

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

С.А. Антипина, Л.В. Дроздов

Научный руководитель, доцент В.Н. Смирнская
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Первоначальный интерес к применению микрокремнезема в строительных материалах был обусловлен проблемами охраны окружающей среды, усилением контроля загрязнения атмосферы, а также необходимостью экономии энергии в промышленности строительных материалов за счет частичной замены природных материалов промышленными отходами. Существуют термостойкие материалы, изготавливаемые на основе известково-кремнеземистого вяжущего и заполнителя. Эти материалы приобретают прочность в процессе тепловлажностной обработки при гидротермальных условиях, обеспечивающих химическое взаимодействие оксида кальция и кремнезема и синтез различной степени основности гидросиликатных соединений, определяющих эксплуатационные свойства готовых изделий. Предпосылками исследования микрокремнезема в качестве кремнеземистого компонента вяжущего для производства термостойких материалов, обусловлено уникальными свойствами микрокремнезема.

Микрокремнезем - конденсированная силикатная пыль, которая является побочным продуктом производства кристаллического кремния или кремниевых сплавов путем восстановления кварца в электрической печи. В процессе выплавки кремниевых сплавов некоторая часть монооксида кремния SiO переходит в газообразное состояние и, подвергаясь окислению и конденсации, образует чрезвычайно мелкий продукт в виде шарообразных частиц с высоким содержанием аморфного кремнезема.

В настоящий момент микрокремнезем применяют для производства цемента, бетона, стеновых и легковесных керамических материалов, в производстве жидкого стекла и огнеупорных материалов.

Назначение микрокремнезема в составе известково-кремнеземистых вяжущих и изделий на их основе, приобретающих прочностные свойства в условиях тепловлажностной обработки при автоклавировании, определяется его химической активностью по отношению к гидроксиду кальция.

Известно, что влияние условий и режима термообработки является важным фактором при формировании структуры готовых изделий, их физико-механических и эксплуатационных свойств. Однако более полные физико-химические исследования поведения микрокремнезема при нагревании проведены недостаточно.

Микрокремнезем в отличие от традиционного высококремнеземистого сырья, например, кварцевого песка, представляет собой легкий тонкодисперсный материал, состоящий из мельчайших сфер аморфного кремнезема с размерами частиц от 0,01 до 0,7 мкм, поставляемый на рынок кремнеземистых материалов ОАО «Кузнецкие ферросплавы» и др., содержит до 95-99 % SiO₂ (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав микрокремнезема

Материал	Содержание оксидов, % (мас)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Δm _{нр}
Алюминиевый завод, г. Братск	93,40	0,72	0,18	0,22	0,90	0,71	4,12
ОАО «Кузнецкие ферросплавы»	94,2	0,47	0,60	0,36	0,30	0,69	3,43

Анализ экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, показывает, что микрокремнеземы различных заводов имеют близкий химический состав, что может обеспечивать взаимозаменяемость этого техногенного продукта.

Для исследований использован микрокремнезем ОАО «Кузнецкие ферросплавы», физико-механические свойства которого в сравнении с кварцевым песком приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика физико-механических свойств сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³		Пористость слоя материала, %		Удельная поверхность, см ² /г	Естеств. влажность, %
		Рыхл. сост.	Упл. сост.	Рыхл. сост.	Упл. сост.		
Кварцевый песок	2650	1520	1650	42	38	2700	3,6
Микрокремнезем	2180	150	300	82	79	25000-30000	2-3

Сравнительный анализ физико-механических свойств материалов показал, что микрокремнезем характеризуется низкими значениями насыпной плотности, высокой пористостью слоя материала и дисперсностью, что определяет его химическую активность и поведение при тепловлажностной и последующей термической обработке при получении термостойких материалов, а также характер и полноту протекания физико-химических процессов гидротермального синтеза цементирующих новообразований силикатного камня.

При оценке химической активности микрокремнезема учитывается содержание в нем аморфного кремнезема. Аморфная (растворимая) кремниевая кислота может быть выделена из материала при обработке его щелочью или раствором соды. В работе определялась потенциальная реакционная способность микрокремнезема при обработке материала 1N раствором NaOH и оценивалась по количеству оксида SiO₂, перешедшего в щелочную вытяжку через 24 часа выдержки

в термостатических условиях при 80°C. Она составила 33 %. Это обусловлено природой, строением и свойствами микрокремнезема.

Микрокремнезем по данным рентгенофазового анализа представлен преимущественно кремнеземом в рентгеноаморфном состоянии. Кристаллическая фаза присутствует в незначительном количестве и представлена кристаллическим кремнием ($d, 10^{-9} \text{ м} = 0.313, 0.191$), карбидом кремния ($d, 10^{-9} \text{ м} = 0.251, 0.217, 0.154$) и графитом ($d, 10^{-9} \text{ м} = 0.335$). Наличие «галло» в области малых и средних углов свидетельствует о высокой степени аморфизации основных составляющих микрокремнезема. Это подтверждается результатами дифференциально-термического анализа микрокремнезема: на термограмме (термогравиметрическая кривая) в температурном интервале 50–400 °C отмечается постепенное снижение массы, соответствующее удалению адсорбционно-связанной воды. В интервале температур 400–760 °C наблюдается экзотермический эффект с четким максимумом при температуре 570 °C, причем и этот эффект сопровождается потерями массы и может быть связан с одновременно протекающими процессами выгорания тонкодисперсного углеродистого вещества и частичной кристаллизацией аморфизированной составляющей микрокремнезема, что подтверждается и данными рентгенофазового анализа прокаленного до 1000 °C продукта обжига микрокремнезема - наблюдается незначительное сужение области «галло». Расчетное значение температуры плавления микрокремнезема по данным химического анализа составляет 1600 °C.

По результатам выполненных исследований установлено, что основными процессами, протекающими при нагревании микрокремнезема, является удаление адсорбционной воды при повышенных температурах, кристаллизация аморфизированной составляющей микрокремнезема, что способствует повышению химической активности микрокремнезема в составе термостойких материалов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА Al- ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

С.В. Бадмаева

Научный руководитель С.Ц. Ханхасаева

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

В последнее время большое внимание уделяется получению новых материалов на основе природных слоистых алюмосиликатов. Одним из новых методов модифицирования слоистых алюмосиликатов является метод интеркалирования, позволяющий значительно повысить их удельную поверхность и термостабильность, что приводит к увеличению их адсорбционной и каталитической активности. Наличие брэнстедовских и льюисовских кислотных центров, а также окислительно-восстановительных центров обуславливает высокую каталитическую активность интеркалированных слоистых силикатов в реакциях кислотного и окислительного катализа (алкилирование, диспропорционирование, гидрирование-дегидрирование, конверсия метанола, реакция Фриделя-Крафтса, фотокаталитическое разложение органических загрязнений, селективное восстановление NO и др.). Интеркалированные силикаты обладают развитой пористой структурой с микропорами, диаметр которых больше чем у цеолитов, что позволяет использовать их для конверсии крупных органических молекул. Свойства интеркалированных глин сильно зависят от условий синтеза и методов обработки слоистых алюмосиликатов. Однако влияние процессов интеркалирования на свойства интеркалированных слоистых силикатов в настоящее время изучено недостаточно.

В данной работе двумя различными методами на основе слоистого алюмосиликата – монтмориллонита (ММ) и полигидроксикомплексов (ПГК) алюминия были синтезированы Al-интеркалированные ММ (Al-ММ) и исследованы их текстурные свойства методом низкотемпературной адсорбции азота и РФА.

Монтмориллонит Мухорталинского месторождения (Бурятия) имеет следующий химический состав (масс.%): SiO₂ – 65,50; Al₂O₃ – 14,30; Fe₂O₃ – 1,78; MgO – 1,42; CaO – 1,08; K₂O – 0,20; Na₂O – 0,10; FeO – 0,22; MnO – 0,02; TiO₂ – 0,19; P₂O₅ – 0,03; п.п.п. – 15,16.

Образцы Al-интеркалированных монтмориллонитов (Al-ММ1) получали следующим образом (Рис.1).

Метод 1. Общепринятым методом синтеза Al-ММ является метод с использованием натриевой формы ММ, так как ионы Na⁺, лучше замещаются на ПГК алюминия, чем ионы Ca²⁺ и Mg²⁺ [1]. По методу 1 [4] интеркалирующий раствор готовили гидролизом 0.2 М раствора AlCl₃ 0.2 М раствором NaOH (отношение [ОН⁻]/[Al³⁺] = 2.0; pH = 4.3-4.5) при комнатной температуре. Раствор подвергали старению в течение 24 ч при 50°C. Далее, для получения Al-ММ, интеркалирующий раствор при перемешивании медленно добавляли к суспензии ММ в натриевой форме при Т:Ж = 1:100, 80°C и соотношении 3 ммоль Al³⁺/г глины. Затем интеркалированную суспензию слоистого силиката оставляли для коагуляции на 10-12 ч. Полученный Al-интеркалированную глину отмывали от хлоридов, сушили на воздухе при комнатной температуре и прокаливали при 500°C.

Метод 2. Al-интеркалированную ММ (Al-ММ2) готовили как метод 1, но в качестве исходного материала был взят природный ММ, содержащий обменные катионы Ca²⁺ и Mg²⁺. Перед проведением стадии интеркалирования природная глина была обработана ультразвуком (УЗ) (22кГц, 3 мин).

Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы (Рис.2) адсорбции азота на образцах природного ММ и Al-ММ относятся к IV типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга, Теллера, которые характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и являются типичным для мезопористых сорбентов.

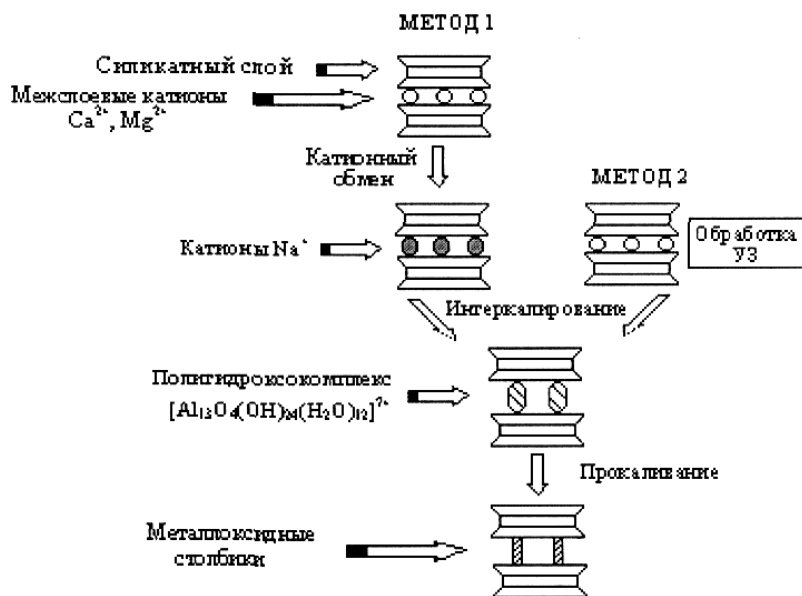


Рис. 1. Схема синтеза Al-интеркалированных монтмориллонитов

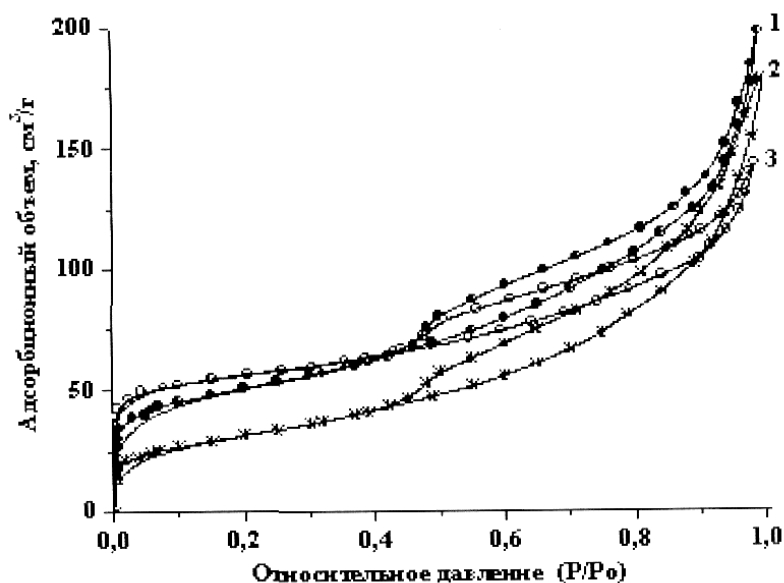


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на: 1 – Al-MM1, 2 – Al-MM2, 3 – природном ММ

Форма петли гистерезиса относится к типу В по классификации де Бура, что свидетельствует о наличии щелевидных пор. Также на формирование щелевидных пор указывает небольшой уступ на десорбционной ветви. На изотерме при P/P_0 , близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на наличие в образцах крупных пор. Но при этом для интеркалированных глин значителен вклад изотермы I типа, которая характерна для микропористых сорбентов, о чем свидетельствует резкий подъем кривой в области низких давлений [3]. Текстурные характеристики интеркалированных образцов приведены в таблице.

Значение первого базального отражения d_{001} указывают на то, что в процессе интеркалирования происходит внедрение катиона Кеггина $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ в межслоевое пространство монтмориллонита за счет обмена межслоевых катионов, вызывающее увеличение межслоевого расстояния (табл.). При нагревании образцов, интеркалированных ПГК алюминия, до 400-500°C катион Кеггина разрушается с образованием оксидной фазы Al_2O_3 (пилларов), которые препятствуют смыканию силикатных слоев и приводят к появлению стабильных щелевидных микропор шириной 8.6 Å [5], что подтверждается сохранением высоких значений d_{001} Al-ММ при 400-500°C и удельной поверхности образцов.

Текстурные свойства природного и Al-интеркалированных монтмориллонитов

Образец		$S_{уд}$, $м^2 \cdot г^{-1}$	$\Sigma V_{пор}$, $см^3 \cdot г^{-1}$	$D_{пор}$, Å	d_{001} , Å	S_{μ} , $м^2 \cdot г^{-1}$	ΣV_{μ} , $см^3 \cdot г^{-1}$
Природный ММ	110°C	119	0.27	91	14.8	8.3	0.004
	400°C	113	0.27	97	11.3	-	-
	500°C	109	0.25	93	11.0	-	-
Al-ММ1	400°C	203	0.32	65	18.0	56.1	0.031
	500°C	179	0.31	68	17.5	33.0	0.023
Al-ММ2	110°C	274	0.25	97	19.1	159.8	0.076
	400°C	242	0.24	99	17.9	135.4	0.065
	500°C	192	0.22	96	17.2	95.8	0.046

d_{001} – межплоскостное расстояние; V_{μ} – объем микропор; $D_{пор}$ – средний диаметр пор

Удельная поверхность микропор в Al-ММ равна 33 - 135 м²/г, что составляет 30 - 70% от общей удельной поверхности интеркалированного алюмосиликата. Образцы Al-ММ2, полученные с использованием УЗ, имели большую удельную поверхность, диаметр пор (средний) и объем микропор, в то время как общий объем пор меньше, по сравнению с образцами, полученными из натриевой формы без УЗ (Al-ММ1). Так как по данным [2] при обработке суспензии глины УЗ, за счет влияния кавитации, происходит дробление твердых частиц вследствие чего увеличивается удельная поверхность образцов, что приводит к увеличению площади поверхности ММ, принимающей участие в реакции замещения обменных катионов на ПГК алюминия. На большую степень протекания процесса интеркалирования в случае Al-ММ2 указывают полученные значения объема и поверхности микропор (табл.), а также значения d_{001} .

