

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТТА ЗА ИЗПОЛЗВАНЕ НА МИНЕРАЛИ ОТ
ЧЕРНОМОРСКИЯ БАСЕЙН ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ИНОВАТИВЕН СТРОИТЕЛЕН
МАТЕРИАЛ**

Гергана Георгиева¹, Генчо Паничаров²

**STUDY THE POSSIBILITY OF USE A MINERALS FROM THE BLACK SEA BASIN FOR
PRODUCTION OF INNOVATIVE BUILDING MATERIAL**

Gergana Georgieva, Gencho Panicharov

Резюме: Актуалността на доклада се основава на факта, че България е на последно място в Европа по производство на топлоизолационни материали за строителството и техниката. Изследвана е възможността за създаването на технология за производство на сверхлеки топлоизолационни строителни материали от минерали от Черноморския басейн. Анализирани са основната предпоставка за създаване на технология за производството на сверхлеки топлоизолационни продукти, а именно наличието на геологически, транспортно достъпни запаси от високодисперсни силициеви породи – кремъчни скали (силицити).

Ключови думи: материали, топлоизолация, минерали, диатомеи, трепели, зеолити

Abstract:

The timeliness of the report is based on the fact that Bulgaria ranks last in Europe in production of thermal insulation materials for the construction and engineering. The possibilities for the creation of technology for the production of insulating building materials of minerals from the Black Sea basin. Analyzed is the main prerequisite for creating technology to produce ultralight thermal insulation products, namely the existence of geological, transportation available stocks of highly-disperse breeds - flint rocks (silicon).

Keywords: materials, insulation, minerals, diatoms, shake, zeolites

УВОД

Съгласно Националният план за действие за енергийна ефективност (НПДЕЕ) за периода 2014-2020 г., приет от МС на 20.07.2014 г., една от най-важните мерки е увеличаване на броя на сградите с близко до нулево нетно потребление на енергия.

Един от основните проблеми при осъществяването на този План е отсъствието на енергоефективни строителни материали, осигуряващи качествено ново ниво на енергоспестяване при икономически допустима себестойност на строителството, дълговечност и екологичност.

Предлаганите строителни продукти са основно внос или произведени от наши фирми по чужда технология и с вносни базови материали, което увеличава себестойността им. България е на последно място в Европа по производство на топлоизолационни материали за строителството и техниката.

Производството на топлоизолационни материали е една незапълнена ниша от пазара.

¹ Магистър Гергана Георгиева, докторант, ВСУ „Черноризец Храбър“;

² Доц. д-р инж. Генчо Паничаров, ВСУ „Черноризец Храбър“; dr_panicharov@abv.bg

Съгласно Националната Програма за развитие: България 2020 и тригодишният план 2016-2018 г. устойчивото управление на природните ресурси се явява като една от детайлизираните стратегии по приоритети. Областната Програма за енергийна ефективност на Варна създава приоритети за използване на местните природни ресурси, в това число и минералите от Черноморския басейн.

Целта на статията е изследване на възможността за създаването на технология за производство на свръхлеки топлоизолационни строителни материали от минерали от Черноморския басейн.

ПРЕДПОСТАВКА ЗА СЪЗДАВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЯ

Предпоставка за създаване на технология за производството на свръхлеки топлоизолационни продукти на основата на силициевите минерали за строителни материали и конструкции от ново поколение, се явява наличието на геологически, транспортно достъпни запаси от високодисперсни силициеви породи – кремъчни скали (силицити). Най-голямо разпространение в Черноморския басейн са получили кремъчните скали. В по-голямата си част или напълно – те са изградени от силициев диоксид SiO_2 – кварц, халцедон и $SiO_2 \cdot nH_2O$ – опал [1]. Отложени са по химичен или органичен начин.

Отлагането на силицитите най-вероятно е свързано с изливането на богати на силициев диоксид термални води от Черноморския басейн, което е последвано от коагулация и утаяване на SiO_2 под формата на гелни маси [2]. Представени са от диатомити (от кремъчни водорасли-диатомеи), радиоларити (от опалови скелети на радиоларии), спонголити (от спикули на кремъчни гъби), трепели (от опалови зърна), опоки (уплътнени трепели), ясписи (с различни цветове от халцедон и кварц), кремъци (конкреционни включения във варовици, мергели или гринести скали).

Една част от тези минерали са се образували по химичен начин чрез утаяване на дъното на черноморския басейн като *трепели*, *опоки*, *силкрети*, *гейзерити* и др., съдържащи примеси на черупки от кремъчни организми. На цвят са сиви, сивобели, на твърдост - меки, подобни на креда или каолин –

фиг. 1.



