0,01–0,04 мм у кількості до 7 % (мас.). У пробі міститься до 10 % (мас.) домішок осадових матеріалів кислого складу.

Для другого типу туфоаргілітів характерним є підвищений вміст глинистих мінералів у вигляді гідрослюди в кількості 53–65 % (мас.). Цеоліти присутні в межах 24–29 % (мас.), кальцит 2–3 % (мас.) у вигляді дрібних зламковидних зерен розміром 0,02–0,03 мм. Кристалокластична складова становить до 7 % (мас.). Осадова складова складається з глин, дрібних лусочок слюди, залишків органічного детриту та мало чисельних зростків зерен піриту.

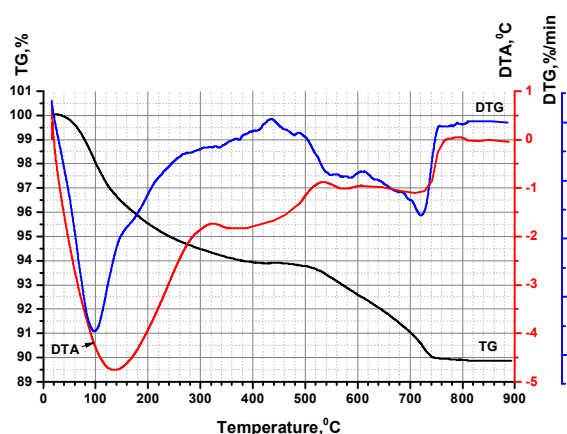


Рис. 2. Термограма туфоаргіліту

Диференціально-термічні дослідження (рис. 2) туфоаргілітів показують наявність трьох піків ендотермічної природи на кривій ДТА з максимумами 139, 570 та 710 °С. Перші два ендоефекти пов'язані з виділенням фізичної і гідратної та хімічно зв'язаної води глинистою складовою. Значна площа першого ендоефекту та характер зміни кривої TG в температурному діапазоні 20–400 °С зумовлена складним характером зв'язку різних форм води мінеральної складової породи. Третій ендоефект ймовірно зумовлений руйнуванням кристалічної ґратки глинистої складової та розкладом карбонатів, наявність яких підтверджено даними оптико-

мікроскопічного та рентгенофазного аналізів (рис. 2). ВПП за 900 °С становить 10,08 %. Глиниста складова цієї проби представлена мінералом іллітового складу.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 3) туфоаргіліт є цеолітовмісною породою. Цеолітова складова – клиноптилолітового типу (d/n 0,886; 0,792; 0,40; 0,342 нм) із домішками кварцу (d/n 0,415; 0,334; 0,313; 0,279 нм), польових шпатів (d/n 0,511; 0,470, 0,297 нм), глинистих мінералів іллітового типу (d/n 0,98; 0,492; 0,297; 0,288; 0,257; 0,245; 0,223 нм) та карбонатів (d/n 0,302; 0,245; 0,227; 0,208 нм).

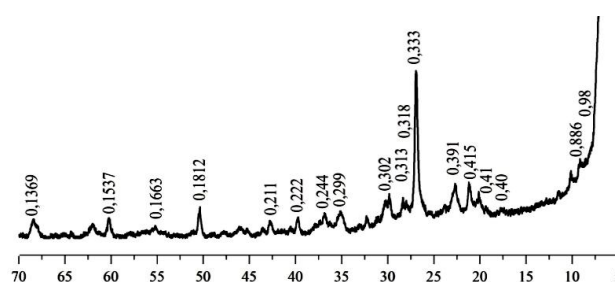


Рис. 3. Дифрактограма цеолітовмісних туфоаргілітів (тип 1)

Невелика інтенсивність дифракційних максимумів вказує на незначну закристалізованість породи.