Полученные результаты показывают, что воздействие УЗ способствует получению Al-интеркалированных ММ, обладающих микропористой структурой и высокой удельной поверхностью.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. Дорошенко В.Е., Тарасевич Ю.И., Козуб Г.А. Сорбция фенола полусинтетическими и природными сорбентами //Химия и технология воды. – М, 1995. – Т.17. – №3. – С.238 – 241.
2. Мейсон Т, Линдли Дж, Дэвидсон Р, Лоример Дж., Гудвин Т. Химия и ультразвук. – М.: Мир, 1993. – 187 с.
3. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск.: изд. СО РАН, 2002.
4. Kumar P., Jasta R.V. and Bhat G.T. Effect of OH⁻/Al ratio of pillaring solution on the texture and surface acidity of aluminium pillared clays. Indian J. of Chemistry. 1997. V.36A. P.667-672.
5. Narayanan S., Deshpande K. Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation. Applied Catalysis A: Genegal. 2000. V.193. N.1-2. P.17-27

РЕЦИКЛИНГ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Г.К. Галькиева

Научные руководители доцент, Э.Р. Бариева¹, ст. преподаватель Э.А. Королев²

¹Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

²Казанский государственный университет, г. Казань, Россия

В производственном цикле крупных предприятий энергетического комплекса в обязательном порядке присутствует процесс водоподготовки. Сущность данного процесса заключается в удалении из природной воды различных водорастворимых солей, способных образовывать накипь на стенках трубопроводов. Обессоливание воды на большинстве предприятий осуществляется с помощью специальных фильтров, на которых селективно осаждаются те или иные микроэлементы, присутствующие в воде. Побочным продуктом технологии обессоливания являются так называемые шламовые отходы, представляющие собой соли извлеченных из воды металлов и реагентов промывочных жидкостей.

Шламовые отходы химводоочистки предприятий теплоэнергетических комплексов являются серьезной проблемой в цикле этого производства. На многих теплоэлектростанциях шламонакопители переполнены, что вызывает необходимость строительства новых шламоотстойников большой площади. В настоящее время шлам практически не востребован отечественной промышленностью, поэтому его утилизация представляет собой одну из важнейших проблем технологического и экологического плана [1, 2].

Между тем шламовые отходы химводоочистки могут представлять определенный интерес в качестве промышленного сырья для некоторых видов производства. За рубежом этот вид отходов находит применение в производстве керамических изделий, в дорожном строительстве и т.д. В России промышленные отходы, в том числе и шлам, до недавнего времени вообще не рассматривались в качестве возможного вторичного сырья, что с одной стороны было обусловлено наличием в больших объемах необходимых природных ресурсов, с другой – устоявшимся отношением к отходам как к некому ненужному материалу. Лишь в последнее десятилетие, в связи с ужесточением экологических требований к хранению и утилизации отходов, многие из них стали рассматриваться в качестве потенциального сырья.

В рамках данной работы было проведено изучение состава и свойств шламовых отходов химводоподготовки Казанских ТЭЦ в целях определения возможности их использования в производстве красного керамического кирпича.

В пределах шламонакопителей шлам представляет собой обводненную, густую массу рыжеватого цвета. После высушивания он приобретает сыпучие свойства порошка, что указывает на отсутствие в нем вязущих веществ,

способных литифицировать твердые компоненты шлама. Сухой шлам характеризуется весьма высокой дисперсностью, которая обусловлена присутствием в его составе до 75% твердых частиц размером 10 – 25 мкм. Проведенный рентгенографический анализ показал, что шлам практически полностью состоит из карбоната кальция – CaCO_3 . Лишь рыжеватая окраска шлама указывает и на присутствие в его составе небольшой механической примеси гидроокислов железа. Судя по тому, что на дифрактограммах нет отражений от этих соединений, можно предположить, что гидроокислы железа присутствуют в шламе в виде частиц коллоидной размерности. Таким образом, мы можем заключить, что сухой шламовый остаток практически полностью состоит из карбоната кальция с небольшой примесью гидроокислов железа.

Подобный состав, казалось бы, не предполагает возможность использования шлама в производстве керамических изделий. По всем существующим требованиям карбонатная составляющая в керамической шихте должна быть минимальной, а лучше вообще отсутствовать, так как она при обжиге формованного сырца приводит либо к разрыву и растрескиванию изделий, либо к образованию дутиков. Однако, такая порча обжигаемых изделий происходит только в том случае, если карбонатные включения в керамической шихте имеют достаточно крупные размеры. Если карбонатные добавки имеют тонкодисперсную размерность, то подобные дефекты, как правило, не возникают.

Между тем отсутствие негативных эффектов от введения в керамическую шихту карбонатных веществ является немаловажным фактором, так как в этом случае представляются широкие возможности использования CaCO_3 в целях повышения номенклатуры красного керамического кирпича. Не секрет, что в настоящее время к строительным материалам предъявляются повышенные требования по эстетическим свойствам. В архитектурную моду входят многоцветные композиции, украшающие фасады зданий. В связи с этим перед производственниками стоят задачи по повышению цветовой гаммы облицовочного кирпича. Одним из способов расширения существующей номенклатуры красного кирпича является введение в состав керамической шихты солей щелочных металлов, способных изменять окраску изделий. В качестве подобной добавки и предлагается использовать шламовые отходы.

Проведенные модельные эксперименты показали, что в керамическую шихту можно вводить до 40% шламовой добавки. В этих количествах она не оказывает негативного воздействия на такие технологические процессы как сушка и обжиг изделий. Визуальный контроль на этих технологических стадиях позволил установить, что и формованный сырец и обожженное керамическое изделие сохраняли свою заданную форму. Проявление деформаций типа искривлений, вздутий и растрескивания не наблюдалось.

Анализ изменения окраски керамических изделий в зависимости от относительного содержания вводимой в керамическую шихту шламовой добавки показал, что шлам весьма эффективно влияет на цвет изделий. Сравнивая окраску эталонного образца, не содержащего шлам, с приобретенной окраской изделий после введения в их состав шлама видно, что по мере увеличения в керамической шихте процентного содержания шламовой добавки изделия приобретают более светлую окраску (табл.).

Таблица

Изменение окраски полученных керамических изделий в зависимости от состава шихты

Состав керамической шихты	Окраска изделия после обжига
Глина без добавки	Темно-красная, до коричневого
Глина с добавкой 10% шлама	Кирпично-красная, более светлая по сравнению с эталоном
Глина с добавкой 20% шлама	Красновато-розовая с желтоватым оттенком
Глина с добавкой 30% шлама	Розовато-оранжевая
Глина с добавкой 40% шлама	Оранжево-желтая

Подобная тенденция изменения окраски керамических изделий указывает на явное участие шламовой добавки в физико-химических процессах, протекающих в керамической шихте во время ее обжига. В целях изучения характера влияния шлама на процесс спекания керамической шихты был проведен рентгенографический анализ полученных керамических изделий.

В результате проведенных исследований было установлено, что добавка шлама в керамическую шихту приводит к изменению минерального состава готовых изделий, прошедших термическую обработку. На дифрактограмме эталонного образца, т.е. без шламовой добавки, видно, что основными кристаллическими фазами являются кварц (SiO_2), плагиоклазы ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$), калиевые полевые шпаты ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) и гематит (Fe_2O_3). Помимо кристаллических фаз фиксируется наличие большого количества аморфного вещества, представленного продуктами термической диссоциации глинистых минералов. Очевидно, что кварц, плагиоклазы и калиевые полевые шпаты в силу своей более высокой тугоплавкости являются неизменными минералами, изначально присутствующими в глинистом сырье, а вот гематит и аморфная фаза – представляют собой новообразованные соединения. Именно гематит, образовавшийся в результате окисления и собирательной рекристаллизации адсорбированных на поверхности глинистых частиц комплексных соединений железа, и обуславливает темно-красную до коричневого окраску обожженных керамических черепков.

В керамических изделиях, содержащих добавку шлама, в дополнение к имеющимся кристаллическим фазам прибавляется сложное кристаллохимическое соединение с пироксеновой структурой – геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Его появление, очевидно, является следствием химического взаимодействия продуктов термической диссоциации карбоната кальция с фрагментами структуры глинистых минералов. Высвобождаясь в процессе реакции термического разложения CaCO_3 оксид кальция (CaO) при существующих в печи физико-химических условиях является высоко реакционным соединением. Поэтому практически сразу он начинает взаимодействовать с комплексными кремнеземистыми и глиноземистыми соединениями, разложившихся глинистых минералов. Поскольку в керамическом черепке при обжиге создается избыток реакционноспособных алюмосиликатных комплексов, то практически весь оксид кальция связывается в геленит, не образуя собственной фазы.

На полученных дифрактограммах видно, что по мере увеличения относительного содержания шлама интенсивность рефлексов гелениновой фазы неуклонно возрастает. Одновременно с этим наблюдается синхронное уменьшение интенсивности рефлексов, принадлежащих гематиту. Следует сказать, что интенсивность рефлексов в

значительной степени зависит от относительного содержания вещества в образце. Поэтому на рентгеновских дифрактограммах мы фактически регистрируем уменьшение в образцах гематитовой составляющей и увеличение геленитовой фазы.

Подобная тенденция дает все основания считать, что добавка шлама в керамической шихте подавляет образование Fe_2O_3 , изменяя таким образом окраску керамического изделия. По-видимому, это связано с выделением в процессе диссоциации $CaCO_3$ углекислого газа, создающего в объеме обжигающегося изделия восстановительную обстановку. В этих условиях образование гематита, являющегося основным пигментирующим компонентом, будет подавляться. В свою очередь уменьшение красного пигмента будет приводить к тому, что цвет изделий с кирпично-красного изменится на более светлый – желтовато-оранжевый.

Литература

1. Седлов А.С., Шищенко В.В., Жидких В.Ф. и др. Состояние и основные пути решения проблемы утилизации шламов осветлителей ТЭЦ АО «Мосэнерго» // Вестник МЭИ. – М., 1998. – №1. – С. 15 – 18.
2. Яценко Н.Д., Паламарчук А.В. Обеспечение безотходных режимов водопользования химводочисток ТЭС и АЭС // Экология промышленного производства. – М., 2002. – №2. – С. 27 – 29.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ

Л.Г. Гольц, С.Г. Антонова

Научный руководитель профессор Н.А. Колпакова
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Рений – один из самых перспективных и интересных металлов новой техники, обладающий уникальными свойствами. В то же время рений относится к редким рассеянным элементам, не образующим собственных месторождений. Поэтому крайне важно добиться максимально полного извлечения рения из любых видов сырья и продуктов его переработки. Такая ситуация стимулирует исследования, направленные на совершенствование методов аналитического контроля на всех технологических переделах ренийсодержащей продукции.

Высококчувствительные прямые инструментальные методы анализа (масс-спектральный, нейтронно-активационный и другие) позволяют проводить анализ “бедных” продуктов на содержание рения с достаточно низкими пределами обнаружения. Важной стадией аналитического контроля “бедных” ренийсодержащих продуктов ($<10^{-3}\%$, мас Re), предшествующей стадии конечного инструментального определения, является химическая подготовка проб, включающая этапы разложения, разделения, концентрирования и т.п. Химическая пробоподготовка является лимитирующей стадией при серийных анализах продуктов различных производств с использованием современных инструментальных методов анализа; она должна гарантировать не только полный перевод рения в “аналитическую форму”, но и отвечать требованиям выбранного метода контроля.

При определении рения в различных технических продуктах чаще всего используются спектрофотометрические, спектральные и полярографические методы, а также нейтронно-активационный метод с применением ампульных источников нейтронов (Po-Be и Ac-Be) с потоком $\sim 1 \cdot 10^7$ нейтрон/см²·сек.

В молибденовых, медных и медно-молибденовых рудах и концентратах, пылях, огарках, шлаках, штейнах, кеках, хвостах определяют содержание рения по роданидной реакции в присутствии $Fe(+3)$ и без него [1]. Анализируемые образцы разлагают растворением в смесях кислот, сплавлением и спеканием со щелочными смесями, электрохимическим растворением.

Отделение рения от примесей достигается предварительным спеканием с окисями кальция или магния и выщелачиванием, хроматографическими методами [2], экстракцией Mo (+6) этилксантогенатом, 8-оксихинолином, в виде роданидного комплекса молибдена (+5) эфиром, или экстракцией рения метилэтилкетонем, ацетоном, в виде ионного ассоциата перрената с нитроном, дистилляцией Re_2O_7 и др.

Методы, основанные на цветных реакциях рения с диметилглиоксимом, α -фуриллидиоксимом, 4-метилниоксимом, также применяется при анализе медных, молибденовых концентратов, хвостов, огарков, пылей. Рений отделяют от примесей на колонке с активированным углем, экстракцией пиридином из щелочных растворов, метилэтилкетонем, в виде ионного ассоциата перрената с нитроном хлороформом и др.

Для определения рения в материалах, содержащих до $1 \cdot 10^{-3}\%$ Re, использованы цветные реакции его с тиомочевинной, 1-фенил-2-тиомочевинной, с сульфитом натрия, с тиосалициловой кислотой. Определению рения этими методами мешает молибден, для отделения которого применяют различные приемы.

Для определения рения в медных, молибденовых, вольфрамовых, свинцовых и медно-молибденовых рудах, кеках, хвостах, огарках, пылях, золах и шлаках используют экстракционно-фотометрические методы, основанные на экстракции окрашенных ионных ассоциатов перрената с бутилродамином Б [6], метиловым фиолетовым, антипириновыми красителями, метиловым голубым], азуром I азуром II, нильским голубым, фуксином, бриллиантовым зеленым. Экстракцию рекомендуют проводить из фосфорнокислых растворов. При разложении анализируемых образцов с помощью спекания с окисями кальция или магния отпадает необходимость в отделении Mo (+6), так как он не мешает определению рения данными методами.

Небольшие количества рения ($< 10^{-3}$ масс. %) в медно-молибденовых, молибденовых, пиритовом, халькозиновом, халькопирит-борнитовом, пирит-халькопиритовом, халькопирит-пиритовом и халькозин-борнитовом концентратах определяют по каталитической реакции теллурад-иона и Sn(+2).

Спектральным методом анализируют руды, пыли, золу некоторых углей. Анализ с химической подготовкой пробы и отделение рения дистилляцией в виде Re_2O_7 обеспечивает получение результатов с ошибкой до 30 %.

Для определения рения в молибденовых и медных концентратах, медных рудах (сланцах) применяется нейтронно-активационный метод с радиохимической очисткой изотопов и без нее.

В анализе молибденовых и медных концентратов, пылей, шлаков, штейнов и материалов гидрометаллургического производства широко используются полярографические методы [4]. Анализируемые образцы

растворяют в смесях кислот, спекают с окисью кальция, сплавляют с перекисью натрия. Предварительно проводят отделение рения от примесей.

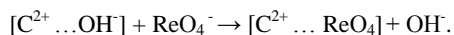
Перспективным методом определения микро- и макроколичеств рения в минеральных рудах и рудных концентратах, на наш взгляд, является вольтамперометрический метод благодаря своей высокой чувствительности и селективности. Кроме того, в настоящее время налажен выпуск серийных вольтамперометрических компьютеризированных анализаторов, позволяющих экспрессно и с достаточно высокой точностью проводить анализ.

Для определения больших количеств рения (до 60 %) в алюмо-платиново-рениевых, никеле-рениевых катализаторов нами был использован метод катодной вольтамперометрии.

Целью данной работы является определение рения по катодным вольтамперным кривым электровосстановления $\text{Re} (+7)$ до $\text{Re} (0)$ без отделения металла от матрицы пробы. Определение рения проводили на импрегнированном графитовом электроде, на фоне 0,5 М HNO_3 .

Было изучено влияние pH на высоту и форму пика электровосстановления рения. Показано, что при pH 1+3 высота пика электровосстановления рения на импрегнированном графитовом электроде достигала максимальной величины. Кроме того, потенциал пика в этих пределах pH оставался постоянным. Увеличение pH ведет за собой уменьшение высоты пика электровосстановления рения, что может быть связано с образованием аквазированной формы перренат-иона.

Нами было изучено влияние на ток электровосстановления рения элементов, наиболее часто сопутствующих рению: Mo, W, Pt, Ag, Au, Al, Ni, Cu. Установлено, что присутствие в растворе даже более чем 100-кратного избытка MoO_4^- не влияет на аналитический сигнал рения. Наличие в анализируемых пробах даже соизмеримых с рением (+7) ионов вольфрама (+6) и ионов меди (+2) также не влияет на катодный пик электровосстановления рения. При потенциалах электроконцентрирования осадка рения на электроде возможно электровосстановление серебра и золота. Проведенные нами исследования показали, что при потенциале электровосстановления перренат-ионов идет электровосстановление ионов серебра и золота. Возможно количественное определение рения в присутствии этих металлов с использованием метода градуировочной прямой, но метод добавок в этом случае использовать нельзя. С этой целью нами использован описанный в литературе способ сорбционного концентрирования ReO_4^- на поверхности активированного угля], элюирование осадка горячим раствором соды (Na_2CO_3). Активированный уголь (АУ) в кислых средах работает как анионообменник [3], поэтому можно предположить, что механизм сорбции может быть описан схемой:



Для интенсификации процесса сорбции было предложено облучать растворы, содержащие ReO_4^- , ультрафиолетом (УФ). За 10 минут УФ облучения ReO_4^- сорбируется из растворов практически полностью, в то время как без УФО этот процесс длится до 60 минут.