Фигура 1. Трепели от находището в с. Припек, обл. Варненска

Изследваните образци представляват плътни, крехки, значително напукани кремъчни маси с мидест лом и стъклен блясък. На цвят са светло-до тъмносиви, и кремаво бели до сиво бели. Съдържат организмови останки, представени главно от спикули от силицоспонгии.

Диатомитните глини – фиг. 2. (кизелгур, инфузорна пръст) са разпространени между селата Игнатиево, Припек и Слънчево, област Варна. Разработват се тези около с. Припек. Суровината се употребява главно за нуждите на циментовия завод в Девня. Има големи запаси при добри качествени показатели.

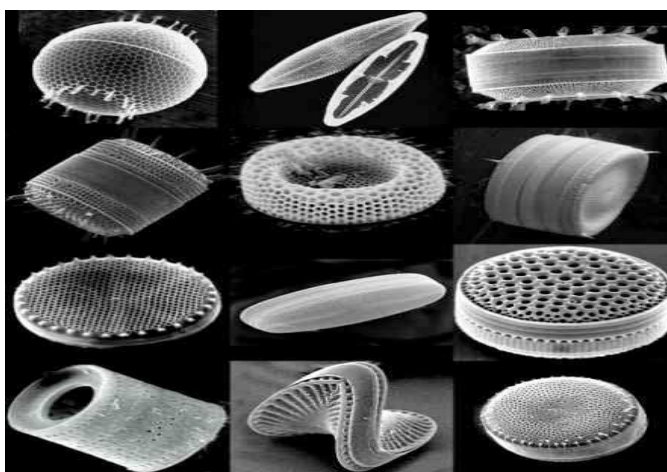


Фигура 2. Диатомити от находището между селата Игнатиево и Слънчево, обл. Варненска

Структурата на опаловити силицити е коломорфна до коломорфна-флуидална. В минералният им състав преобладава опалът, който е почти напълно изотропен. В усредненият им състав главен компонент е SiO_2 – $95,0 \div 97,0$ % - тегловни процента, Al_2O_3 – $1,35 \div 1,43$ % ; K_2O – $0,04 \div 0,19$ % ; MgO – $0,16 \div 0,25$ % ; CaO – $0,32 \div 0,34$ % ; TiO_2 - $0 \div 0,06$ % ; MnO - $0 \div 0,05$ % ; FeO - $0 \div 0,16$ % [3].

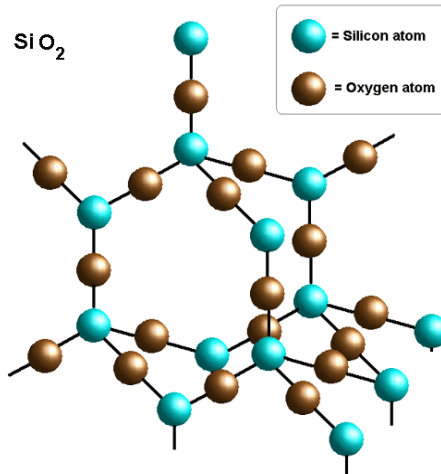
Халцедонови силицити са открити в находището „Беленища”, общ. Опака, обл. Търговище.

Диатомитните глини произхождат от кремъчни водорасли – диатомеи - фиг. 3. Диатомеите представляват едноклетъчен организъм, вид фитопланктон, които фотосинтезират и произвеждат кислород.



Фигура 3. Снимка на кремъчни водорасли – диатомеи от петрографски микроскоп

Външният скелет на диатомеите се състои от силициев диоксид – фиг.4 и представлява сложна конструкция на молекулярно ниво.



Фигура 4. Молекула на силициев диоксид.

Геометричното повтаряне на структурата се явява характерно свойство не само на големите части от скелета на диатомеите, а и на домолекулярно ниво.

Диатомитните глинени образуват в резултат на натрупване на силициев диоксид произхождащ от черупките на диатомеите, частично кристализирани във формата на халцедон.

Естествените силикати, намиращи се в скалите, присъстват под формата на силициеви киселини и са съединени с окиси на преходни метали и соли на алкални метали. Често съдържат примеси на калциев карбонат (главно калцит), съединения на желязо, глинести вещества, детритен кварц и останки на други организми. Цветът им е най-често бял, жълтеникавобял, жълтеникавосив, кафяв. Леки, меки и порести.

Образуват се в плитки морета и сладководни езера, в условията на хладен или студен климат.

