

НОВЫЕ И НЕТРАДИЦИОННЫЕ ВИДЫ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КАЗАХСТАНА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

О.Б. Бейсеев,

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан

А.О. Бейсеев,

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан

Г.С. Шакирова,

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан

Надійшла до редакції 11.12.03

Резюме: Дается краткая характеристика ряда новых и нетрадиционных видов природных минеральных наполнителей Казахстана, обсуждаются перспективы их использования в производстве композиционных материалов многоцелевого назначения.

Abstract: The brief characteristic of new and nontraditional kinds natural mineral fillers of Kazakhstan is given, prospects of their use in production of composite materials of a universal purpose are discussed.

Ключевые слова: природные минеральные наполнители, композиционные материалы.

Одной из важнейших сторон современной технологической революции является создание новых конструкционных и многофункциональных композиционных материалов, среди которых наиболее перспективны те, которые созданы с применением нерудных минералов, так как они обладают весьма ценными технологическими свойствами, относящими их к категории неметаллоемких и ре-

сурсосберегающих. Интерес к композиционным материалам (КМ) вызван также и тем, что они успешно заменяют в производстве ряд ответственных изделий из дорогостоящих и остродефицитных металлических сплавов, обладая при этом набором уникальных полезных свойств, что позволяет решить ряд технических задач, недостижимых при использовании изделий из металла.

В частности, композиционные материалы, наполненные природными нерудными минералами, по своей прочности, долговечности, инертности к агрессивным средам и другим свойствам в 3–5 раз превышают таковые для металлических материалов и при этом обладают малым удельным весом. Одной из важнейших особенностей КМ является возможность создания ими структуры адекватной силовым, тепловым и другим воздействиям на конструкцию или деталь, выполненную на КМ, что очень важно при их использовании в машиностроении, химических технологиях, энергетике и других отраслях промышленности. При этом существенно упрощается технология изготовления деталей машин и конструкций, что позволяет, в свою очередь, экономить энергетические, материальные и людские ресурсы. Снижаются и эксплуатационные расходы (экономится топливо, повышается долговечность и уменьшается частота ремонтных работ).

Для создания таких новых композиционных материалов, обладающих универсальными физико-техническими параметрами, позволяющими использовать их в специальных и других отраслях промышленности (авиационной, космической, военной, химической, атомном энергостроении, медицинской и т. д.), в последние годы особенно широкое применение находят природные минеральные наполнители волокнистой структуры.

Судя по публикациям зарубежной прессы, использование асбопластиков и других полимерных композиционных материалов благоприятно повлияло на развитие научно-технического прогресса в США в области космических исследований и военной техники, обеспечив длительность эксплуатации летательных аппаратов и, возможно, космических кораблей многоразового использования системы типа "Шаттл".

Высокое качество изделий обеспечивается, как это не парадоксально, при использо-

вании для создания КМ традиционно-некондиционных микроволокнистых, микрочешуйчатых, техногенных и нетрадиционных видов наполнителей, которые до недавнего времени относились к отходам производства и не находили практического применения. В частности, КМ, созданные на базе попутно извлекаемых при обогащении руд различных полезных ископаемых, и поэтому, наиболее дешевых видов природных минеральных наполнителей или техногенного сырья. В связи с этим научно-исследовательские и экспериментальные работы должны быть ориентированы на изучение возможности создания новых КМ на основе амфиболовых и хризотилового микроасбестов, немалитсодержащего хризотила, некондиционных сортов жадеитов, эгиринитов, волластонитов, калишпатитов, антофиллититов, талькитов, актинолититов, тремолититов, асбестинов, кварца, цеолитов, шунгитов и других минералов, а также техногенного минерального сырья (1–3).