За зовнішніми ознаками порода є однорідною, щільною масою. Структура дрібно кристалічна, однорідна. Текстура масивна, однорідна з незначними проявами шаруватості, що свідчить про осадовий механізм її утворення. Колір сірий із зеленуватим відтінком. У пробах із більшою кількістю глинистої складової насиченість сірого кольору зростає. Істинна густина становить 2400–2460 кг/м³, середня густина 2190–2220 кг/м³, загальна пористість – 8,5–8,9 %. Шаруватий характер породи проявляється при визначенні міцнісних характеристик. Так, якщо границя міцності на стиск за умови прикладення навантаження, зорієнтованого перпендикулярно до шарів залягання породи, становить 73,6–82,6 МПа, то за умови паралельного орієнтування границя міцності в 1,3–1,6 разу менша.

Варто зауважити, що при взаємодії з водою туфоаргіліти частково розмокають, не утворюючи пластичного тіста.

Хімічний склад туфоаргілітів двох типів (табл. 1) суттєво не відрізняється.

Таблиця 1

Хімічний склад туфоаргілітів

Оксид	Тип породи та вміст оксидів, мас. %	
	Тип 1	Тип 2
SiO ₂	66,79	65,47
Al ₂ O ₃	14,98	13,74
Fe ₂ O ₃	2,08	1,89
TiO ₂	0,60	0,54
CaO	1,42	3,92
MgO	2,18	1,60
K ₂ O+Na ₂ O	4,30	3,96
ВПП	5,45	7,27

Al₂O₃, вміст яких відповідно становить 65,47–66,79 та 13,77–14,98 %(мас.), всі інші оксиди представлені в незначній кількості, що не перевищує 4–5 %(мас.).

Враховуючи міцнісні характеристики туфоаргілітів та незначну взаємодію з водою, дослідження можливості їх використання як сировини для виробництва гранульованих склокерамічних матеріалів здійснювали за технологією, що передбачає шлікерний спосіб підготовки маси. Маси готували за складами, наведеними в табл. 2.

Таблиця 2

Шихтові склади мас

Шифр маси	Вміст компонентів в мас. %		
	Зламки скла	Глина	Туфоаргіліт
МТА-1	75	15	10
МТА-2	65	15	20
МТА-3	55	15	30

Сировинні матеріали подрібнювали в лабораторному млині до повного проходу крізь сито з розміром вічка 3 мм. Співвідношення матеріал : мелючі тіла становило 1 : 2, ступінь заповнення млина – 75 %, вологість шлікера – 45 %.

Аналіз результатів процесу мелення показує, що зміна вмісту туфоаргілітів в шихтових масах суттєво впливає на інтенсивність розмелювання шлікера та його реологічні показники. Так, після 3 год мелення густина шлікера для всіх трьох мас знаходиться в межах 1,52–1,53 г/см³, залишок на ситі № 0,08 відповідно становить 14,46; 9,50 та 4,82 %, текучість після 30 с

вистоювання – 16, 24 та 80 с. Після 30 хв вистоювання шлікер із мас з 20 та 30 %(мас.) вмістом туфоаргілітів втрачає текучість. Суттєве зменшення текучості шлікера обумовлено процесами гідролізу кластичної складової туфоаргілітів з утворенням силікатноводних структур міцелярного типу.

Для подальших досліджень шлікер зневоднювали до повітряно сухого стану та подрібнювали до повного проходу крізь сито з розміром вічка 1,5 мм. З підготовленого порошку формували гранули у формі циліндрів (d/h =1 при d=16 мм) та гранулювали у лабораторному грануляторі барабанного типу.

Результати досліджень сформованих гранул показують, що за однакових тисків формування збільшення вмісту туфоаргілітів в масі сприяє збільшенню щільності гранул. Так, відповідно для мас МТА-1, МТА-2 та МТА-3 середня густина відповідно становить 1670, 1690 та 1760 кг/м³, що, своєю чергою, зумовлює зростання міцності гранул.

Гранулювання напівфабрикату здійснювали у лабораторному грануляторі барабанного типу. Під час обертання в барабан засипали наважку порошкоподібної маси, на яку спрямовували дрібнокрапельний потік води. В результаті короткотривалого обертання барабану у його внутрішній частині утворювались кулеподібні гранули різного гранулометричного складу. В процесі гранулювання встановлено, що із збільшенням вмісту туфоаргіліту в досліджуваних масах, за однакових умов гранулювання, вміст гранул розміром більшим, ніж 10 мм зменшується, що впливає з даних, наведених на рис. 4.