Немодрук и Безрогова подробно изучили фотохимическое восстановление ионов рения (+7) [5]. Они показали, что в процессе УФО рения (+7) образуются рений(+6) и рений(+4). Содержание рения (+4) в растворе с увеличением продолжительности облучения растет.



Нами высказано предположение, что рений (+6) сорбируется на активированном угле значительно быстрее, чем перренат-ион, что и обуславливает кинетический эффект сорбции при облучении растворов УФО.

Была рассмотрена зависимость сорбции ReO_4^- на активированном угле от кислотности среды. Экспериментально установлено, что при pH растворов от 1 до 3 полнота сорбции ReO_4^- из азотнокислых растворов не зависит от кислотности среды. Дальнейшее увеличение pH приводит к снижению сорбции, что может быть связано с изменением формы нахождения рения (+7) в растворе.

Проведенные исследования позволили разработать методику определения рения в алюмо-платиново-рениевых, никелево-рениевых и медно-рениевых катализаторах методом вольтамперометрии.

Литература

1. Бибикина В.И.//Редкие металлы. – 1935. – № 1. – С. 24.
2. Блюм И.А., Душина Т.К.//Зав.лаб. – 1970. – № 5. – С. 1032.
3. Демкин А.М., Синякова С.И. // Изв. АН СССР, серия хим. – 1968 – № 6. – С.1620
4. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. – М.: Госхимиздат, 1959. – 351 с.
5. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. – М.: "Химия", 1992. –169 с.
6. Родзаевский В.В., Лазарев А.И.//Зав.лаб. – 1961. – №5 – С. 1203.

ПРОБЛЕМА ИННОВАЦИОННОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО РОСТА ЗА СЧЕТ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

А.С. Денисенко

Научные руководители старший научный сотрудник В.З. Межаков,
заведующий отделом В.С. Римкевич

*Институт геологии и природопользования Амурского научного центра ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия*

В Амурском комплексном НИИ разработаны прогрессивные технологии переработки небокситового сырья с получением алюминия, кремния и соединений на их основе, а также имеется необходимая производственная база для освоения этих технологий [2]. Процесс производства алюминия и кремния ведется по замкнутой технологической схеме, что обеспечивает его экономическую рентабельность и гарантирует экологическую безопасность окружающей среды. Себестоимость алюминия, получаемого по новым технологиям, оказывается ниже себестоимости этого металла,

извлекаемого из бокситов. При этом осуществляется комплексная переработка небокситового сырья методами фторидной металлургии с извлечением глинозема, кремнезема, различных фторидов и других полезных компонентов.

Освоение новых технологий позволит осуществить на первом этапе выпуск из небокситового сырья пробных партий товарной продукции (алюминий, кремний и соединения на их основе), конкурентоспособной по основным техническим характеристикам аналогичной продукции. В случае успешного проведения опытно-промышленных испытаний на втором этапе предполагается строительство Амурского алюминиевого завода на базе больших запасов местного небокситового сырья и дешевой электроэнергии. Близость крупных потребителей (Китай, Республика Корея, Япония) даст возможность осуществлять продажу производимой продукции на мировом рынке. Всё это будет способствовать интенсивному инновационному экономическому росту дальневосточного региона за счёт применения наукоёмких технологий.

Справедливости ради отметим замечание М. Вейцмана, «предел наших возможностей экономического роста лежит не только и не столько в нашей способности производить новые идеи, сколько в нашем умении превращать громадное обилие этих основополагающих идей, обладающих значительным потенциалом, в продукты, годные к употреблению» [1]. От себя прибавлю, что в наших условиях от «генератора» самой идеи требуется ещё столько же усилий, а может даже больше, по продвижению этой идеи в направлении коммерциализации. Получившая развитие «под крылом» страны, пусть даже не существующей сегодня (СССР), научная разработка имеет право претендовать на дальнейшую помощь государства правопреемника (Россия). Задача государственной поддержки заключается в помощи при нахождении и установлении контактов с внебюджетными партнёрами, в том числе зарубежными. Для удовлетворения задачи считаю необходимым направить усилия на следующие мероприятия:

- привлечение промышленных инвесторов путём налогового послабления;
- инвестирование в форме товарно-материальных запасов;
- обеспечение соответствующей публичности полученных исследований и разработок;
- расширение зоны эффективного собственника путём совершенствования правовой основы и правоприменительной практики банкротства организаций;
- развитие банковской системы и фондового рынка;
- использование государственных отраслевых НИИ как действенный инструмент для перевооружения технологической базы производства;
- стимулирование молодёжи к научным разработкам на стадии обучения в вузах.

Прошедшая в России в начале 1990-х гг. приватизация коснулась многих отраслей народного хозяйства, однако до сих пор не затронула принципиальных основ той институциональной системы, которая была характерна для советской науки. «Дикий рынок» не счёл для себя нужным завладеть структурами и механизмами, не соответствующими потребностям экономики. Существует предложение о продаже (либо приватизации) части государственных прикладных НИИ в частные руки [1]. Но современный российский бизнес не готов брать на себя научно-исследовательскую деятельность по следующим причинам:

1. нацеливание бизнеса на краткосрочный положительный результат;
2. отсутствие совершенной законодательной базы по обеспечению инновационной деятельности (инновационной инфраструктуры);
3. культурно-психологический фактор, связанный с экономической нестабильностью.

В докладе «Об использовании в России опыта новых индустриальных стран в формировании «институтов развития» и стимулировании инновационного экономического роста» [5] авторами высказано мнение о том, по средствам чего возможно создание российского аналога Фонда Чили. Предлагаемая технология «синтеза» правительства и бизнеса возможна лишь при паритетном финансировании со стороны правительства и частного сектора с активным участием в управлении представителей бизнеса. Так же не списываются со счетов ныне существующие Национальный фонд подготовки кадров (НФПК), Фонд реструктуризации предприятий и развития финансовых институтов и другие фонды, управляемые проектами Всемирного банка. Плюс к этому центр трансфера технологий (ЦТТ) при Министерстве образования и науки совместно с РАН и Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Так, авторы предлагают запустить все существующие программы и в дальнейшем наращивать мощь успешных моделей и постепенно сворачивать менее эффективные, с целью интеграции новых программ в общенациональную программу поддержки и развития инноваций.

С таким алгоритмом решения проблемы в области стимулирования инноваций я согласен. Во-первых, речь идет о коренном изменении, а, как известно из истории, практически все преобразования в нашей стране имели тенденцию отрицания, разрушения законов и положений предшествующего периода, происходило «перегибание палки». Особенно это касается реформ в отношении экономики страны. Еще свежо в памяти россиян явление приватизации в 90-х годах XX века и процесс национализации в начале того века. Сейчас необходим мудрый подход. Да, опыт Чили поучителен и неплохо функционально организован, но не более того. Прекрасные результаты, полученные в области пищевой промышленности за 27 лет существования Фонда, не могут иметь аналогичный эффект в нашей стране. Потенциал РФ сосредоточен, на мой взгляд, в руках тяжелой, добывающей и перерабатывающей промышленности, а это мощь значительно большего масштаба. Также авторы статьи [5] указывают, что Фонд Чили ориентировался в первое время на заимствование технологий среднего уровня, которые не имеют барьеров защиты интеллектуальной собственности. Я же настаиваю на внедрение инноваций отечественных НИОКР, поскольку разработки российских ученых сохраняют конкурентоспособность с передовыми мировыми технологиями, а в некоторых областях даже превосходят их. Во-вторых, по мере функционирования всех программ появиться возможность поочередного экспериментирования каждой из них, внедряя положительные стороны в проект новой организации. Здесь необходимо избежать явления разрозненности и остановки, процесс внедрения инноваций не может прерываться.

Нельзя забывать о человеческом потенциале. Развитие производственных и управленческих технологий требует одновременного усовершенствования трудового потенциала. Так, на мой взгляд, одним из критериев участия в Фонде «выращивания» должно быть наличие у участников проектов специальной теоретической подготовки. Плюс дальнейшее стремление к повышению квалификации в специальной структуре Фонда, которая включала бы обучение и управление техническими, экономическими и инновационными проектами, венчурное предпринимательство.

Немаловажной причиной кризиса национальной инновационной системы России, считаю в раздробленности и обособленности субъектов исследования и разработок. По прежнему основной формой организации исследований в России остаются НИИ, обособленные от вузов и предприятий [3].

Разработанная учёными технология требует получения полупромышленного продукта, а для этого необходимо создание опытно-промышленного предприятия. После возникает возможность дальнейшего расширения изучения глиноземсодержащего и кремнезёмного сырья и в организации заводского производства. При опытно-технологической научно-исследовательской оценке выяснено, что выгодным вариантом является модернизация основных производственных фондов старых заводов, так как предлагаемый способ технологии не требует их существенной перестройки. Такие объекты в области существуют. Здесь у меня возникает вопрос: возможно ли слияние науки с производством на данном этапе и имеет ли место создание заводской науки на базе государства, при этом оторвавшись от этой структуры? Считаю, что для такого скромного по российским меркам региона как Амурская область, с годовым бюджетом 8 млн. USD, это нацеленный шаг.

Таким образом, с третьей стадии воплощения инновации [1], а именно от продажи неисключительных лицензий, появляется средства на реконструкцию и перевооружение завода и развития деятельности заводской науки, интегрированной в реальный сектор экономики. Ведь известно, что в ведущих индустриальных государствах основной объём исследований и разработок составляют производственные компании [4]. Это и будет дружественный жест от государства собственникам производства.

Очевидно, что наука прикладного характера должна отойти, пойти первой на сближение с отечественными владельцами материальных ресурсов. Так, во-первых, есть возможность избежать феномена «омертвления» научно-технических инноваций. Во-вторых, все ныне выделяемые бюджетные средства мобилизовать на фундаментальные направления, продолжать вести глубокие исследования, ориентированные на получение масштабных (в пределах оборонной промышленности) технологий.

Литература

1. Голиченко О. Российская инновационная система: проблемы развития // Вопросы экономики. – М., 2004. – № 12. – С. 16 – 34.
2. Римкевич В.С. Экспериментальные исследования магматической несмесимости в силикатно-солевых системах в связи с разработкой методов извлечения алюминия из горных пород // Благовещенск. Изд-во АмурНИИ ДВО РАН. 2001. 211 с.
3. Румянцев А. Возможности инновационного развития в регионе // Экономист. 2004. – № 1. – С. 34 – 39.
4. Семенова А. Проблемы инновационной системы России // Вопросы экономики. – М., 2005. – № 11. – С. 145 – 149.
5. Яковлев А., Гончар К. Об использовании в России опыта новых индустриальных стран в формировании «институтов развития» и стимулировании инновационного экономического роста // Вопросы экономики. – М., 2004. № 10. – С. 32 – д 54.

КЕРАМИКА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

А.Н. Денисюк

Научный руководитель профессор Т.А. Хабас
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Существует много способов отверждения жидких радиоактивных отходов (РАО) и иммобилизации отверждённых РАО.

Очистка отходов от радиоактивности при использовании химического осаждения происходит за счет собственно осаждения, соосаждения и адсорбции нуклидов на образующихся объемных осадках в системе отходы–осадитель, а также за счет физического захвата осадками суспензированных коллоидных частиц. Используются различные химические реагенты: гидроксиды железа, алюминия, титана, фосфаты, сульфаты и сульфиды, ферроцианиды меди, цинка, никеля и т.д. В результате образуются жидкая и твердая фазы. Степень очистки жидкой фазы (отношение активности материала до и после обработки) характеризуется значениями 50-100 и более. Твердая фаза обогащена радионуклидами. Жидкая фаза может подвергаться дополнительной очистке, после чего направляется для повторного использования или сбрасывается в окружающую среду. Твердая фаза должна перерабатываться и направляться на хранение или захоронение. Осаждение применяется главным образом для низко- и среднерadioактивных отходов.

Фильтрация обычно используется в качестве вспомогательного процесса для подготовки жидких РАО к переработке различными методами. Применяются разнообразные системы фильтров, центрифуги, гидроциклоны. Образующийся фильтровальный материал требует дальнейшей переработки.

Существует несколько методов очистки РАО. Выпаривание - широко распространенный метод переработки отходов, достигаемая степень очистки в среднем составляет 10^4 , а в некоторых схемах достигает 10^6 . В связи с коррозией выпарных аппаратов, пенообразованием, образованием накипи отходы должны проходить предварительную подготовку. Вторичными отходами являются кубовые остатки — растворы и пульпы с высоким содержанием нуклидов и солей. Часть нуклидов может оставаться в конденсате, что требует организации многостадийного процесса выпаривания. Выпаривание является весьма энергоемким процессом, что снижает эффективность его использования для переработки больших объемов отходов.

Очистка жидких РАО по ионообменной технологии осуществляется с использованием неорганических природных и синтетических материалов, органических материалов. К неорганическим природным материалам относятся глины и минералы: вермикулит, природные цеолиты и др. Органические ионообменные материалы представляют собой смолы, в их основу входят главным образом полистирол и фенолформальдегид, в которые вводятся функциональные группы. Ионообменные смолы позволяют обеспечить высокую степень очистки вод от радионуклидов (10^2 - 10^4), однако предъявляют жесткие требования к подаваемым стокам: солесодержание до 1 г/л, суспензированные твердые взвеси до 4 мг/л, что обуславливает необходимость предварительной подготовки стоков. Вторичными отходами ионообменных установок являются растворы, полученные при промывке смол (регенерирующие растворы), содержащие

значительные количества радионуклидов и солей и отработанные ионообменные материалы, которые требуют дальнейшей переработки, хранения или захоронения.

Наибольшее применение находит остеклование РАО с получением боросиликатных, алюмофосфатных стекланных матриц. В некоторых процессах предварительно осуществляется дегидратация и кальцинация жидких отходов.

Применение алюмофосфатного стекла в качестве матрицы для жидких и твердых радиоактивных отходов имеет ряд преимуществ. Среди них - простая технология, сравнительно низкая температура изготовления стекол, возможность включения в матрицу большого количества кальцинированных отходов (до 50 мас. % суммы $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ + радионуклиды) и др.

Процессы остеклования осуществляются при достаточно высоких температурах и сопровождаются газо-аэрозольными выбросами, что требует особых мер предосторожности. К недостаткам метода можно отнести метастабильность и высокую хрупкость стекла, а значит при захоронении такого материала на миллионы лет возможно его разрушение и миграция.

Битумирование применяют для отверждения жидких низкоактивных и среднеактивных отходов. Жидкие отходы из накопителя-резервуара объемом 3 м³ подают в дозатор и испаритель, куда вводится расплавленный битум. Полученный компаунд содержит нитрат натрия, гидроксиды железа, карбонаты, оксалаты и другие соли, а также углерод.

Горючесть битумов является отрицательной характеристикой данной технологии.

Применяется цементирование высоко- и среднеактивных отходов с использованием специальных смесей на основе портландцемента. Однако в этом случае соли мешают основным процессам гидратации цемента, что приводит к ухудшению качества цементованного продукта с течением времени, к тому же объём отходов увеличивается в 2 раза, а значит, и увеличиваются затраты на захоронение [1].

Перспективными системами для иммобилизации радиоактивных отходов являются пористые керамические матрицы (металлические не подходят из-за коррозии металла). Керамика характеризуется высокой химической, термической и радиационной стойкостью. Вследствие этого рассматриваемые матрицы рекомендованы для длительного хранения оксидов актиноидов и редкоземельных элементов и возможного использования в ряде случаев в качестве мишеней для трансмутации долгоживущих радионуклидов в короткоживущие и стабильные.