Интерес к этим видам сырья для создания КМ, прежде всего, связан с их уникальными физическими и технологическими свойствами, такими как волокнистая структура, высокая химотермостойкость, высокие прочностные свойства и др., что позволяет прогнозировать возможность создания на их основе новых материалов, обладающих высокой механической прочностью и износостойкостью (за счет создания волокнистыми и игольчатыми частицами наполнителей армирующего эффекта), теплостойкостью и высокими теплоизоляционными и электроизоляционными свойствами (за счет термостойкости и низкой тепло-электропроводности), высокими фрикционными свойствами – за счет создания линейчатой структуры материала. Так, например, экономия 1 % топлива, расходуемого на отопление жилых и общественных зданий, за счет хорошей тепловой изоляции труб, позволяет на 50–60 млн тен-

ге (средний курс на 2005 год: 130 тенге = = 1 долл. США) снизить эксплуатационные затраты и сберечь 0,3 млрд тенге капитальных вложений в год. Создание новых подшипников скольжения КМ с асбестовыми, графитовыми, шунгитовыми, фулереновыми и другими наполнителями позволит резко снизить потребление цветных металлов, экономический эффект от внедрения которых подсчитать вообще затруднительно, поскольку объемы использования подобных подшипников в машиностроении колоссальны.

По своим запасам месторождения некоторых из указанных видов сырья в Казахстане относятся к категории промышленных и являются самыми крупными в СНГ, возможно, и в мире. Однако из-за недостатка ассигнований они до сих пор не осваиваются, хотя потребности в них в различных отраслях промышленности, как показали проведенные нами маркетинговые исследования, довольно значительны (например, в микроволокнистом родусите – 18 тыс. тонн, в немалитсодержащем хризотиле – 300 тыс. тонн, шунгитах – 600 тыс. тонн, волластонита – 25 тыс. тонн в год и т. д.).

Кратко охарактеризуем некоторые из них.

1. Особое внимание при разработке таких конструкционных материалов **уделяется родуситу** – $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Fe}_2^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ – сравнительно новому виду щелочных амфиболов. В частности, комплексное минералогическое изучение родусита и сопутствующих ему микроволокнистых разновидностей, выполненных авторами в содружестве со специализированными предприятиями технологического профиля России и Казахстана, позволило установить возможность использования их в более чем 30 новых видах изделий и прогнозировать ряд перспективных областей применения. В частности установлены возможности применения микроволокнистого родусита в качестве:

наполнителей сорбентов, лаков и густотертых красок, теплозащитных покрытий, тепло- и морозостойких герметиков (а.с. СССР № 950740 от 14.04.1982 г.), резинотехнических изделий, электротеплоизоляционных бумаг, асботехнических изделий, спецбетонов для защиты атомных реакторов от воздействия промежуточных нейтронов, теплоизоляционных пластиков для ракет и космических летательных аппаратов, шпатлевок для заделки швов теплоизоляционных покрытий космических аппаратов, полимерной замазки, фуранитовой массы, прессматериалов на основе фурановых смол, полимерных бетонов, жаростойких бетонов, пластиков на основе фенолформальдегидных смол; в качестве структурирующей добавки к буровым растворам, обмазок электродов при электросварке, ингредиента для создания спецкраски для покрытия стальных и железных подводных сооружений и других композиционных материалов.

Легкая смешиваемость микроволокнистого родусита со связующими с образованием гомогенной смеси и низкая тепло- и электропроводимость позволяет получить высококачественный изоляционный материал на основе пластических и различных битуминозных масс.

Экспериментально установлено, что микроволокнистый родусит может с успехом применяться в производстве новых строительных материалов, плиток для пола, фосфорно-шлаковых блоков и облицовки различных сооружений, различных асбобитумных замазок и красок для нанесения на кровлю, клеевых композиций, асботехнических изделий и т. д.

Изделия на основе микроволокнистого родусита обладают, прежде всего, превосходными защитными свойствами. В частности, разработанный нами совместно со спецпредприятиями асбопластик "СРС" был использован при тепловой защите космической сис-

темы многоразового использования "Энергия–Буран" и показал высокие эксплуатационные качества. Тепло- и огнезащитные покрытия и герметики на основе родусита для самолетных конструкций по своим показателям в 4 раза превосходят серийные.