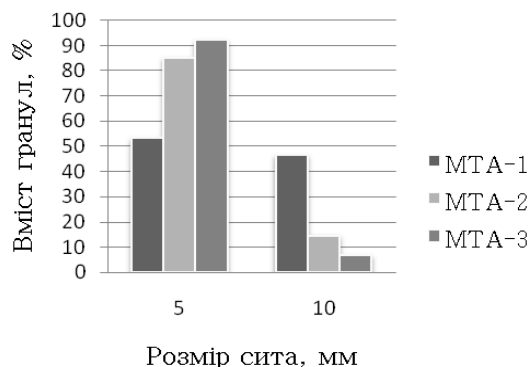


Рис. 4. Фракційний склад грануляту

Міцнісні характеристики сформованих гранул досліджували за втратою маси при

стиранні висушених до постійної маси гранул під час їх окатування в лабораторному фарфоровому млині протягом 15 хв. Встановлено, що збільшення вмісту туфоаргіліту сприяє зростанню міцності гранул. Так, відповідно для мас МТА-1, МТА-2 та МТА-3 втрата маси відповідно становить 7,42; 5,33 та 3,54 %, що є технологічно прийнятним для їх подальшого поризування в обертовій печі.

Параметри поризування сформованих та гранульованих гранул досліджували за швидкісним режимом у лабораторній електропечі за температур 850, 900, 950 та 1000 °С при тривалості процесу 5, 10 та 15 хв. Результати поризування подано на рис. 5.

Під час досліджень поризованих зразків встановлено, що за температури 850 °С зразки спікаються з незначними ознаками поризування, їх середня густина відповідно становить 1330, 1400 та 1420 кг/м³.

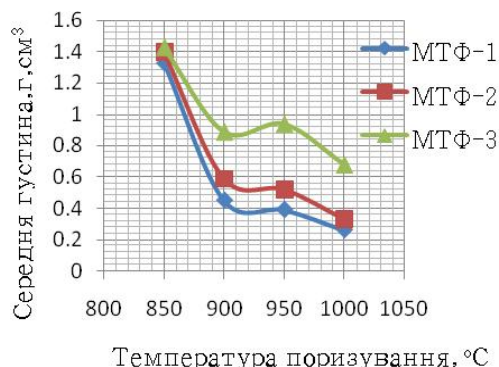


Рис. 5. Вплив температури на ступінь поризування зразків (час витримки 10 хв)

Підвищення температури зумовлює інтенсивність поризування зразків. Однак варто зауважити, що збільшення вмісту туфоаргіліту зменшує інтенсивність поризування зразків, особливо для маси з 30 мас. % його вмістом, що ймовірно пов'язано зі збільшенням структурної в'язкості цієї маси за рахунок збільшення вмісту Al_2O_3 . Для мас з 10 та 20 мас. % вмістом туфоаргілітів характер зміни ступеня пористості та середня густина зразків відрізняються незначно. Так, для маси МТФ-2 середня густина зразків поризованих відповідно за температури 900 та 950 °С зменшилась від 590 до 520 кг/м³. Підвищення температури поризування до 1000 °С інтенсифікує поризування для всіх трьох мас.

Середня густина зразків відповідно становить 280, 360 та 610 кг/м³. Внутрішня частина зразків рівномірно поризована, а зовнішня поверхня однорідна, щільна, без ознак склування.

Дослідження впливу тривалості витримки в процесі поризування за відповідних температур показує, що зразки з усіх трьох мас за 5 хв. значною мірою поризуються. Збільшення тривалості витримки до 10 та 15 хв сприяє інтенсивності поризування. Варто зауважити, що зразки виготовлені з маси з 10 мас. % туфоаргілітів за тривалості витримки 15 хв за температури поризування 950 та 1000 °С деформуються, що зумовлено низькою структурною в'язкістю розплаву та спричинятиме злипання гранул при їх поризуванні в промислових умовах.