Иммобилизация компонента жидких радиоактивных отходов заключается в пропитке пористой заготовки высококонцентрированным раствором соединений радионуклидов, поэтому пористость должна быть открытой и канальной. Размер пор должен быть сопоставим с диаметром крупного атома – радионуклида.

После пропитки проводится термообработка: сначала сушка, затем обжиг для спекания. Операция "пропитка-термообработка" проводится необходимое число раз. Пористость, оставшаяся открытой, может быть "запечатана" химически стойким нерадиоактивным защитным слоем [2].

Нами была изучена возможность применения в качестве пористой матрицы минерала – кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). В кристаллах кордиерит встречается редко, обычно в виде массивных агрегатов или в виде неправильных зёрен. Удельный вес 2,55-2,75 г/см³. Сингония ромбическая. Цвет от бледно-синего до тёмно-синего или фиолетового, бывает бесцветный, коричневый, серый, жёлтый. Кордиерит встречается в кристаллических сланцах, гнейсах и роговиках. Кристаллическая структура кордиерита аналогична структуре берилла. В кордиерите шестерные кольца состоят из SiO_4 -тетраэдров и двух AlO_4 -тетраэдров, кольца связаны AlO_4 и SiO_4 -тетраэдрами и MgO_6 -октаэдрами. Каналы в центре гексагональных колонок доступны для размещения в них крупных ионов – радионуклидов.

Содержащийся в кордиерите магний способен замещаться на радионуклид, образуя твёрдый раствор. Однако внутрикристаллических пор недостаточно для поглощения радионуклида из раствора. Мы исследовали поризацию материала при получении его методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В качестве сырьевых материалов были выбраны: глина Арышевская, тальк Онотский и нанопорошок алюминия (в стехиометрии кордиерита). Сверхтонкий порошок алюминия здесь играет особую роль – он и реагент и топливо для СВС [3]. При горении алюминия образуются оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ примерно по 25 % и нитрид алюминия (остальные 50 %). Известно, что оксиды алюминия (в особенности гамма) обладают высокой сорбционной способностью.

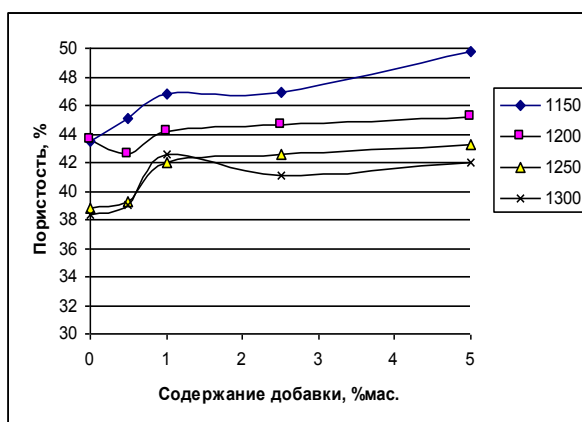


Рис. 1. Зависимость пористости образцов кордиерита, синтезированного из природных минералов при разных температурах, от содержания добавки сожженной смеси (глина – тальк – Al)

Заслуживает внимания нитрид алюминия, его кристаллы имеют игольчатое строение, между кристаллами образуются микропоры и каналные поры, в которых размещаются радионуклиды. Рентгенофазовый анализ сожженной металломинеральной смеси показывает примерно 15%-ное содержание кордиерита, менее 10% муллита, некоторое

количество металлического кремния и кварца, остальное – оксиды и нитрид алюминия. Вид рентгенограммы говорит о значительном содержании стеклофазы. Температурные условия и короткое время проведения процесса не способствуют формированию кристаллической формы кордиерита. Однако в объёме спеков образуется достаточное количество зародышей новой фазы, что приводит к его быстрой кристаллизации при последующем нагреве спека на воздухе.

Нами изучено влияние добавки сожжённой смеси на синтез кордиерита из природных минералов: глина – тальк – бемит. Применение добавки сожжённой смеси, содержащей зародыши, активизирует синтез кордиерита. При добавлении уже 0,5 % сожжённой смеси, рефлекс кордиерита на рентгенограмме значительно увеличивается. Короткое время обжига, низкая температура и оставшиеся поры вместо волокон окислившегося нитрида алюминия способствуют образованию канальной пористости в кордиерите (рис. 1), что значительно увеличивает возможность сорбции катионов церия, скандия и стронция из растворов.

Перспективно использование в качестве матрицы для иммобилизации РАО смеси бадделеита (ZrO_2) и сожжённого алюминия с запеканием в них отверждённых РАО. Крупный атом циркония способен образовывать твёрдый раствор замещения с радионуклидами. При обжиге в продуктах сжигания алюминия происходят различные физико-химические процессы – это и окисление нитрида алюминия, полиморфное превращение $\gamma-Al_2O_3$ в корунд, кристаллизация корунда. Во время этих процессов возможно внедрение различных радионуклидов в зёрна, междоузлия и в узлы кристаллических решеток. Бадделеит и образующийся при обжиге сожжённого алюминия корунд обладают очень высокой твёрдостью, а так как эти вещества мелкой кристаллизации (бадделеит – в исходном виде, корунд – в результате окисления нанопорошка алюминия), то и очень высокой прочностью. К тому же эти вещества весьма химически инертны. При захоронении такого спека практически невозможно выщелачивание или разрушение.

Литература

1. Россман Г.И., Быховский Л.З., Самсонов Б.Г. Хранение и захоронение радиоактивных отходов (системный обзор). «Минеральное сырьё», №15. М.: ВИМС, 2004.
2. Пикаев А.К., Минаев А.А. Иммобилизация радиоактивных отходов в неорганических матрицах//Журнал неорганической химии. – М., 2002. – Т.47. – №4. – С. 617 – 624.
3. Хабас Т. А. Синтез керамических прекурсоров кордиерит-нитридного состава//Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2004. – №12. – С. 5 – 13.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ КОМПАНОВСКОГО КАОЛИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУХИХ БАРЬЕРНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Е.Ю. Егорова, И.Б. Рева, А.А. Решетова

Научный руководитель доцент Т.В. Вакалова

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Срок службы, а также технико-экономические показатели электролизеров для получения алюминия зависят от свойств огнеупоров, используемых в катодных устройствах, в частности от барьерных материалов, выступающих преградой между алюминиевым расплавом и теплоизоляционной частью конструкции цоколя электролизера. В качестве барьерных материалов в современных электролизерах используются либо традиционные изделия в виде кирпичей и плит, либо неформованные материалы в виде сухих барьерных смесей и бетонов различного химико-минералогического состава, главным образом алюмосиликатного, причем оптимальной величиной содержания SiO_2 считается 60-72 %. Поэтому основным сырьем для получения барьерных материалов независимо от способа их получения (формованные или неформованные) являются природные алюмосиликатные породы – огнеупорные глины и каолины [1].

Несмотря на возрастающую потребность в специальных огнеупорах для электролизеров, российской промышленностью не освоен выпуск сухих барьерных смесей, поэтому существующая на рынке огнеупорных материалов продукция такого вида в основном зарубежного производства. В данной работе проведена оценка возможности использования каолина Компановского месторождения для получения сухих барьерных смесей аналогичных существующим.

Компановское месторождение каолинов расположено в 17 км от ст. Балай Красноярской ж.д. в районе п. Компан. Запасы каолинов определяются по категориям: В - 178 тыс. т, С – 48 тыс. т. По внешним признакам каолин однороден и подразделяется на 3 сорта: первый сорт, под названием «кристалл», представляет собой куски плотной каолиновой породы, трудно распускаемой в воде, второй сорт - менее плотный с содержанием до 10 % кварцевого песка и гравия, третий сорт каолина - с примесью до 20-25 % кварцевого компонента.

На данный момент организовано промышленное обогащение каолина этого месторождения по сухому способу, которое обеспечивает получение продуктов, с различным содержанием каолинита. Предварительное исследование получаемых каолинов различных стадий обогащения позволило выделить наиболее приемлемым для использования в составах барьерных смесей обогащенного каолина, получаемого на первом цикле обогащения (шифр БЦ-1).

Таблица 1

Компонентный состав масс

Аналог (Марка барьерной смеси)	Отношение Al_2O_3/SiO_2	Номер состава	Содержание, %			
			Каолин БЦ-1	Балайская глина	Технический глинозем	Нефелиновый сиенит
Е-50	0,76	1	78	-	22	-
		1'	58	20	22	-
		1-с	68	-	22	10
		1'-с	48	20	22	10
Е-55	0,59	3	88	-	12	-

		3'	60	30	10	-
		3-c	78	-	12	10
		3'-c	50	30	10	10
MTDPR-1	0,68	5	80	-	20	-
		5'	50	30	20	-
		5-c	75	-	15	10
		5'-c	43	30	17	10
MTDPR-2		9	96	-	4	-
DMB	0,55	10	75	20	5	-

Основным показателем химического состава существующих марок барьерных смесей является соотношение содержания оксидов алюминия и кремния (табл. 1) [1, 2]. На основании проведенного химического анализа продуктов обогащения компановского каолина нами были рассчитаны составы, включающие каолин БЦ-1, технический глинозем, нефелиновый сиенит и балайскую легкоплавкую глину.

Введение в составы глинозема связано с получением требуемого соотношения содержания оксидов алюминия и кремния. Подшихтовка масс балайской глиной необходима для обеспечения снижения температуры спекания керамической массы. Приготовленные массы формовали по пластической технологии и на основании проведенных ранее исследований обжигали при температуре 1350 и 1400 °С. Достижение спеченного состояния керамики отождествляли с низким значением водопоглощения (менее 5 %). Полученные результаты (табл. 2) показали, что введение в составы балайской глины действительно обеспечивает снижение температуры спекания керамических образцов.

Так, при сравнении величин водопоглощения образцов, добавка глины, также как и нефелинового сиенита, позволяет получить более спеченную и более плотную керамику после обжига. Для составов 5'-с, 9 и 10 спеченное состояние достигается уже при температуре 1350 °С, поэтому обжиг при более высокой температуре нецелесообразен.

Таблица 2

Керамические свойства исследуемых масс

Компоненты	Шифр массы													
	1	1'	1-с	1'-с	3	3'	3-с	3'-с	5	5'	5-с	5'-с	9	10
Воздушная усадка, %	4,5	6,4	5,1	5,7	4,4	6,9	5,4	6,0	4,1	6,2	5,2	7,3	7,2	7,7
Свойства изделий при температуре обжига 1350 °С														
Усадка огневая, %	5,8	6,5	6,0	6,8	6,4	6,8	-	-	6,4	7,3	6,0	6,3	6,5	5,9
Водопоглощение, %	16,5	12,9	11,1	7,2	11,8	5,2	-	-	15,6	7,9	7,0	2,9	4,5	3,1
Пористость, %	31,7	25,7	22,3	15,2	23,5	11,2	-	-	29,9	17,2	14,6	6,4	9,4	6,6
Плотность, 10 ⁻³ , кг/м ³	1,92	1,99	2,01	2,11	2,00	2,13	-	-	1,92	2,19	2,09	2,20	2,11	2,17
Свойства изделий при температуре обжига 1400 °С														
Усадка огневая, %	8,0	6,6	6,0	6,8	7,0	6,6	6,7	5,7	6,9	7,9	6,6	-	-	-
Водопоглощение, %	11,6	9,2	11,0	6,8	8,9	5,9	6,9	2,2	11,3	4,3	6,9	-	-	-
Пористость, %	23,9	19,6	22,3	14,6	18,8	12,3	14,7	4,9	23,2	9,7	14,6	-	-	-
Плотность, 10 ⁻³ , кг/м ³	2,06	2,13	2,03	2,15	2,11	2,07	2,11	2,20	2,06	2,24	2,12	-	-	-

Скорость физико-химических процессов между огнеупорной футеровкой и расплавом в алюминиевых электролизерах зависит не только от состава, но и в значительной степени от структуры самого материала, в частности от величины пористой поверхности, удельной поверхности и преобладающего размера пор [2].

Отмечено, что сиенитсодержащие образцы после обжига при 1350 °С обладают меньшей пористостью, чем массы подшихтованные балайской глиной, причем это значение остается практически неизменным и после обжига при 1400 °С. Для масс, содержащих глину, значения пористости и плотности изменяется значительно с ростом температуры. Возможно, этот факт связан с тем, что температура обжига 1350 °С еще недостаточна для полного завершения спекания глинистых составляющих.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о получении высокоплотных огнеупорных керамических материалов на основе продуктов обогащения компановского каолина.

Литература

1. Сенников С.Г., Бурцев А.Г., Ахмедов С.Н. Огнеупоры для катодов алюминиевых электролизеров//Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2003. - №10. – С. 22 – 31.
2. Прошкин А.В., Симаков Д.А. Анализ состояния и тенденции развития цокольных материалов для алюминиевых электролизеров//Новые огнеупоры. – М., 2005. – №2. – С. 16 – 22.

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗНОРОДНОГО И ГРУБОЗЕРНИСТОГО СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Н.Н. Королькова, Г.В. Дырда

Научный руководитель профессор А.Д. Шильцина

Хакасский технический институт, филиал Красноярского государственного технического университета, г. Абакан, Россия

Приводятся результаты разработки составов, исследования свойств и применения строительной керамики из смеси глин с разнородными и грубозернистыми компонентами. Экспериментальные работы при выполнении исследований проводились с применением сырья Хакасии и прилегающих районов Юга Красноярского края. В качестве грубозернистых компонентов использовались кварц-серицит-хлоритовые сланцы, кварц-полевошпатовый сорский песок, высококальциевые золы, шлак и золошлаковые отходы Абаканской ТЭЦ, а в качестве связки между зёрнами использовались разные виды глинистого сырья.

Таблица

Состав, свойства и область применения строительной керамики из композиций глин с непластичными компонентами

Состав, % мас.		$T_{обжиг}$, °С	Свойства			Область применения
Глина	Непластичный компонент		W, % мас.	$R_{сж}$, МПа	Мрз., циклы	
Изыхская (75 - 90)	Кварц-серицит-хлоритовый сланец (10 – 25)	1070	13,1-13,7	41-54	$48 \geq 50$	Лицевой кирпич
Подсиненская, белоярская, изыхская	Кварц-серицит-хлоритовый сланец (10 – 65)	950-1000	14,2-16,9	25,8-55,3	26-50, ≥ 50	Высокопрочный и морозостойкий кирпич, декоративный кирпич
Белоярская, изыхская (50 – 70)	Зф (30 – 50)	950-1000	16,3-17,9	19,7-28,3	24-39	Высокопрочный и морозостойкий кирпич,
Изыхская (60 – 65)	Зф-25, Зп3 – 10 (ЗФ-30 + Зп2-10)	950-1000	17,7-18,1	22,1-24,8	26-29	Высокопрочный и морозостойкий кирпич
Изыхская (50)	Зф (50)	950-1000	17,6-17,9	19,7-20,1	20-24	Рядовой кирпич и декоративный
*Глинопорошок (70)	ЗПС товарная (30)	980	12,6	17,9	47	Лицевой кирпич
Изыхская (70)	ЗПС из шлакозольной зоны (30)	980	16,9	19,7	47	Высокопрочный и морозостойкий кирпич
*Глинопорошок (25)	ЗПС из шлаковой зоны (50) + стеклобой (25)	1070-1100	2,6-4,8	190-240	> 50	Лицевой кирпич, клинкерный кирпич, тротуарная плитка
Белоярская, изыхская (60)	Кварц-полевошпат. песок (30) + стеклобой (10)	950-1050	5,4-8,1	$R_{изг} = 24,4-27,8$	≥ 50	Черепица
*Глинопорошок+белоярская (70)	Кварц-полевошпат. песок (30)	1000-1050	7,2-8,9	$R_{изг} = 21,8-21,9$	40-50	Черепица
Изыхская (25)	Кварц-полевошпат. песок или высококальциевый шлак (50-70) + стеклобой (25)	1090-1150	0,2-13,8	190-290	≥ 50	Лицевой кирпич, плитка керамическая

* - глинопорошок с размером частиц менее 0,315 мм получают путем сушки бентонита при температуре 800 °С; в данной работе глинопорошок использовался как готовый компонент.