Все это свидетельствует о том, что микроволокнистый родусит может оказаться весьма перспективным наполнителем для создания современных композиционных материалов многоцелевого назначения и, тем самым, приобретать в дальнейшем качества не только попутного, но и основного полезного ископаемого.

Поэтому проведение укрупненных экспериментальных работ по установлению новых и проверке ранее установленных областей применения позволит перевести его в сферу "сырьевых" и, тем самым, повысить рентабельность отработки месторождений, обеспечить его вывоз на экспорт.

Своевременность постановки исследований обосновывается таким образом тем, что установление областей применения микроволокнистых разновидностей родусита, содержание которых в рудах значительно выше, чем содержание основного компонента – кондиционного родусита, способствует попутной их добыче при эксплуатации месторождений, обеспечивая тем самым комплексное использование всех полезных компонентов родуситовых руд. Повторные же укрупненные экспериментальные исследования товарного родусита, полученного по промышленной технологической схеме позволяет значительно уточнить рецептуры и физико-технические параметры специзделий, ранее разработанных в лабораторных условиях и подготовить техдокументацию для организации их производства на месте добычи сырья.

В последние годы нами дополнительно установлена возможность использования микроволокнистого родусита в качестве перспективного наполнителя новых биоаза-

щитных композиций, например, фосфорно-шлаковых блоков. При этом, благодаря проявлению каталитических свойств родусита, необходимость предварительной очистки фосфорных шлаков от вредных примесей: фосфина и фтористого водорода исключается. Это позволит сэкономить огромные средства, которые раньше расходовались на обезвреживание фосфорных шлаков перед употреблением их для производства стройматериалов. Кондиционный родусит-асбест (основное сырье) может оказаться весьма перспективным для изготовления высоконагревостойких фильтров дымоходных труб ТЭЦ, ГРЭС, металлургических и др. заводов, столь необходимых при очистке воздушного бассейна промышленных городов, для очистки вод от тяжелых металлов и радионуклеидов, а также для производства специальных электротеплоизоляционных бумаг и керамических изделий.

К настоящему времени выявлены 14 участков с родуситовой минерализацией, из которых детально разведаны три месторождения с подсчетом запасов основного сырья (11 тыс. тонн) и прогнозных ресурсов микроволокнистого родусита по категориям Р1 и Р2 (86 млн тонн, из них 16 млн тонн в пределах трех детально разведанных месторождений) (1, 2).

2. Из 8 месторождений **немалитсодержащего хризотил-асбеста** Жезказган-Ультауского района разведано одно – Ешкиольмесское, которое является самым крупным среди месторождений хризотил-асбеста, так называемого карачаевского генетического типа. Главным отличием, может быть и преимуществом, данного месторождения от других хризотилитовых является его поликомпонентность, т. е. руды содержат не только хризотил, но и немалит (2). Подсчитанные запасы немалит-хризотилового сырья только на одном Ешкиольмесском месторождении составляют 20 млн тонн. Прогнозные ресурсы

по всем месторождениям района около 90–120 млн тонн. (2).

Месторождение это до сих пор не эксплуатировалось потому, что **хризотилевые волокна** – $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ в рудах находятся в тесном сростании с немалитом $Mg(OH)_2$. Вследствие чего в асбоцементных изделиях армирующие свойства асбеста значительно снижаются, так как тонко проросший с ним немалит, обволакивающий волокна асбеста из-за своей хрупкости и ломкости, не обеспечивает механическую прочность изделий. Лишь при повышении доли асбонемалитовой смеси до 35 % в цементной массе получают шифер волнистый и листовой, отвечающий по своим качествам требованиям ГОСТа.