Обобщени физико-химически свойства на фосили от диатомит са приведени в табл. 1. [4] :

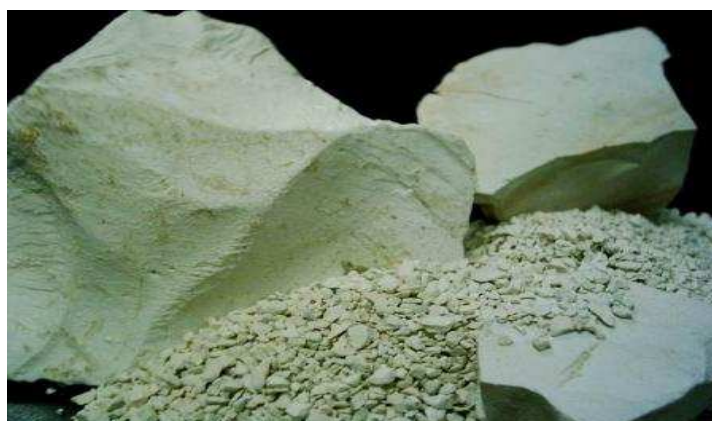
Физически и оптически свойства в обема		Химически анализ в масови %	
Среден размер на частиците	10,0	Влага	3,0
Остатъчни частици при 325- решетъчен екран, %	2,0	<i>SiO₂</i>	89,0
Показател на пречупване	1,43	<i>Al₂O₃</i>	4,0

Абсорбция на масло (по метода на почистващата лопатка), %	120,00	Na_2O	1,2
Блясък (по метода на зелен филтър)	85,00	Fe_2O_3	1,7
Загуба на специфично тегло, g/l	192	CaO	1,4
Относително тегло, kg/m^3	2,2	MgO	0,6
Площ на относителната повърхност, m^2/kg	35,7	K_2O	0,5
Среден диаметър на порите, mkm	1,2	Кристален силициев диоксид	0,5

Таблица 1. Обобщени физико-оптически и химически свойства на фосили от диатомит

Диатомитите имат изключително здравословно влияние върху почистването на организмите и човека.

Голяма група минерали, които представляват водни силикати, предимно на натрия Na и калция Ca и по рядко на калия K или бария Ba са *зеолитите*. *Зеолитите* се формират благодарение на химичната реакция, при която вулканичните продукти влизат в съприкосновение със солената морска вода – фиг. 5.



Фигура 5. Зеолити (клиноптилолит) от находището в с. Бели пласт

Природните зеолити обикновено имат една от трите кристални структури: верижни, слоеви или изометрични. Те имат широк спектър на приложения: йонообмен, абсорбция и катализа.

Най-често срещаните природни зеолити са птилолит, хейландит, филипсит, хармотом, стилбит, ломонит, сколецит, натролит, томсонит, хабазит и анализит.

Зеолитните находища принадлежат към първи олигоценски кисел вулканизъм ("Бели пласт", "Горна крепост", "Мост", "Голобрадово") и към втория кисел вулканизъм ("Белия баир").

Главните зеолитни минерали в тези находища са клиноптилолит и морденит. Находище "Мост" е изградено от зеолитни скали с главен минерал клиноптилолит. Скалите са с резидав до розов цвят – фиг.6 и в пределите на находището са представени от клиноптилолит /80%, монтморилонит /5%, санидин /5%/ и малко количество кварц, кристобалит, селадонит и анализит.



Фигура 6. Снимка на зеолит (клиноптилолит) от находището с. Мост

Зеолитите са представени от три химични типа - натриев, калциев и калиев. В България богати находища на зеолита клиноптилолит са открити още край селата Седловина и Бели пласт.

Химическият състав на клиноптилолита е приведен в табл. 2 :

— Клиноптилолит-Са —	$(Ca,Na,K)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$
— Клиноптилолит-К —	$(K,Na,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$
— Клиноптилолит-На —	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$

Таблица 2. Химични типове зеолит (клиноптилолит) – калциев, калиев и натриев

Широката употреба на зеолитите се дължи на двете им основни свойства, които ги отличават от всички останали минерали - селективното пропускане на молекули с различна големина и лесното осъществяване на йонен обмен. Адсорбционните свойства на зеолитите се използват за почистване на емисии от парникови газове. Особено ефективно е използването им за намаляване на емисиите на серен диоксид и амоняк в химическата промишленост, като усвояването на серен диоксид е не по-малко от 15%. Според изследвания на американската корпорация "Union Carbide" [5], използването на природни зеолити за тази цел е изгодно и от икономическа гледна точка. Зеолити се ползват и за пречистване на отпадъчни газове с концентрация на живак до 10 mg/m^3 , като необходимото време за контакт между тях е само 0,05 секунди. Отпадъчни води, съдържащи амини, се прочистват със зеолити до 90% [5]. От зеолитните минерали в България са разпространени минерални ресурси от клиноптилолити и морденити.