В кварц-серицит-хлоритовых сланцах после дробления до прохождения через сито с размером ячейки 3 мм преимущественный размер зерен составляет 0,5 – 1,25 мм (58 %). Зерна размером 1,25 – 3 мм в пробах сланцев составляют около 34 %. В кварц-полевошпатовом сорском песке около 43 % зерен имеют размер 0,16 – 0,25 мм и около 47 % менее 0,16 мм. Преимущественный размер зерен шлака находится в пределах 0,5 – 5 мм (54 %). Зерна размером менее 0,1 мм в пробах шлака составляют 32 – 36 %. Преимущественный размер зерен золошлаковой смеси из шлаковой зоны составляет 3,5 – 5,0 мм (70 %). В золошлаковой смеси из шлакозольной зоны 38 % зерен имеют размер 0,315 – 1,25 мм и 53 % - менее 0,14 мм, в товарной золошлаковой смеси 48 % зерен имеют размер 0,315 – 5,0 мм и 44 % менее 0,14

мм. Размер зерен высококальциевой золы из бункеров форкамеры (ЗФ) составляет 0,08 – 0,63 мм (72 %), из бункеров 2-го и 3-го полей электрофильтров (ЗП2 и ЗП3) – менее 0,14 мм (93 % и 97 % соответственно).

Применяемые глины отличаются минеральным составом и спекаемостью. Глины подсиненская и белоярская относятся к каолинит-монтмориллонитовым, глина изыхская – к монтмориллонит-каолинитовым. Глина подсиненская неспекающаяся, легковспучивающаяся, глины белоярская и изыхская среднеспекающиеся, среднетемпературного спекания. Бентонит и глинопорошок из него среднеспекающийся низкотемпературного спекания. Бентонит высокопластичен (число пластичности $P = 65 - 76$), глина подсиненская, белоярская и изыхская среднепластичные с числом пластичности не менее 19 – 21.

В результате выполненных исследований установлены зависимости о целенаправленном формировании свойств строительной керамики, учитывающие размер зерна, напряжения на их границе, взаимодействие глиносодержащей связки с поверхностью зерна, изменение усадочных процессов при спекании, и выделены критерии. Установлено, что состав зерна может быть мономинерального и полиминерального состава, важно, чтобы величина его объемного расширения при полиморфных превращениях или при разложении не превышала 2,4 %. Материал связки между зернами (оболочки вокруг зерен) должен обладать пластичностью ($P \geq 10$) и проявлять пластическую деформацию при прессовании и обеспечить ее прочность при обжиге.

Соотношение размеров зерна и оболочки из глиносодержащих пород в грубозернистых массах находится в пределах от 5 до 10 при толщине оболочки от 0,01 до 0,3 мм, что соответствует содержанию тонкодисперсного компонента в шихте 40 – 60 %. Установлено, что максимальный размер зерен грубозернистых компонентов, с которыми их можно использовать в композициях с глиносодержащими породами определяется относительной разностью значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения зернистых компонентов и связок между ними.

Относительная разность значений модулей упругости материалов зерна и оболочки (связки) в грубозернистых композициях должна находиться в пределах 0,01 – 1,12 при значениях модулей упругости связки $0,41 \cdot 10^4$ МПа (связка из глиносодержащих пород) и $0,7 \cdot 10^4$ МПа (связка из смеси глиносодержащих пород со стеклобоем), относительная разность значений коэффициентов термического расширения – в пределах 0,04 – 1,075. Для получения высокопрочного строительного материала спекаемость материала связки может находиться в границах 900 – 1050 °С при разнице температур спекания материалов зерна и связки не менее 50 °С с протеканием твердофазовых процессов взаимодействия между материалами зерна и связки. Улучшению свойств керамики способствует образование муллитоподобной фазы и волластонита, а также кристаллизация анортита, как в материалах зерна и связки, так и в зоне контакта. При спекании керамики из композиций с высококальциевыми отходами в образовании упрочняющих керамику фаз активно участвует свободный оксид кальция. Установлено, что при температурах обжига 1000 – 1050 °С связывается 3,8 – 5,0 % $\text{CaO}_{\text{св}}$, больше, чем его может быть внесено с любым из видов золошлаковых отходов при оптимальном составе масс. Образование расплава в количестве 5 – 10 %, достигаемое при введении легкоплавких компонентов (стеклобой, перлит) приводит к интенсификации взаимодействия материалов зерна и связки и к упрочнению керамики. Составы, свойства и область применения керамических материалов, разработанных при реализации установленных зависимостей и критериев, приведены в таблице.

Изготовление строительной керамики из грубозернистых композиций базируется на формировании спекающихся оболочек вокруг зерен и эффекте наибольшего уплотнения при использовании технологии полусухого прессования, не исключая, вместе с тем, возможности применения технологии пластического формования из композиций с минимальными количествами (40 % и менее) грубозернистых компонентов в них, при изготовлении черепицы, например. При этом сыпучие зернистые компоненты в виде кварц-полевошпатового песка и высококальциевых зол сухого отбора с размером зерен от менее 0,1 до 1,5 мм можно использовать как готовые компоненты.

Кварц-полевошпатовый сорский песок можно отбирать непосредственно из хвостохранилища, используя селективный метод лишь для наиболее мелкозернистых проб ($M_k = 0,65$) песка, применяемых при изготовлении черепицы. Золы можно отбирать непосредственно из бункеров трех полей электрофильтров, для чего в системе газоочистки Абаканской ТЭЦ предусмотрен их селективный отбор.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Е.В. Коршунова, А.Ю. Годымчук

Научный руководитель доцент О.Б. Назаренко

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Несовершенство технологий обработки промышленных сточных вод привело к тому, что с этими сточными водами попадает огромное количество различных солей тяжелых металлов в водоемы или в водоносные горизонты, используемые для питьевых целей. Например, только 18 тысяч тонн соединений ртути поступает в мировой океан. Соединения ртути, хрома, свинца, кадмия, цинка, меди и др., поступающая в водоемы в количествах, превышающих значения предельно-допустимых концентраций, наносят значительный экологический ущерб. Кроме того, со сточными водами теряется большое количество ценных материалов [12].

При поступлении в водоемы нескольких солей тяжелых металлов они оказывают комбинированное действие на флору и фауну водоемов. В водоемах с малой жесткостью воды ядовитое действие ионов тяжелых металлов будет больше, как правило, чем в водоемах с большой жесткостью. Неорганические соединения тяжелых металлов оказывают вредное воздействие на микроорганизмы биологических очистных сооружений. Например, активный ил способен собирать соли тяжелых металлов. При этом снижается биохимическая активность ила и происходит вспучивание его из-за интенсивного развития нитчатых форм бактерий [12].

Во многих регионах России водоносные горизонты характеризуются повышенным содержанием железа, фтора, брома, бора, марганца, стронция и других нормируемых микроэлементов, которые, накапливаясь в тканях организма, приводят к повышению уровня неинфекционной заболеваемости населения, например, «каменными» заболеваниями. Влияние отдельных элементов на организм человека зависит от их количества, содержащегося в питьевой воде и степени токсичности.

Ряд исследований показал, что после механической и биологической очистки содержание тяжелых металлов в стоках снижается, но удалить их полностью не удается. В 90% случаев в сточных водах неорганические соединения содержались в повышенных концентрациях [5]. На некоторых коммунальных сооружениях по очистке сточных вод, несмотря на применяемые отстойники, центрифуги, мембранные фильтры и аэротенки, полная очистка от металлов оказалась невозможной.

Во многих отраслях промышленности для удаления соединений тяжелых металлов из сточных вод в настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадка. Недостатком реагентных методов очистки является безвозвратная потеря ценных веществ с осадками. В качестве реагентов для удаления сточных вод ионов тяжелых металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат и сульфид натрия, при этом осаждение тяжелых металлов происходит в виде их гидроксидов при различных значениях кислотности (рН). Значения рН, соответствующие началу осаждения гидроксидов различных металлов и полному осаждению, зависят от природы металлов, концентрации их в растворе, температуры, содержания примесей. Например, при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при постоянном значении рН достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности. При этом образуются смешанные кристаллы, и происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов, благодаря чему достигается более полная очистка от некоторых металлов [11].

Литературный обзор показал, что, несмотря на эффективность реагентных методов, в настоящее время одним из наиболее распространенных способов извлечения тяжелых металлов является их сорбция на неорганических материалах природного происхождения. В последние 20-25 лет внимание исследователей было сосредоточено на изучении сорбционных свойств таких природных материалов, как глинистые минералы, известняки, цеолиты, бентониты и другие [1, 6, 8, 10]. На современных станциях подготовки воды для питьевого водоснабжения, крупномасштабно используются кварцевый песок, альбитофир (кератофир) и «горелая порода». Эффективность использования перечисленных природных материалов напрямую зависит от того, можно ли с помощью них изменять водородный показатель воды (рН, отражающий концентрацию в воде OH^- ионов, необходимых для соосаждения тяжелых металлов в виде гидроксидов). Более того, такие минералы как кварц, альбитофир и другие материалы силикатной природы имеют очень низкие сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам [2]. Таким образом, проблема поиска эффективных материалов для извлечения растворимых примесей тяжелых металлов из воды очень актуальна.

Целью данной работы являлось получение сорбента на основе природных минералов с повышенными сорбционными характеристиками по отношению к тяжелым металлам. Для достижения цели в первую очередь было необходимо сделать литературный обзор по применению карбонатных пород для очистки воды. В литературе имеются результаты изучения ионообменных свойств минералов относительно несложного состава. В силу их природного происхождения поверхность минералов насыщена различными примесями, присутствие которых оказывает значительное влияние на поглощающую способность сорбентов и придает специфичность свойств минералам каждого месторождения. Наилучшие сорбционные свойства были получены на термообработанных минералах карбонатных пород, среди которых выделяется доломит [3, 7, 9]. Но отсутствие систематических данных, позволяющих оценить влияние состава, структуры и свойств природных минералов на сорбционную активность, препятствует их применению в процессах извлечения растворимых примесей тяжелых металлов из воды. Между тем высокие сорбционные свойства ряда природных минералов, дешевизна и широкая распространенность в природе делают их экономически целесообразным сырьем в технологиях очистки различного типа вод.

В качестве объектов для исследования были выбраны природные минералы: доломит, мрамор и тремолит. По химическому составу *доломит* - двойная углекислая соль кальция и магния $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{CO}_3]_2$. Крупнокристаллические агрегаты встречаются обычно в гидротермальных образованиях, а также среди карбонатных толщ, подвергшихся существенной перекристаллизации и метаморфизму. Доломитовая порода обычно содержит примеси: кварц, железо, калий, фосфор. Минерал содержит теоретически: СаО – 30,4 %, MgO – 21,8 %мас. Цвет доломита обычно серовато-белый, иногда с желтоватым, буроватым или зеленоватым оттенками.

Мрамор – полнокристаллическая метаморфическая карбонатная горная порода, образованная в результате перекристаллизации известняка или доломита. Структурная формула – CaCO_3 . Окраска мрамора зависит от примесей. Минерал содержит большое количество примеси минералов доломита, кварца и магнезита.

Тремолит - порообразующий минерал семейства амфиболов $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH}, \text{F})_2$, иногда содержит FeO , Fe_2O_3 , примеси MnO , Sr_2O_3 и щелочных металлов. Цвет тремолита белый, жемчужно-серый, при вхождении Fe^{2+} - зеленоватый [4].

Обработку воды, содержащей катионы тяжелых металлов, проводили на лабораторной установке. Модельный раствор с концентрацией катиона (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и т.д.) 15 мг/л со скоростью 0,05 м/с поступал в реакционную емкость, в которой раствор контактировал с сорбентом (10 г, размер гранул 1-3 мм) в режиме «кипящего слоя» (интенсивного перемешивания жидкой и твердой фаз), создаваемом встряхиванием (50 Гц) на вибростоле, после чего раствор фильтровался. Степень извлечения ионов из раствора оценивалась как разность исходной и конечной концентраций, отнесенная к исходной концентрации. Содержание примесей металлов в воде определяли фотокolorиметрически.

Для повышения эффективности использования выбранных минералов проводили модифицирование их поверхности прокаливанием образцов при 500, 600, 700 и 800 °С в течение 2-х часов с последующим охлаждением в присутствии водопоглотителя.

Использование минералов в режиме «кипящего слоя» привело к интенсификации процесса очистки воды. В результате постоянного соударения частиц минерала образующиеся в процессе сорбции соединения, содержащие ионы железа (II) и марганца (II), удаляются с поверхности частиц в виде взвесей, а обновленная поверхность вновь активно участвует в процессе извлечения примесей из воды. Такая механическая активация поверхности может заменять регенерацию сорбента в течение всего периода его эксплуатации.

Сорбционная активность минералов возрастает с увеличением доли содержащихся в минералах карбонатов, поэтому термическое модифицирование образцов значительно улучшило их сорбционные характеристики: при

термической обработке значительно развивается поверхность за счет процессов перекристаллизации, а также в результате разложения карбонатов высвобождаются оксиды кальция (или магния). Но температура, при которой нужно проводить модифицирование тоже является лимитирующим фактором: повышение температуры прокаливания карбонатных минералов (> 700 °С) не целесообразно в связи с потерей ими химической и механической прочности из-за термораспада минералов и затем бурно протекающих экзотермических реакции гидратации оксидов кальция и/или магния.

Полученные сорбенты и результаты их обработки модельными растворами могут служить базой для разработки составов дешевых, эффективных и доступных неорганических сорбентов для обработки сточных вод с целью удаления из последних растворенных примесей тяжелых металлов.

Литература

1. Гельферих Ф. Иониты. – Л.: Химия, 1963. – 205 с.
2. Годымчук А.Ю. Технология изготовления силикатно-карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: Дисс. ... к.т.н. – Томск, 2003. – 185 с.
3. Годымчук А.Ю., Верещагин В.И. Использование силикатных и карбонатных материалов для очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов для очистки воды // Материалы научно-практической конференции «Промышленная экология. Проблемы и перспективы» – Уфа, 2001. – С. 206 – 209.
4. Горная энциклопедия. – М.: Изд-во Советская энциклопедия, в пяти томах, 1984 –1991.
5. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
6. Ионный обмен и его применение /Под ред. К.В. Чмутова. – М.: Наука, 1959. – 457 с.
7. Казанцева Н.М. Использование доломита в очистке сточных вод // Химия и технология воды. 1996 – Т.18. –№5. – С. 555.
8. Модифицирование природных кальций-магниевого минералов для использования их в качестве сорбентов. Пояснительная записка к дипломной работе. Карпов М. В. ХТФ, ТПУ, 1998.
9. Никифоров А.Ю., Ильина Л.А., Сударушкин А.Т. Использование природного минерала доломита и его термомодифицированных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов.// Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1999. – 42, №4. – С.138
10. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
11. Техника защиты окружающей среды /Под ред. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
12. Шахов, И. С. Водные ресурсы и их рациональное использование: Учебное пособие / И. С. Шахов. — Екатеринбург : Б.и, 2000. – 289 с.

ПОЛУЧЕНИЕ КОРДИЕРИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ТАЛЬКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АВТОКЛАВИРОВАНИЯ

Н. В. Лисеенко, А.А. Жалнина

Научный руководитель к.т.н. М.Б. Седельникова
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

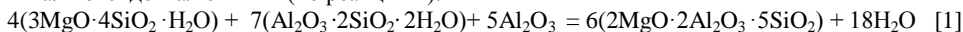
Природный тальк является традиционным сырьём для получения кордиеритовой, стеатитовой, форстеритовой керамики. Керамические пигменты с кордиеритовой структурой получают методом твердофазового синтеза из смеси чистых оксидов, при оптимальной температуре 1320 °С [1]. Исследования твердофазового синтеза кордиерита показали, что для подготовки шихтовых смесей могут быть использованы разные исходные вещества, содержание оксидов в которых обеспечивает стехиометрический состав кордиерита. Чаще всего для получения кордиерита в промышленных условиях используют смеси талька, высококачественных огнеупорных глин и технического глинозема [2].

Недостатком использования кристаллических структур природных минералов в качестве основы для керамических пигментов является их ограниченная способность усваивать красящие ионы. Для повышения ионной «ёмкости» природных минералов необходимо использовать нетрадиционные методы получения керамических пигментов.