Нами разработана безотходная технология очистки хризотила от немалита, основанная на свойствах этих минералов, путем избирательного растворения немалита, избирательного дробления и избирательной дегидратации (а.с. СССР № 592427, 808864, 585866 и 1156736). У очищенного асбеста улучшаются поверхностные и повышаются механические свойства, он становится эластичным, мягким, прядильно-способным. Из продуктов растворения, разрушения и дегидратации немалита могут быть извлечены соли магния – **эпсомит** ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), измельченный **немалит** $Mg(OH)_2$ и **периклаз** (MgO), которые являются важнейшими источниками для получения ценных медицинских препаратов и металлического магния. Попутное извлечение этих продуктов окупает все расходы на разведку месторождения и очистки асбоконцентрата. Но, как установлено нами, наибольшую ценность для многих изделий может представлять неочищенная немалит-хризотилевая смесь. В частности, установлена возможность использования ее в производстве тепло- и огнезащитных покрытий вспенивающегося типа марки ВОЗП,

которые могут найти широкое применение для защиты от пожара самолетных конструкций и во многих других областях техники, машиностроения и стройиндустрии. Дело в том, что металл, керамика, дерево и другие материалы, покрытые огнезащитным слоем из немалит-хризотилевой смеси практически не горят. Это связано со специфическими особенностями состава, свойств и фазового превращения указанных минералов.

При воздействии огня на материал, покрытый указанной смесью, происходит, естественно, его нагревание. При этом начинается дегидратация немалита в смеси с выделением большого количества воды (содержание H_2O^+ в немалите достигает 30 %) и тем самым создается гасящий эффект. При $430^\circ C$ немалит переходит в другую огнестойкую фазу – **периклаз** (MgO), огнеупорность которого является его основным полезным свойством. Если нагрев материала будет продолжаться дальше, то уже начинает "работать" наряду с периклазом и **хризотил** $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$, содержащий связанную воду в количестве 14 % и выделяющий ее при температуре $650-700^\circ C$. При дальнейшем нагреве хризотил переходит опять таки в огнестойкую фазу – термостойкий минерал – **форстерит** (Mg_2SiO_4).

Потребность отраслей промышленности в таких огнестойких покрытиях измеряется сотнями тыс. тонн. Поэтому детальное повторное изучение руд Ешкиольмесского месторождения имеет большое народнохозяйственное значение.

3. Месторождение **жадеитовых пород**, размещенное в пределах Итмурындинского ультрамафитового массива в Северном Прибалхашье, является самым крупным в СНГ и Азиатско-Тихоокеанском регионе.

Жадеитовые породы сложены жадеитом белого, серого и зеленовато-серого цвета, который не обладает высокими декоратив-

ными и ювелирными качествами по сравнению с зелеными ювелирными сортами жадеита, поэтому относятся к некондиционным.

Проведенные нами эксперименты показали, что жадеититы могут быть использованы как антифрикционный материал и абразивное сырье, в качестве зубных и костных протезов, зубоорудительных препаратов, а также наполнителя для производства и других видов композиционных материалов.

4. Разведанные месторождения **волластонита** – Босагинское, Аксоранское, Алайгырское находятся в пространственной близости от Кумолинских месторождений руды, вблизи к железнодорожной линии Жезказган– Балхаш–Алматы.

Подсчитанные запасы волластонита 153 млн. тонн, что в сотни раз превышает запасы месторождений США. Содержание волластонита в руде достигает 55–60 %. **Волластонит** – CaSiO_3 обладает высокой белизной, достигающей 99,5 %. Стоимость 1 тонны волластонита оценивается в 30 тыс. долларов (в новых ценах).

Области применения волластонита довольно широки и разнообразны. Волластонит, главным образом, является перспективным наполнителем композиционных материалов, используемых в ответственных отраслях промышленности: керамической – электрокерамической, радиокерамической, художественной керамики, фильтрующей керамики, строительной керамики, фарфоро-фаянсовой, санитарной и медицинской керамики; стройиндустрии – цементной и стекольной промышленности, теплоизоляционной промышленности, при производстве минеральной ваты, абразивов, бумаги, лаков, красок и эмалей, пластических масс; при изготовлении деталей машин, а также как сорбенты при очистке вод, воздуха и т. д.