Характеризират се със способността си да отдават и отново да поглъщат вода – т.н. *зеолитова вода*, в зависимост от температурата и влажността на околната среда. Важно тяхно свойство е подчертаната им способност за йонен обмен, като са в състояние селективно да отделят и отново да приемат молекулите и йоните на различни вещества, в зависимост от тяхната големина. Каналите в структурата на различните *зеолитови* минерали са с различни форми и размери и могат да пропускат едни и да задържат други градивни частици. Това основно свойство превръща *зеолитите* в природни молекулни сита.

Друга предпоставка за създаване на технология за производството на свръхлеки топлоизолационни запълнители на основата на силициевите минерали за строителни материали и конструкции от ново поколение се явява производството на аналози с търсените целеви свойства – като пеностъклото и керамзита, които притежават следните уникални свойства [6] :

- повишават енергийната ефективност на сградите;
- притежават изключителна топлоизолация и малко обемно тегло;
- увеличават сигурността и дълговечността на сградите;
- позволяват да се съкратят разходите за последващи ремонти.

Като недостатък на пеностъклото се явява сравнително сложната и скъпа технология на производство му, включваща енергоемки процеси, като смилане в мелници, изпичане в тунелни пещи до температура $950 \text{ }^\circ\text{C}$, с последващо разпенване и бързо охлаждане, което води до увеличаване на себестойността на крайния продукт. В това отношение технологичността и стойността на производство на керамзит са значително по-ефикасни. Недостатъци на керамзитът са слабата водоустойчивост, загубата на топлоизолационните му характеристики в периода на експлоатация $0,17 \div 0,19 \text{ W/m.K}$ и разбира се сравнително високата му себестойност у нас, независимо от сравнително по-евтината му технология на производство (газово гориво, внос от Русия).

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА СЪЗДАВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЯ

Необходимостта от създаване на технология за производство на енергоефективни строителни материали, които осигуряват високо ниво на енергоспестяване, при икономически приемливи разходи за производство, дълготрайност и екологичност е належаща.

Създаване на технология за производство на иновативен строителен продукт с търсени целеви свойства е възможно на базата на синтеза, съчетаващ производството примерно на керамзит

(упростената и по-евтина технология) и технологичността на производство на пеностъкло с високи топлоизолационни характеристики. Решение на въпроса е производството на свръхлек строителен материал с изключителни топлоизолационни свойства и ниска себестойност от минерали от Черноморския басейн. Така например запасите от клиноптилолитни скали са 722 000 млн.т., а морденитните са 114 млн. т. [7], [8].

ИЗВОДИ

1. Свойствата на минералите от Черноморския басейн дават основание за тяхното използване като базова суровина за производство на свръхлек строителен материал с високи топлоизолационни свойства.
2. Количествата и запасите от минерали са достатъчни за организиране на промишлено производство на иновативни строителни продукти.
3. Местоположението на минералите позволява техният добив в открити рудници.
4. Залежите на минерали са транспортно достъпни.

ЛИТЕРАТУРА

1. акад. Ив. Костов. Минералогия. Изд. Техника, София, 1993 г.
2. Ал. Горанов. Силицити – неметални полезни изкопаеми в България. Техника, 1988 г.
3. Ю. Христова. Флуидни включвания в опаловите силицити. Списание на българското геологическо дружество, кн. 3, 1992 г.
4. Perma guard, Technical data fossil shell flour of diatoms. 2011.
5. Union Carbide. Mineral data / zeolite group. 2001.
6. Техничко-економическое обоснование опытно-экспериментальной производственной линии производства гранул ЦНИИСК, Москва, 2014 г.
7. П. Петров , С. Стойков , М. Кацаров. Геоложки строеж на находището на зеолити “Мост”. Годишник на минно-геоложкия университет “Св. Иван Рилски”, том 49, геология и геофизика, 2006.
8. К. Брънкин, Р. Бояджиев, Г. Конкин. 1982. Доклад за извършеното детайлно геолошко проучване на клиноптилолитовите зеолитити от нах. Мост, Кърджалийски окр., през 1979-82 г. с изчисление на запасите по състояние към 01.01.84 г. МОСВ Геофонд.