Целью данной работы является получение керамических пигментов на основе талька со структурой кордиерита с использованием метода автоклавирования.

В качестве основного сырья использовали обогащённый тальк Олотского месторождения и каолин Просяновского месторождения с содержанием минерала соответственно 98 % и 95 %. Химический состав сырья представлен в таблице 1.

Для получения структуры кордиерита смешивали тонкомолотые природные минералы тальк и каолин, дошихтовывали оксидом алюминия (по реакции 1).



Стадию автоклавирования использовали для повышения яркости керамических пигментов, за счёт комплексного воздействия температуры 170 – 190 °С и давления 0,8 – 1,2 МПа в процессе гидротермальной обработки. Растворы солей хромовых готовили из того расчёта, чтобы концентрация ионов-хромовых соответствовала предельной растворимости, что составляет от 4,0 до 15,6 г-ион/100 г раствора, в зависимости от вида соли. Загрузка автоклава производилась в соответствии с объёмными соотношениями 1:1 - 1:4 (порошковая смесь : раствор хромового). Приготовленную смесь подвергали автоклавированию в течение 1-3 часов, затем жидкость отделяли, а осадок сушили и обжигали при температуре 1050 – 1200 °С.

Таблица

Химический и минеральный состав исходного сырья

	Содержание компонентов, мас. %	$\Delta m_{\text{ПК}}$
--	--------------------------------	------------------------

Сырьё	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	%
Просьяновский каолин	46,73	37,43	0,71	0,65	0,47	0,72	0,18	13,12
Онотский тальк	61,27	0,61	0,50	32,23	-	0,41	-	4,98

В результате эксперимента получены керамические пигменты яркой окраски. Их опробовали в качестве подглазурных красок для декорирования майоликовых изделий. Установили, что цветовые качества пигментов при воздействии высокой температуры и расплавленной глазури не ухудшаются.

Рентгенофазовый анализ показал, что основой кристаллической структуры пигментов является кордиерит ($d = 0,404, 0,315, 0,202$ нм), в небольшом количестве присутствуют корунд ($d = 0,254, 0,208, 0,159$ нм) и форстерит ($d = 0,347, 0,249, 0,174$ нм).

В результате проведенных исследований показана возможность синтеза керамических пигментов со структурой кордиерита на основе природного минерала – талька, с использованием стадии автоклавирования. Получены пигменты разнообразной окраски, устойчивые к действию высоких температур и флюсов. Разработанные составы пигментов можно рекомендовать для получения керамических красок, окрашивания стёкол, керамических масс и глазурей.

Литература

1. Пыркoв В.П., Черепанина Л.И., Денисов А.Н., Визир Л.А., Солдатов Г.М. Керамические пигменты типа кордиерита //Стекло и керамика. – М., 1981. – №5. – С. 22 – 23.
2. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 1999. – 166 с.

СОСТАВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ГЛИНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Е.В. Логинова, Д.Г. Портнягин

Научный руководитель к.т.н. Ю.В. Селиванов

Хакасский технический институт,¹/филиал Красноярского государственного технического университета, г. Абакан, Россия

Приводятся результаты исследований по влиянию компонентного состава на технологические свойства поризованных смесей до и после обжига, дается анализ свойств керамических теплоизоляционных материалов оптимальных составов, обосновывается технология изготовления блочных керамических теплоизоляционных материалов рекомендуемых составов.

Из анализа результатов изменения свойств шликера и вспененных масс, из оценки изменения свойств пористой керамики после обжига в зависимости от количества компонентов в исходных смесях сделано заключение, что наилучшим сочетанием свойств до и после обжига характеризуются поризованные двухкомпонентные смеси на основе аргиллитов при введении в них 30 % 2н раствора гидроксида натрия, при использовании V/T , равном 0,48 – 0,52, и содержании алюминиевой пудры и количестве 0,3 % и поликомпонентные золосодержащие смеси на основе монтмориллонит-каолининовой глины при введении высококальциевой золы в них в количествах 15 – 45 %, при использовании V/T , равном 0,55 – 0,62 и содержании 0,6 % алюминиевой пудры.

Для двухкомпонентных смесей на основе аргиллитов полезными являются добавки гипса или жидкого стекла. Добавка гипса в количестве 2 %, за счет быстрого схватывания, обеспечивает нулевую осадку поризованной смеси без заметного снижения вспучиваемости, набор структурной прочности и возможность распалубки образцов через 1,5 - 2 часа. Добавка жидкого стекла в количестве 0,5 – 1,0 % способствует снижению осадки (на 3 – 6 %) поризованных смесей, получению мелких, замкнутых и равномерно распределенных пор по объему образца, улучшению спекания поризованных образцов и увеличению их прочности с 2 до 4,5 – 5,0 МПа при повышении плотности с 700 до 750 кг/м³. Эффективность жидкого стекла усиливается при введении 0,2 % бутадиенстирольного латекса.

С учетом положительного и отрицательного влияния каждого компонента на свойства поризованных смесей до и после обжига спроектировали составы масс и исследовали свойства пористых керамических образцов из них (табл. 1 - 3).

Свойства пористой керамики после обжига зависят от компонентного состава смесей, и эти зависимости находятся в соответствии с аналогичными зависимостями для плотной керамики.

Таблица 1

Состав смесей на основе аргиллитов для пористой керамики*

Компонент	Содержание компонента, % мас., в составе	
	1	2
Аргиллиты	98	96
Волластонит	2	2
Гидроксид натрия 2н раствор	30	30
Пудра алюминиевая	0,3	0,3
Жидкое стекло	0,5	-
Бутадиенстирольный латекс	0,2	-
Гипс строительный	-	2
V/T	0,5	0,52

* - сырье Хакасии

Таблица 2

Свойства поризованных образцов на основе аргиллитов после обжига

Показатель	Состав	
	1	2
Температура обжига, °С	1000	1000
Усадка линейная, %	3,4	1,2
Плотность, кг/м ³	750	590
Прочность при сжатии, МПа	5,2	1,8
Коэффициент теплопроводности расчетный, Вт/м ⁰ С	0,279	0,199
Коэффициент теплопроводности фактический, Вт/м ⁰ С	0,261	0,22

Температура обжига пористой керамики, также как и плотной, тем ниже, чем меньше содержание каолинита в глинодержающей породе (табл. 3, 4, состав 7).

Таблица 3

Состав золосодержащих смесей для пористой керамики

Компонент	Содержание компонента, % мас, в составе						
	1	2	3	4	5	6	7
Глина монтмориллонит-каолининовая	20	20	20	20	20	20	
Аргиллиты							20
Песок кварц-полевошпатовый	45	30	15				
Шлак высококальциевый				45	30	15	
Зола высококальциевая	15	30	45	15	30	45	30
Стеклобой	20	20	20	20	20	20	20
Пудра алюминиевая	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
<i>В/Т</i>	0,55	0,55	0,6	0,55	0,55	0,6	0,6

* - сырье Хакасии

При одинаковом содержании каолинита в глине, применяемой для изготовления смесей, температура обжига пористой керамики, также как и плотной, тем ниже, чем меньше содержание высококальциевой золы и выше содержание кварц-полевошпатового сорского песка в смесях, из которых она изготовляется (табл. 4, составы 1 – 3). При одинаковой плотности, прочность керамики из смесей с высококальциевым шлаком больше прочности керамики с кварц-полевошпатовым сорским песком, что связано с фазовым составом пористой керамики. Полученные результаты показывают, что свойства плотной керамики можно использовать в качестве критерия прогнозирования свойств пористой керамики. Прогнозируемая прочность при сжатии пористой керамики, по сравнению с прочностью плотной керамики, снижается в 80 – 100 раз, а температура обжига повышается на 20 – 30 °С.

На рентгенограммах образцов пористой керамики из золосодержащих смесей с высококальциевым шлаком отмечаются линии муллитоподобной фазы ($d = 2,68 \cdot 10^{-10}$ м, $J_{\text{отн}} = 1,5$) и волластонита ($d = 2,94 \cdot 10^{-10}$ м, $J_{\text{отн}} = 3$). На рентгенограммах образцов пористой керамики из смесей с кварц-полевошпатовым сорским песком, вместо линий волластонита фиксируются линии анортита ($d = 3,18 \cdot 10^{-10}$ м, $J_{\text{отн}} = 2,5$). Формирование этих фаз способствует повышению прочности керамики.

После обжига этих составов при оптимальных температурах получена равномерная пористая структура с двумя видами пор. Основные поры размером 2 – 3 мм и относительно мелкие размером 200 – 300 мкм. Толщина межпоровых перегородок 10 – 50 мкм. Прочность при сжатии пористой керамики находится в пределах 1,3 – 5,2 МПа, коэффициент теплопроводности – в пределах 0,08 – 0,28 Вт/м °С при ее плотности в пределах от 320 до 750 кг/м³. В соответствии с требованиями стандартов разработанные составы пористой керамики относятся к группе теплоизоляционных ($R_{\text{сж}} < 2,5$ МПа) и конструктивно-теплоизоляционные ($R_{\text{сж}} > 2,5$ МПа).

Таблица 4

Свойства поризованных золосодержащих смесей после обжига

Показатель	Состав						
	1	2	3	4	5	6	7
Температура обжига, °С	1100	1000	1120	1100	1120	1120	1000
Усадка линейная, %	7,2	1,2	9,2	6,2	8,1	7,8	4,2
Плотность, кг/м ³	530	590	510	320	430	410	520
Прочность при сжатии, МПа	2,1	1,8	2,8	1,3	3,1	2,4	2,9
Коэффициент теплопроводности расчетный, Вт/м ⁰ С	0,171	0,147	0,162	0,080	0,124	0,115	0,166
Коэффициент теплопроводности фактический, Вт/м ⁰ С	0,164	-	0,160	0,074	0,119	-	0,153

При изготовлении блочных теплоизоляционных материалов из аргиллитов естественной влажности или из предварительно высушенных грубого помола с размером частиц 1 – 3 мм можно сначала изготовить шликер из твердых компонентов с подогретой водой путем перемешивания в течение 2 – 3 мин, в который затем добавить суспензию и дополнительно перемешать смесь в течение 1 – 1,5 мин. При изготовлении блочных теплоизоляционных материалов из предварительно высушенных и тонкомолотых компонентов с размером частиц менее 0,14 мм можно применять два метода: смешивать в течение 3 – 5 мин компоненты в сухом состоянии, затем вводить подогретую воду и дополнительно перемешивать смесь до однородной текучей массы или готовить шликер из твердых компонентов, путем перемешивания в течение 2 – 3 мин, к которому затем добавить алюминиевую суспензию.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

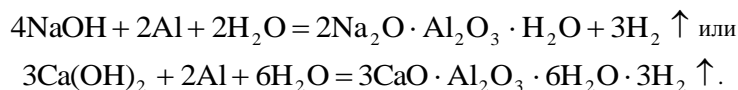
Е.В. Логинова, А.Е. Худяков

Научный руководитель Ю.В. Селиванов

Хакасский технический институт, филиал Красноярского государственного технического университета, г. Абакан, Россия

Излагаются процессы формирования фазового состава и свойств твердой матрицы пористой керамики до и после обжига.

Исследования по формированию свойств твердой матрицы пористой керамики до обжига проводили по двум направлениям, отличающимся применением видов гидроксидов (натрия или кальция) в смесях для низкотемпературного вспенивания по реакциям:



При проведении исследований по этим направлениям исходили из того, что формирование свойств твердой матрицы пористой керамики до обжига обуславливается процессами, протекающими между компонентами масс при их смешивании с водой и последующей сушки. При этом предполагалось, что нейтральные добавки типа волластонита способны оказывать существенное влияние на прочность сырца за счет физического взаимодействия между частицами глины и волластонита в процессе его сушки, а щелочь, в соответствии с работами А.А. Новолудской, Т.Н. Авдеевой, Е.Д. Шукина и Е.В. Волкова – за счет химического взаимодействия с высокодисперсными и химически активными минералами глинистых пород, такими как каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, как в процессе смешивания с водой, так и последующей сушки.

По результатам экспериментальных исследований установлено, что прочность твердеющих образцов полусухого прессования возрастает при увеличении количества волластонита от 0,5 до 2 % в глинодержащих смесях, из которых они изготовлены. При этом прочность образцов из смесей на основе аргиллитов увеличивается на 13 – 19 %, на основе монтмориллонит-каолиновой глины на 4 – 5 %, что объясняется лучшей прессуемостью образцов из масс на основе аргиллитов. Дальнейшее увеличение количества добавки волластонита (от 2 до 8 %) в глинодержащих смесях сопровождается сначала замедлением роста прочности твердеющих образцов, а затем (выше 8 %) и его снижением, что связывается с развитием напряжений на границах частиц глины, претерпевающих усадку при сушке, и частиц волластонита, не испытывающих ее.

Прочность твердеющих образцов полусухого прессования увеличивается с увеличением количества гидроксида натрия 100 %-ной концентрации от 0,1 до 8 % в глинодержащих смесях, причем наиболее интенсивно при увеличении ее количества от 0,1 до 0,5 %. Вязкость же глинистого шликера с увеличением количества добавки щелочи снижается, в том числе в первые минуты его приготовления и, что очень важно, при отсутствии расслаиваемости, о чем свидетельствуют зависимости изменения количества осветленной жидкости над поверхностью шликера при его выдержке. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в смесях глин с гидроксидом натрия образуется гидроалюмосиликат натрия ($d = 6,31; 3,65; 2,58$)·10⁻¹⁰ м, способствующий обеспечению структурной прочности поризованного сырца. В твердеющей системе зола-глина-вода происходят сложные процессы физического и физико-химического взаимодействия компонентов.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что образцы из смеси глины с золой отвердевают за счет гидратации компонентов золы с образованием и кристаллизацией гидросиликатов кальция ($d = 3,049 \cdot 10^{-10}$ м – волокнистый гидросиликат; $d = 2,487 \cdot 10^{-10}$ м – гидросиликат состава C₂S₃H₂). Одновременно проявляется положительная роль глинистых минералов с трехслойным пакетом, способных аккумулировать воду в межпакетном пространстве и постепенно расходовать ее в процессе гидратации медленно гидратирующихся оксидов кальция и магния золы. Благодаря этому и демпфирующему действию глинистого компонента в твердеющей системе не происходят деструктивные процессы.

По изменению прочности твердеющих в эксикаторах над водой образцов, изготовленных полусухим прессованием из золаглиняных смесей с содержанием глины от 10 до 85 установлено, что наименьшее количество глины с числом пластичности 19 – 29, достаточное для протекания бездеструктивного твердения в системе высококальциевая зола-глина-вода, составляет 20 – 25 %, максимальное 75 – 80 %.

Исследование процессов формирования свойств твердой матрицы пористой керамики при обжиге проводилось по результатам анализа влияния выбранных видов техногенного силикатного сырья и волластонита на спекание и фазообразование глинодержащих пород.

Для проведения исследований использовались образцы-цилиндры диаметром и высотой 25 мм, изготовленные полусухим прессованием при давлении 25 МПа. Установлено, что массы на основе легкоплавкой каолинит-монтмориллонитовой глины могут быть двухкомпонентными. Первоначальное количество жидкой фазы, необходимое для развития процесса спекания, образуется за счет самой глины и обеспечивает спекание образцов из масс на основе этой глины. При этом проявляемый волластонитом армирующий эффект обеспечивает повышение прочности образцов

из масс с его добавками. Прочность образцов из масс с волластонитом увеличивается с 90 до 120 МПа (33 %) при введении его в количествах до 2 %.

Массы на основе монтмориллонит-каолиновой глины могут быть поликомпонентными при введении в их состав плавня в виде стеклобоя. При этом количество плавня в массах и характер спекания керамики из них зависят от вида и содержания техногенного компонента. По результатам рентгенофазового анализа, исходя из анализа изменения относительных интенсивностей основных линий фаз на рентгенограммах образцов из соответствующих масс, установлено, что под влиянием плавня (стеклобоя), за счет вовлечения легкоплавких минералов (альбита и ортоклаза в кварц-полевошпатовых компонентах и оксида кальция в высококальциевых компонентах) усиливается образование расплава. Интенсивное образование расплава сопровождается улучшением спекания керамики и формированием новых фаз. В образовании новых фаз в массах с кварц-полевошпатовыми компонентами активное участие, кроме легкоплавких минералов, принимают кварц и глинистое вещество шихты.