Руды волластонита Босагинского и Алайгырского месторождения хорошо обогащаются по комбинированной магнитно-фло-

тационной схеме и сухой электрической сепарацией с коэффициентами извлечения по первой схеме 77,5 % (выход 50,0 %), по второй – 68,6 % при выходе 49 %. Полученные концентраты соответствуют сорту ВК-2 и могут быть использованы во всех видах названных выше изделий (2).

5. В РК **кварцевое сырье** до сих пор не используется. В то время как на основе кварцевого сырья в России работают 54 завода, которые выпускают хрустальные изделия, в Украине – 24, в Грузии – 11, в странах Прибалтики по 2 завода, Армении, Молдове по 1, в Узбекистане – 1. Кроме того, ряд НИИ и промпредприятия указанных стран, особенно, России работают над созданием и производством ряда композиционных материалов и изделий на основе кварца и чистого кремния.

По данным некоторых зарубежных исследователей прогнозируемый объем прибыли от реализации композиционных материалов на основе кремнезема и кремния может составлять порядка 1989 млрд американских долларов в год.

В Казахстане имеется мощная сырьевая база для создания стекольной, хрустальной и электротехнической промышленности. В частности, выявлена мощная хрусталеносная зона, протяженностью 400 км при ширине 70–100 км, где зафиксировано около 12 тыс. мощных кварцевых жил, выходящих на поверхности, 10 кварцевожильных узлов, из которых разведано только одно Актасское, включающее восемь жил. Запасы подсчитаны всего в 3-х жилах и составляют 4,7 млн тонн. Этих запасов достаточно для работы 5-и заводов для производства конструктивных материалов и 1–2 завода оптического стекла, полупроводниковых материалов и волоконной оптики в течение 200 лет.

Как показывает опыт Бельгийской фирмы Sidek природно-диспергированные виды кварцевого сырья (кварцевые пески) могут

быть использованы в качестве наполнителя нетрадиционных для Казахстана формировочных композиционных материалов архитектурно-художественного назначения, в частности самовыравнивающихся полов, декоративных колонн, стен и панно на эпоксидной основе с эффектом флюоресцентного свечения, механическая прочность которых близка к таковой облицовочных плит из природного гранита.

Композиционные материалы из крупнокорашенного (250 тонов) кварца на основе эпоксидных или фуранитовых смол выдерживают перепады температур от -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$. Они устойчивы также к воздействию агрессивных сред, горносмазочных материалов и ультрафиолетовых лучей.

Общие запасы коренного и природно-диспергированного кварца в республике около 15 млрд тонн (2).

6. Рассматриваемые в геологической литературе как "неграфитируемый углерод" или скрытокристаллический графит шунгиты представляют собой уникальные по составу, свойствам и структуре природные образования (3), состоящие из высоко дисперсных кристаллических частиц, равномерно распределенных в аморфной углеродной матрице. Широко распространены в Западной Калбе и Текели-Коксуйской зоне. Шунгит диаманитен, является хорошим проводником, характеризуется средней твердостью – 3,5, высокой стойкостью к кислотам и щелочам. Плотность колеблется от 2,25 до 2,9 г/м³, пористость – от 0,88 до 10,7 %, в среднем составляя 5–6 %.

Специфическая структура и вещественный состав шунгитовых пород придают им многие ценные физические, химические, физико-химические и технологические свойства, позволяющие получить из шунгитовых пород целый спектр товарных продуктов: от нового шихтового материала для выплавки ферросплавов и материала для получения

карбида кремния до тонкодисперсных порошков, используемых для производства композиционных материалов.

Установлена способность шунгитовых наполнителей заменять белую сажу и полумактив-ный технический углерод в рецептуре изготовления корда автопокрышек и протекторов мотопокрышек, получены высоконаполненные композиции резин.

Введение шунгитового наполнителя в термопласты (полиэтилен, полипропилен) взамен традиционных углеродных и минеральных наполнителей позволяет в 3–4 раза улучшить прочностные характеристики материалов, адгезия к металлическим поверхностям шунгитнаполненного полипропилена возрастает на 30–40 %. Шунгитовые наполнители более перспективны по сравнению с традиционными (графитом, сажей, порошками металлов) для получения материалов с заданным уровнем электропроводности.