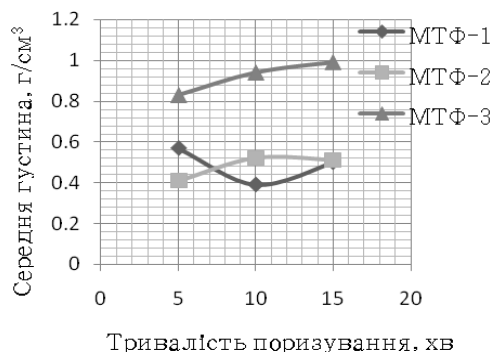


Рис. 6. Вплив тривалості витримки на ступінь поризування зразків ($T = 950$ °С)

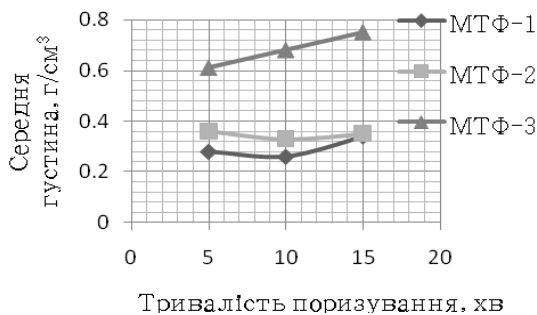


Рис. 7. Вплив тривалості витримки на ступінь поризування зразків ($T = 1000$ °С)

Вивчення інтенсивності та технологічних параметрів поризування гранульованих зразків здійснювали з використанням маси МТФ-2. Для цього було використано гранули фракції 5–10 та 10–20 мм. Умови та параметри поризування були аналогічними, як і для гранул, сформованих методом пресування. Результати досліджень наведено на рис. 8. та 9.

Результатами досліджень (рис. 8) встановлено, що для гранульованого матеріалу тенденції впливу температури на інтенсивність поризування є аналогічною, як і для сформованих гранул. При цьому зменшення розміру напівфабрикату зумовлює збільшення середньої густини поризованого матеріалу. Так, якщо для сформованих зразків з маси МТА-2, поризованих за температури 1000 °С протягом 10 хв середня густина становить 330 кг/м³, то для гранульованих зразків фракцій 5–10 та 10–20 вона відповідно становить 420 та 380 кг/м³.

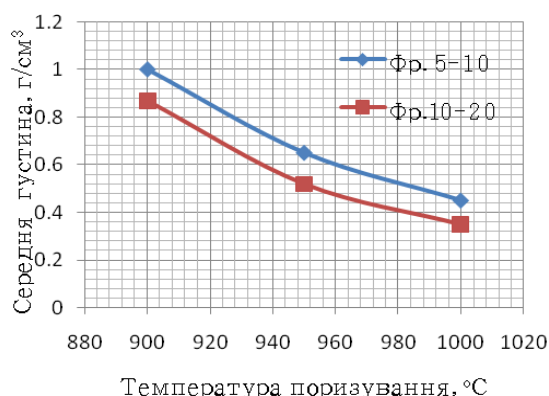


Рис. 8. Вплив температури на ступінь поризування зразків (час витримки 10 хв)

Водопоглинання цих зразків змінюється в межах 8,3–14,8 %. Внутрішня частина гранул рівномірно поризована з переважаючим розміром пор 0,5–1,50 мм. Загальний вигляд гранульованого матеріалу наведено на рис. 9.



Рис. 9. Загальний вигляд гранульованого матеріалу

Одержано матеріал округлої форми без ознак деформування та злипання. Поверхня щільна, однорідна, внутрішня частина матеріалу рівномірно пориста.