В массах с высококальциевой золой в образовании волластонита, упрочняющего керамику, активное участие принимает свободный оксид кальция золы. Установлено, что при температурах обжига 1000 – 1050 °С связывается 3,8 – 5,0 % $\text{CaO}_{\text{св}}$. Возможность ограниченного количества оксида кальция вступать в реакцию с глинистым веществом и растворяться в стеклофазе объясняет наличие оптимума спекающего действия высококальциевой золы и шлака. Смещение же оптимумов в сторону больших значений при увеличении вводимого стеклобоя подтверждает это объяснение.

По результатам анализа свойств образцов из масс, спроектированных с учетом изложенных по спеканию и фазообразованию зависимостей, сделано заключение, что двухкомпонентные смеси из каолинит-монтмориллонитовой глины или аргиллитов в количестве 2 % и многокомпонентные смеси с кварц-полевошпатовым сорским песком или высококальциевым шлаком и с высококальциевой золой в количествах 15 – 45 % при содержании в них стеклобоя 20 – 25 % являются перспективными для формирования необходимых свойств твердой матрицы пористой керамики.

Таким образом, прочность до обжига поризованных смесей из глиносодержащего сырья при введении в их состав гидроксида натрия обеспечивается за счет образования гидроалюмосиликата натрия. Формирование прочности поризованных глиносодержащих смесей с высококальциевой золой обеспечивается образованием гидросиликатов кальция и демпфирующим действием глинистого компонента в твердеющей системе зола-глина-вода. Прочность поризованной керамики, так же как и плотной, после обжига обеспечивается за счет формирования упрочняющих керамику фаз, таких как муллитоподобная фаза, анортит, волластонит, и определяются составом сырьевых масс и технологией их изготовления.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ КУРСКОЙ МАГНИТНОЙ АНОМАЛИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДОРОЖНЫХ ЦЕМЕНТОБЕТОНОВ

Е.А. Лукаш, В.А. Гричаников

Научный руководитель профессор В.В. Ядыкина

**Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
г. Белгород, Россия**

Курская магнитная аномалия (КМА) – крупнейший в мире железорудный бассейн. Выгодное географическое положение, близость к источникам энергии и ряд других благоприятных экономических факторов сделали бассейн одной из важнейших минерально-сырьевых баз. Однако в последнее время регион КМА начал испытывать ущерб из-за ежегодного увеличения отвалов попутнодобываемых и вскрышных пород при добыче железной руды и отходов при ее обогащении, хранилища которых занимают огромные территории. Проблема утилизации отходов горнорудного производства – одна из наиболее значимых для этого района, поэтому поиск возможности использования отходов в строительстве носит приоритетный характер.

А.М. Гридчин [1] предложил использовать техногенные материалы в качестве минеральной части асфальтобетона, заполнителей цементобетона, в виде щебня для оснований и покрытий автомобильных дорог. Необходимо отметить, что создание автомобильных дорог, рассчитанных на высокие скорости движения и значительные нагрузки, выводит на ведущие позиции цементобетон, а конкретно его разновидность – мелкозернистый бетон – композиционный материал, отличающийся высокой прочностью и долговечностью.

Одним из основных вопросов при проектировании мелкозернистого бетона является выбор заполнителя, определяющего в значительной степени водопотребность цемента-песчаной смеси. Кроме того, необходимо правильно подбирать наполнители – тонкомолотые минеральные материалы, которые, не только регулируют свойства бетона, но и позволяют экономить цемент.

В данной работе использовались техногенные материалы региона КМА – кварцитопесчаник и отход мокрой магнитной сепарации (ММС) железистых кварцитов в качестве заполнителей и наполнителей, для сравнения – гранит кремнечугского карьера и песок нижеольшанского карьера, как традиционно применяемые. Актуальность использования кварцитопесчаника в качестве мелкого заполнителя состоит в том, что отсев дробления кварцитопесчаника, получаемый на горнообогатительных комбинатах, готов к применению без дополнительного дробления. Отходы ММС в исходном виде являются тонкодисперсными, что оптимально при использовании их в качестве наполнителя. Кроме того, применение кварцитопесчаника и отходов ММС позволит избежать затрат на транспортировку.

Известно, что техногенные отходы отличаются от традиционных минеральных материалов по химическому, минералогическому составу и свойствам поверхности, которая играет определяющую роль в активации процессов гидратации вяжущего, а, следовательно, оказывает влияние на физико-механические характеристики композиционного материала.

Прочность контакта цементного камня с минеральным материалом в значительной степени определяется наличием на поверхности последнего активных центров адсорбции, которые классифицируются обычно на кислотные и основные и могут быть Бренстедовскими или Льюисовскими [5]. В таблице 1 приведены результаты о распределении

центров адсорбции для исследуемых материалов по суммарному содержанию центров в определенной области и их общее количество.

Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют о значительном различии в активности поверхности кремнеземсодержащих материалов, причем отличается как количество центров различных типов, так и суммарное содержание центров адсорбции.

Таблица 1

Распределение активных центров адсорбции на поверхности минеральных материалов

Материалы	Количество центров 10^3 , мг-экв/м ² при рКа				
	Основания по Льюису	Кислоты по Бренстеду	Основания по Бренстеду	Кислоты по Льюису	I
	-4 – 0	0 – 7	7 – 13	>13	
Кварцитопесчаник	1,88	24,62	18,21	3,40	48,11
Отход ММС	5,52	22,30	15,78	3,48	47,08
Гранит	27,40	21,10	11,34	1,89	61,73
Песок	7,39	9,00	8,70	0,80	25,89

Наибольшее число адсорбционных центров обнаружено на поверхности гранита. Обращает на себя внимание тот факт, что значительный вклад в общее количество центров вносят льюисовские основные центры (рКа -4 – 0), которые способны тормозить процессы гидратации цемента [3], причём их количество в несколько раз превышает наличие аналогичных центров на поверхности всех остальных исследуемых материалов. На поверхности кварцитопесчаника и отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов общее количество активных центров несколько меньше, но около 50 % составляют кислоты по Бренстеду, которые оказывают решающее влияние на гидратационную активность по отношению к цементу.

Значительный вклад вносят также основания Бренстеда, улучшающие взаимодействие с цементом и повышающие прочность сцепления цементного камня с минеральными материалами [4]. Льюисовских кислотных центров на поверхности кварцитопесчаника и отходов ММС в 1,8 – 8,5 раз больше, чем на поверхности гранита и песка.

Сравнение распределения адсорбционных центров на поверхности кварцитопесчаника и кварцевого песка, имеющих практически одинаковый химический и минералогический составы, свидетельствует о том, что число бренстедовских кислотных и основных центров на поверхности кварцитопесчаника более чем в 2 раза превышает число таких же центров на поверхности кварцевого песка, а количество кислотных центров по Льюису – более чем в 4 раза, что связано с образованием дефектной структуры [2].

Из вышесказанного следует, что наибольшую активность по отношению к цементу и продуктам его гидратации должна проявлять поверхность кварцитопесчаников и отходов ММС. Для подтверждения высказанной гипотезы были проведены опытные испытания, где данные материалы использовались в качестве заполнителя и наполнителя бетона (табл. 2, 3).

Таблица 2

Зависимость прочности цементобетона от вида заполнителя

Заполнитель	Прочность через 7 суток, МПа		Прочность через 28 суток, МПа	
	R _{mg}	R _{c>k}	K _{цг}	K _{ож}
Гранит	8,78	26,21	10,08	38,76
Кварцитопесчаник	8,85	28,78	10,37	39,66
Песок	7,10	26,56	8,74	36,77

Из анализа полученных результатов видно, что прочность цементобетона при сжатии растет с использованием добавок наполнителей всех исследуемых материалов. Наибольшая прочность при сжатии наблюдается при использовании наполнителей из кварцитопесчаника и отходов ММС. Однако при увеличении содержания наполнителя в бетоне с 5 до 10 % прочность образцов снижается, хотя остается больше, чем у контрольных образцов. Следует отметить, что максимальный прирост прочности на растяжение при изгибе в возрасте набора марочной прочности составляет 18,28 % (наполнитель - кварцитопесчаник) и 19,00 % (наполнитель - отход ММС), прирост прочности при сжатии - 14,52 и 18,48 % соответственно. При увеличении содержания наполнителя из гранита и песка в бетоне до 15 % прочность образцов становится ниже, чем у контрольных.

Таблица 3

Зависимость прочности цементобетона от вида наполнителя

Наполнитель	Добавка наполнителя 5 % от массы цемента				Добавка наполнителя 10 % от массы цемента				Добавка наполнителя 15 % от массы цемента			
	через 7 суток		через 28 суток		через 7 суток		через 28 суток		через 7 суток		через 28 суток	
	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
Отход ММС	10,33 15,41	37,151 2,71	13,28 19,00	42,83 18,48	10,53 15,33	36,40 9,51	11,79 6,99	40,47 11,79	9,32 7,87	32,77 -0,09	10,65 0,66	36,41 0,85

Кварцито-песчаник	$\frac{10,10}{12,85}$	$\frac{36,95}{12,10}$	$\frac{13,20}{18,28}$	$\frac{41,40}{14,52}$	$\frac{10,61}{10,21}$	$\frac{36,00}{8,30}$	$\frac{12,38}{12,34}$	$\frac{40,13}{10,85}$	$\frac{9,41}{8,91}$	$\frac{32,58}{-0,67}$	$\frac{10,81}{2,17}$	$\frac{36,22}{0,33}$
Гранит	$\frac{9,90}{10,61}$	$\frac{36,66}{11,22}$	$\frac{12,37}{10,84}$	$\frac{37,83}{4,65}$	$\frac{10,09}{10,51}$	$\frac{35,78}{7,64}$	$\frac{12,00}{8,89}$	$\frac{37,29}{3,01}$	$\frac{8,84}{2,31}$	$\frac{31,81}{-3,02}$	$\frac{10,22}{-3,40}$	$\frac{34,79}{-3,63}$
Песок	$\frac{9,20}{2,79}$	$\frac{33,89}{2,82}$	$\frac{11,71}{4,93}$	$\frac{37,24}{3,02}$	$\frac{9,27}{1,53}$	$\frac{32,94}{-0,90}$	$\frac{11,24}{1,99}$	$\frac{37,10}{2,48}$	$\frac{7,98}{-7,63}$	$\frac{30,94}{-5,67}$	$\frac{9,66}{-8,69}$	$\frac{33,89}{-6,12}$
Без добавки наполнителя	8,95	32,96	11,16	36,15	9,13	33,24	11,02	36,20	8,64	32,80	10,58	36,10

Примечание: числитель — прочность, МПа; знаменатель — прочность, %.

Таким образом, применение кварцито-песчаника и отходов ММС позволяет получить высококачественный бетон с лучшими характеристиками, чем на традиционных материалах.

Литература

1. Гридчин А.М. Дорожно-строительные материалы из отходов промышленности/ Учебное пособие. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1997. – 204 с.
2. Лесовик В.С. Снижение энергоёмкости производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород: Автореферат. Дис. докт. техн. Наук. – Москва, 1997. – 33 с.
3. Сычёв М.М., Казанская Е.Н., Петухов А.А. Роль бренстедовских кислотных центров в процессах гидратации портландцемента // Известия Высших учебных заведений. – М., 1987. – № 10. – С. 85 – 88.
4. Харитонов А.М. Модификация структуры и регулирование свойств цементных бетонов на основе использования отходов и попутных продуктов промышленности Дальнего Востока: Автореферат. Дис. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2002. – 24 с.
5. Шангина Н.Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учётом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: Автореферат. Дис. докт. техн. наук. – Санкт-Петербург, 1998. – 45 с.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРПЕНТИН-МАГНЕТИТОВЫХ РУД ТЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С.А. Михайленко

Научный руководитель профессор А.А. Пермяков
Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия

Экологические проблемы в области горно-металлургической промышленности ставят перед современными исследователями проблему комплексного использования минерального сырья. Как правило добываемые руды используются частично, только извлекаемый при обогащении концентрат, в то время как ценность попутных компонентов, выбрасываемых в отвалы в процессе переработки составляет от 30 до 70 % от общей потенциальной стоимости руды. Ценность разных металлов и минеральных компонентов в отходах переработки железных руд превышает ценность извлеченного из этих руд железа.

Колоссальные минеральные выбросы обостряют экологическую ситуацию на юге Кузбасса. Комплексное использование минеральных отходов позволяет, не создавая новых горнодобывающих предприятий, получить дополнительно новые виды минерального сырья, произвести из него товарную продукцию и освободить от отвалов значительные территории.

Тейский рудник, обрабатывающий одноименное месторождение, входит в состав крупного горно-металлургического объединения «Евразхолдинг». После извлечения железорудного концентрата из серпентин-магнетитовых руд на Тейской ДОФ хвосты обогащения, представленные главным образом серпентином, складированы в настоящее время в отвалы (170 млн тонн). Серпентин представляет собой ценное комплексное минеральное сырье, благодаря благоприятному сочетанию высоких содержаний оксидов магния, кремния, железа, кобальта, никеля и других компонентов. Стоимость этих попутных компонентов составляет около 60 % от общей потенциальной стоимости руды.

В настоящее время разработана оригинальная, защищенная рядом патентов, технология извлечения ценных компонентов при комплексной переработке серпентин-магнетитовых руд по методу кислотного выщелачивания и фракционного осаждения. В основу технологии положены разработки руководителя «Лаборатории экологии и комплексного использования минерального сырья» Сибирского государственного индустриального университета Пермякова А.А.

Освоение технологии комплексной переработки серпентин - магнетитовых руд Тейского месторождения, позволит получать остродефицитное сырье и изделия для металлургической, огнеупорной, стекольной, керамической и химической промышленности.

В результате переработки серпентина получают следующие компоненты:

1. Аммиачная селитра – $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{MgNO}_3)_2$, до 97 % чистоты – остро необходимое сырье для предприятий производителей взрывчатых веществ, комплексное удобрение с микродобавками. Предприятия производители взрывчатых веществ используют аммиачную селитру, ГОСТ 2-85, не соответствующую требованиям производства, что приводит к перерасходу. В рамках комплексной переработки серпентина разработана технология получения микропористой аммиачной селитры, позволяющей снизить себестоимость взрывчатых веществ до 40 %, увеличить эффективность буровзрывных работ на 15-20 %. Потребность в микропористой селитре только в Кузбассе составляет более 100000 тонн в год.

2. Оксид магния (каустический магнезит) – MgO , до 99 % чистоты – дефицитное сырье для производства периклазовых и шпинель-периклазовых огнеупоров. Данная потребность удовлетворяется дальнепривозным сырьем.

Магнезиальное производство базируется на Саткинском месторождении в Челябинской области, остальные магнезиальные месторождения обладают малыми запасами либо расположены в труднодоступных районах.

Потребность в магнезиальном огнеупорном сырье металлургической промышленности г. Новокузнецка составляет более 50000 т в год.

3. Активированный кремнезем – SiO_2 , до 97 % чистоты – сырье для производства жидкого натриевого стекла, легкого наполнителя и поризатора бетона, активирующая и корректирующая добавка в производстве цемента, поризатор резины, наполнитель антипригарных красок, добавка в керамической и бетонной промышленности. Частично из кремнезема можно извлекать активированное силикатное волокно – сивол (насыпной вес $0,2 \text{ кг/м}^3$) – великолепный теплоизолятор широкого применения и армирующая добавка в специальных бетонах.

4. Комплексный концентрат металлов – Fe, Co, Ni, Cr

Комплексная переработка производится по технологической схеме представленной на рисунке 1, которая включает:

1. Селективную добычу серпентин-магнетитовой руды.
2. Дробление, измельчение и сухая магнитная сепарация на Тейской обогатительной фабрике с получением железорудного агломерационного концентрата крупностью 8 мм и серпентинового концентрата такой же крупности.
3. Кислотное выщелачивание серпентина и получение кремнеземистого остатка и маточного раствора.
4. Промывку, сушку, пневмосепарацию кремнеземистого остатка, поставку потребителю сивола, сипласта и порошкового активированного кремнезема.
5. Фракционное осаждение компонентов из маточного раствора.
- 5.1. Коллективный кобальт-никель-железный концентрат. Поставка коллективного концентрата для последующего металлургического передела.
- 5.2. Каустический порошковатый оксид магния.
- 5.3. Комплексные сельскохозяйственные удобрения.
- 5.4. Аммиачная селитра

При производственной мощности предприятия 100000 т в год, годовая производительность составит: микропористая селитра – 36000 т, каустический магнезит – 20000 т, кремнезем – 36000 т, железорудистый концентрат – 8000 т. Разработанная технология комплексной переработки серпентина экологически чистая, безотходная. Рентабельность предприятия по комплексной переработке серпентина составит около 80 %. Срок окупаемости - 5 лет.