Шунгитовые наполнители на 30 % дешевле белой сажи, почти в 2 раза дешевле тех. углерода (марок ПМ-50, ПМ-803, П-701, Т-900, ЛГ-100) и аэросила. При замене пластификаторов (сложные эфиры фталевой кислоты, нефтяные масла) экономический эффект будет более значителен. При производстве отдельных видов резинотехнических изделий шунгитовый наполнитель способен заменить белую сажу на 100 %, черную сажу (тех. углерод) – на 50 %.

Огромный практический интерес представляет одновременное использование нескольких свойств шунгитов для использования в качестве наполнителя композиционных материалов: химической стойкости и термостойкости, электропроводности и химической устойчивости, малой теплопроводности и способности силикатной основы выступать в качестве активной добавки со связующими, высокой пористости и ярко выраженной способности к обеззараживанию воды и т. д.

Перечень выявленных свойств шунгитов и возможность получения на их основе широкого спектра материалов, обладающих уникальными свойствами позволяет одновременно рассматривать шунгиты Казахстана как весьма перспективные источники новых видов природного углеродсодержащего сырья: фуллеренов и карбидов – нетрадиционных и дефицитных основ для производства уникальных лекарственных средств. Метастабильное состояние структуры шунгита предопределяет высокую химическую активность и реакционную способность, вследствие чего шунгитовый углерод способен присоединяться к атомами других элементов и минеральных веществ. Такая особенность структуры шунгита позволяет прогнозировать получение на его основе совмещенных литофитопрепаратов специального (противоопухолевого, противотуберкулезного, противозипилептического) назначения, синтез которых может быть регламентирован составом добавляемых к шунгитам природных лечебных минералов, содержащих физиологически активные компоненты, оказывающие целенаправленное воздействие на организм больного, усиливая целебные и биозащитные качества исходной матрицы, т. е. шунгитов.

Казахстан располагает обширными ресурсами природного и техногенного шунгитосодержащего сырья, которые с позиции потенциальной фуллереноносности и карбидоносности еще детально не изучены. Разведанные запасы и прогнозные ресурсы шунгитов в Республике превышают 600 млн т.

В республике имеются также крупные разведанные месторождения и перспективные проявления ряда других нетрадиционных видов минеральных наполнителей: некондиционных бокситов, диопсидитов, эгиринитов, талькитов, пиррофиллитового сырья, баритов, форстеритов, фарфорового

камня, тремолитита, актинолитита, микромусковита, лепидолита, перлитов, диатомитов, маршаллитов, вермикулита, цеолитов, серы и т. п., которые с успехом могут быть использованы для нужд народного хозяйства с большим экономическим эффектом.

Из приведенных данных видно, что актуальность проведения специальных научно-экспериментальных исследований по изучению свойств и определению возможности использования новых и нетрадиционных видов минерального сырья Казахстана в создании композиционных материалов многоцелевого назначения и перспектив их месторождений для промышленного освоения не вызывает сомнений.

Необходимость и своевременность проведения подобных исследований диктуется также и тем, что микроволокнистые асбесты, как и многие другие нерудные минералы природных и техногенных месторождений являются, как правило, попутными, совместно залегающими полезными ископаемыми и компонентами хвостов обогащения руд основного сырья. Их попутное извлечение и использование в народном хозяйстве обеспечит безотходную технологию переработки сырья, позволит повысить экономические показатели горнодобывающих предприятий, улучшит экологическую ситуацию района их деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минерально-сырьевая база Республики Казахстан на рубеже перехода к рыночной экономике. – Алматы: "Бюро Интеллсервис", 1995.–148 с.
2. Справочник. Горнорудное сырье Казахстана. –Т. 1–3. – Алматы: ИИЦ Комитета геологии и охр. недр, 2000–2001 г.
3. Шунгитовые породы Карелии. – Петрозаводск, 1981.