Висновки. Методами оптико-мікроскопічного, диференціально-термічного та рентгенофазового аналізів визначено мінералогічний склад туфоаргілітів. Встановлено, що використання туфоаргілітів в шихтових складах системи “зламки скла – глина – цеолітовмісний компонент” у кількості 10–30 мас. %, за шлікерним способом підготовки маси, має низку технологічних особливостей, які слід враховувати при розробленні технологічної схеми виробництва. Встановлено, що при поризуванні зразків заформованих методом пресування та методом гранулювання за швидкісним режимом за температур 900–1000 °С дає можливість отримувати легкий, пористий матеріал з середньою густиною 350–680 кг/м³ з водопоглинанням в межах 8,3–14,8 %. Подальші дослідження розроблених складів дозволять встановити міцнісні та теплофізичні властивості цього матеріалу, що буде обумовлювати сфери його використання.

Література

1. Демидович, Б. К. (1975). *Пеностекло*. Минск: Наука и техника.
2. Крупа, А. А. (1978). *Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол*. Киев: Высшая школа.
3. Білий, Я. І., Нікітін, С. В., Кольцова, Я. І. (2012). Про можливість одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин. *Вісник Національного технічного університету “ХПІ”*, 48(954). 138-146.
4. Білий, Я. І., Нікітін, С. В., Кольцова, Я. І. (2012). Одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою скла та доменного шлаку. *Вопросы химии и химической технологии*, 2, 163-166.
5. Верещагин, В. И., и др. (2000). Керамические теплоизоляционные материалы из природного и техногенного сырья Сибири. *Строительные материалы*, 4, 34-35.
6. Кольцова Я. І., Білий Я. І., Нікітін С. В. (2014) 106314 Київ: Державне патентне відомство України.
7. Семеген, Р. И. (1990). *Легкие заполнители для бетонов из цеолитсодержащих пород Карпат*. (Автореферат до дис. канд. техн. наук). Львовский ордена Ленина политехнический институт им. Ленинского комсомола, Львов.
8. Казанцева, Л. К., Верещагин, В. И., Овчаренко, Г. И. (2001). *Вспененные стеклокерамические теплоизоляционные материалы из природного сырья*. *Строительные материалы*, 4, 33-34.
9. Верещагин, В. И., Соколов, С. Н. (2007). Гранулированный пеностеклокристаллический материал из

цеолитсодержащих пород. *Строительные материалы*, 3, 66-68.

10. Семен Р. І, Музика І. І, Семен О. Р.(2012) 76210 Київ: Державне патентне відомство України.

11. Семен Р.І, Підвисоцький С.В.(2017) 115850 Київ: Державне патентне відомство України.

12. Семен, Р. І., Кочубей, В. Л., Підвисоцький, С. В. (2018). Дослідження сировинної бази та технологічних параметрів виробництва пористих склокерамічних гранульованих матеріалів. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*, Т. 1, 2, 39-45.

13. Doldi, M., Cappelletti, P., Cerri, G., et al. (2004). Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates. *Key Engineering Materials*, Vols. 264-268, 1431-1434.

14. Gennaro, R., Dondi, M., Colella, A., Langella, A. (Eds.). (2001). Use of high-grade zeolite-bearing as raw material for the preparation of lightweight aggregates. *Euromat 2001: 7th European Conference on Advanced Materials and Processes*. Rimini.

15. Овчаренко, Г. И., Свиридов, В. Л., Казанцева, Л. К. (2000). *Цеолиты в строительных материалах*. Барнаул: Издательство АлтГТУ.

R. I. Semegen

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Silicate Materials

THE USE OF TUVOARGILITES FOR THE PRODUCTION OF POROUS SCLOKERAMIC GRANULATED MATERIALS

The possibility of using zeolite-containing tufoargilites of Transcarpathia in the charge compositions of the “fracture glass–clay–zeolite” system was investigated. Their optic-microscopic, thermogravimetric and X-ray diffraction studies were conducted. Shlicker parameters, conditions of granulation of developed masses were studied. Dropped samples for high-speed modes. Light porous low-temperature sintering material was obtained.

Key words: tufoargilit, granulation, granulated glass-ceramic material, speed-range mode, low-temperature sintering.