Комплексная переработка серпентин-магнетитовых руд делает экономически перспективной добычу железной руды за контурами действующего карьера, а также отработку близлежащих малых месторождений, что позволит продлить срок действия Тейского рудника на 75 лет.

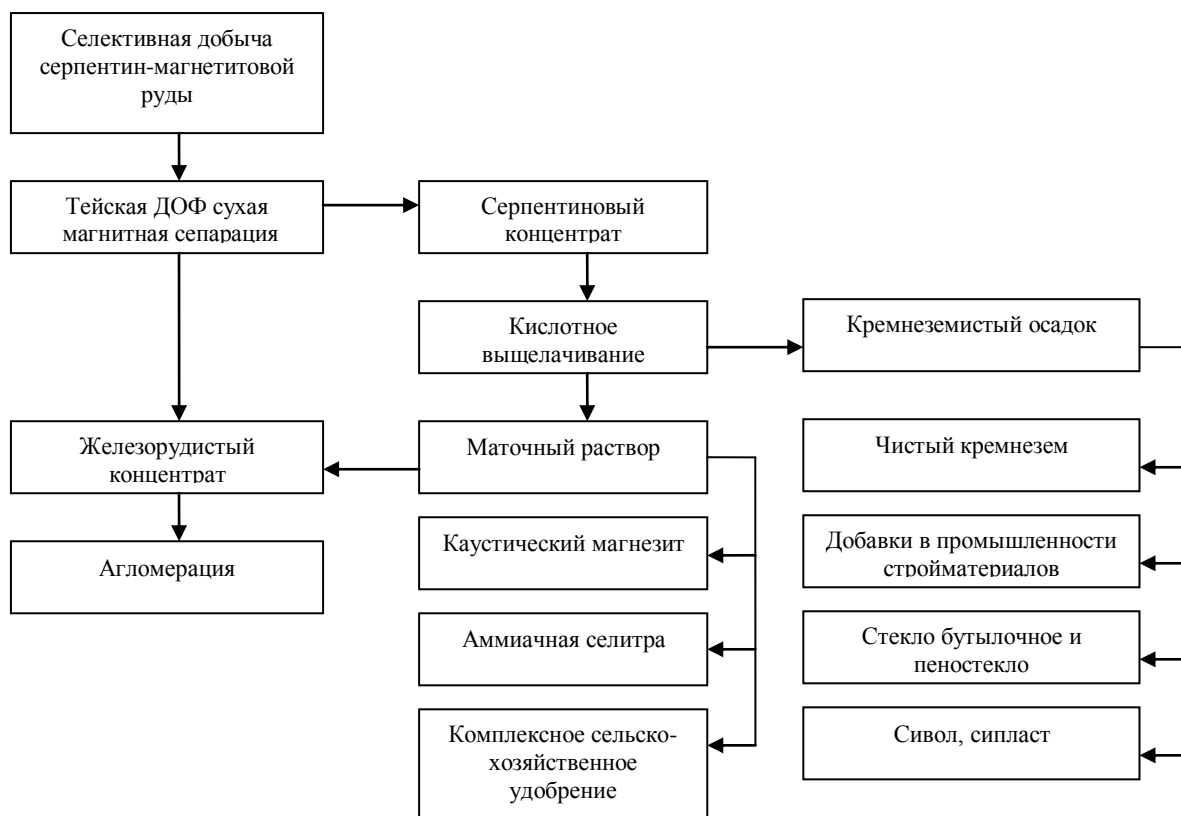


Рис. 1. Схема комплексной переработки серпентин-магнетитовых руд

БЕТОНЫ НА МЕСТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЯХ ПОНИЖЕННОГО КАЧЕСТВА

А.Н. Ничинский

Научный руководитель доцент С.А. Лукьянчиков

Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия

Расширение номенклатуры и объемов применения бетона и железобетона в строительстве в условиях Сибири, предполагает развитие минерально-сырьевой базы и широкое использование при производстве изделий местного сырья, которое характеризуется пониженным качеством. Основными параметрами, которым не удовлетворяют местные пески, являются повышенное содержание глинистых примесей и недостаток фракций более 0,315 мм, т. е. песка большей частью – мелкие, очень мелкие и тонкие. Улучшение эксплуатационных характеристик бетона возможно путем совершенствования и разработки новых технологических приемов, позволяющих регулировать физико-химические явления на контакте взаимодействующих компонентов. Так проблема использования мелкозернистых песков может быть решена путем управления зерновым составом и снижения величины общей межзерновой пустотности заполнителя, уменьшения толщины адсорбированной пленки цементного теста на нем и уменьшения ее вязкости. Предполагается также управление видом и количеством активных центров на поверхности компонентов, что приводит к увеличению контактной прочности на разрыв цементный камень-заполнитель, и, в конечном счете, к повышению эксплуатационных характеристик бетонов. В настоящее время достаточно хорошо изучен вопрос о применении добавок, воздействующих на реологию и структурообразование цементной суспензии и цементного камня. Малоизученным и, пока еще широко не используемым в технологии бетона, является технологический прием, базирующийся на повышении активности поверхности заполнителей, занимающих основную часть объема бетона.

Известно, что контактная зона цементный камень-заполнитель является наиболее слабым звеном в бетоне. Именно в ней концентрируются напряжения от приложения внешней нагрузки и происходит разрушение. Причиной этого является плохое сродство заполнителя к цементному камню, загрязненность поверхности, а также химическая инертность минералов, входящих в состав наиболее часто применяемых заполнителей (силикаты и алюмосиликаты). Учитывая, что наиболее прочными связями в контактной зоне адсорбат-твердое тело (где адсорбат - цементное тесто, а твердое тело - заполнитель в бетоне) являются связи с кислотнo-основным типом взаимодействия, то для увеличения энергии взаимодействия требуется целенаправленное изменение поверхностного состояния заполнителя с учетом донорно-акцепторных свойств адсорбата. Тесто, образующееся в результате взаимодействия полярных молекул воды с поверхностью дисперсных частиц цемента, обладает основными свойствами и представляет собой адсорбат с избыточными электронами. Для образования прочной связи адсорбат - твердое тело, поверхность твердого наполнителя должна иметь повышенную концентрацию кислотных центров. При управлении состоянием поверхности зерен целесообразно использовать способность водных растворов кислот и щелочей участвовать в ионообменных реакциях. Расчет концентрации активатора для повышения степени кислотности поверхности заполнителя производится исходя из содержания центров Льюиса на поверхности образцов Al_2O_3 и SiO_2 площадью 1 см^2 .

При проведении экспериментальных исследований, ввиду сложности обеспечения условия, когда 1 молекула кислоты активизирует 1 поверхностный центр, используемая концентрация активатора в водном растворе была принята в первом случае в два раза выше прогнозируемой и составляла $3,3 \times 10^{-6}\text{ г}$ на 1 см^2 поверхности (G_1), а во втором в двадцать раз и составила $3,3 \times 10^{-5}\text{ г}$ на 1 см^2 (G_2).

Цементные растворы, на основе корундового и кварцевого заполнителя, имели следующий состав (табл. 1). Результаты представленные в табл. 2 и 3 свидетельствуют о том, что обработка поверхности водным раствором соляной кислоты с концентрацией G_1 приводит к повышению прочности образцов на сжатие на 14...44 %, 12...16 % и 5...10 % в 7, 14 и 22 суточном возрасте соответственно. Для проведения исследований микротвердости в зоне контакта цементного камня и заполнителя, использовалось зерно кварца, которое подвергалось обработке раствором соляной и серной кислот с концентрацией (G_1) и (G_2) и дистиллированной водой. Для испытаний готовились образцы из цементного теста нормальной густоты с единичным зерном в центре.

Таблица 1

Составы цементных растворов на основе корундового и кварцевого заполнителя

Вид заполнителя	Состав, г		
	заполнитель	цемент	вода
Корундовый	450	375	150
Кварцевый	700	230	170

Через 28 суток образец распиливался, шлифовался, а затем определялась микротвердость в контактной зоне на приборе ПМТ-3. Полученные результаты показывают значительное повышение микротвердости цементного камня на контакте с зернами заполнителя (на 100 % HCl и на 120 % H_2SO_4).

Таблица 2

Прочность образцов на корундовом заполнителе

Образцы на заполнителе	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сутки		
	7	14	28
1. Неактивированном	4,5	9,0	14,2
2. Активированном HCl (G_1)	8,1	11,5	17,0
3. Активированном HCl (G_2)	8,7	11,0	17,1

Следует отметить, что в отличие от контрольного образца в граничной зоне активированного заполнителя наблюдается повышение прочности самого зерна. Растровыми электронно-микроскопическими исследованиями установлено уменьшение в контактной зоне количества полостей и их размеров. Все это позволяет прогнозировать повышение прочности бетонов на активированном заполнителе.

В реальных бетонных смесях активация заполнителя будет рентабельна, если технология осуществления данного приема в процессе приготовления бетонной смеси отвечает следующим требованиям:

- обеспечивает требуемую концентрацию активатора у поверхности заполнителя и сокращает до минимума его отрицательное влияние на процесс структурообразования цементного теста;
- технологически легко осуществима, т.е. по возможности вписывается в существующие технологические линии без дополнительного оборудования.

Таблица 3

Прочность образцов на кварцевом заполнителе

Образцы на заполнителе	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сутки		
	7	14	28
1. Неактивированном	5,2	8,3	15,3
2. Активированном HCl (G ₁)	7,7	11,1	17,9
3. Активированном HCl (G ₂)	7,7	10,7	18,1

Этим условиям в наибольшей степени удовлетворяет технологическая модель приготовления бетонной смеси при использовании крупного заполнителя с пониженным качеством и тонкозернистых песков с обеспечением высокой однородности и требуемого уровня качества бетона. При этом влияние загрязненности глинистыми примесями минимизировано, за счет применения нового режима загрузки бетоносмесителя, реализующего первоначальное перемешивание заполнителей со слабым раствором кислот и последующее введение вяжущего и пластификатора.

При селективном воздействии на компоненты бетонной смеси модифицирующими добавками гасятся отрицательные явления, возникающие при активации заполнителей и пластификации бетонных смесей. При назначении регламента обработки заполнителя количество активирующей добавки берется немного больше, чем требуется для полного взаимодействия с активными центрами поверхности зерен. Поэтому активатор не оказывает существенного влияния на твердение цементного теста в объеме. В начальный момент перемешивания бетонной смеси на активированном заполнителе за счет увеличения силы кислотных центров повышается адгезионная связь и формируется пленка с большей толщиной. Если вводить пластифицирующую добавку после формирования адсорбированной пленки цементного теста, т.е. после предварительного перемешивания активированного заполнителя с цементом, то пластифицирующие воздействие проявляется только в цементном тесте. При этом возможно уменьшение толщины адсорбированной заполнителем пленки.

При разработанном способе селективной обработки компонентов бетонной смеси затруднен нежелательный доступ пластификатора к поверхности зерен заполнителя, т.е. уменьшается нежелательный эффект снижения адгезии, так как поверхность "загрязнена" цементным тестом, и появляется возможность обеспечения лучшего "скольжения" зерен относительно друг друга. Результаты показали, что при использовании ЛСТ-Т подвижность бетонных смесей на активированном раствором H₂SO₄ заполнителе возрастает по сравнению с контрольной смесью на 1-6 см. При этом прочностные характеристики бетонов остаются приблизительно равными. Хороший пластифицирующий эффект добавкой ЛСТ-Т бетонной смеси объясняется, в том числе и дополнительной активацией самой добавки, имеющей активные сульфогруппы, остатками раствора кислоты.

При комплексной модификации компонентов наилучшие результаты были получены при использовании H₂SO₄ и С-3 в качестве модификатора. При этом подвижность бетонной смеси увеличивается на 2-5 см при одновременном увеличении прочности в 7 суточном возрасте на 1-4 МПа и в 28 суточном – на 1-3 МПа по сравнению с пластифицированными бетонами. На высокоподвижных бетонных смесях, при использовании С-3 эффект активации заполнителя снижается, при применении ЛСТ-Т – повышается. По результатам проведенных исследований разработано техническое решение и получено авторское свидетельство на способ приготовления бетонной смеси.

**СОДЕРЖАНИЕ МАРГАНЦА В ТОРФЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ
«СЕМИОЗЁРЬЕ»**

Е.А. Рамих

Научный руководитель старший научный сотрудник В.С. Архипов
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Марганец относится к основным микроэлементам плодородия почв. Его содержание в торфе необходимо учитывать при сельскохозяйственном использовании торфяных болот, а также при внесении торфа в почву. В Западной Сибири применение торфа перспективно для длительного и устойчивого поддержания плодородия местных почв. Накопление марганца в торфяных залежах может происходить различными путями – через биологическое поглощение растительностью болот, путём адсорбции торфа из питающих вод, путём химического взаимодействия частиц торфа с ионами марганца. При этом торфяная залежь выступает как природный биофильтр. В накоплении марганца большую роль играют его геохимические свойства, по которым он близок к железу и поэтому входит в группу элементов – сидерофилов (Mn, Co, Ni, Cr).

В данной работе исследовано распределение марганца по глубине торфяных залежей месторождения «Семиозёрье». Месторождение находится в Молчановском районе Томской области и занимает водораздельное пространство правых притоков Оби (Б. Корта, Сулзат). Общая площадь месторождения составляет 16020 га. Торфяная залежь месторождения сложена всеми типами. Среди них преобладают верховые залежи, занимающие центральную часть месторождения. Переходные и низинные залежи расположены в краевых частях болотной системы вблизи болотных водостоков. Основной объем залежи предоставлен верховыми торфами, составляющими 61,9 % общего объема торфа. Среди верховых торфов преобладают фускум торф, магелланикум торф, комплексный. По своему строению торфяное месторождение «Семиозёрье» типично для таёжной зоны Томской области и относится к верховым сфагновым болотам.

Торфяные залежи изучены на юго-западном участке месторождения. Пробы торфа отбирали на типичных участках торфяной залежи по материалам геологоразведочных работ. Отбор проб проводили с помощью ручного торфяного бура, применяемого при разведке торфяных месторождений. Торф отбирали на полную глубину залежи, послойно, с интервалом 0,5 метров. В пробах торфа стандартными методами определяли зольность и влажность (ГОСТ 11306 – 83 и ГОСТ 11305 - 83).

Определение марганца в торфе основано на окислении ионов марганца персульфатом аммония в азотнокислом растворе в присутствии нитрата серебра и фосфорной кислоты и последующим фотометрическим анализе окрашенного раствора [1]. Для этого навеску торфа спекают со смесью Эшка при 815 °С в течение 2-х часов. Полученный спек растворяют в разбавленной 1:3 серной кислоте, затем упаривают раствор, а сухой остаток растворяют в 3 % азотной кислоте. После окисления марганца до перманганата его содержание в окрашенном растворе определяют на фотоколориметре КФК-2МП в кювете 50 мм при длине волны 530 нм.

Содержание марганца в изученных торфах изменяются в интервале 19 – 580 мг/кг абсолютно-сухого торфа. Низкими содержаниями марганца отличаются верховые сфагновые малоразложившиеся торфа. К ним относятся фускум торф, магелланикум торф, комплексный. В этой группе торфов содержание марганца составляет в среднем величину 25 – 50 мг/кг и редко превышает 100 мг/кг. В верховых торфах повышенной степени разложения содержание марганца несколько выше, но так же обычно не превышает 150 мг/кг.

Гораздо более высокими содержаниями марганца характеризуются низинный торф. Эта группа торфов наиболее богата марганцем. Как правило, содержание марганца в низинных торфах выше 300 мг/кг и в некоторых образцах превышает 500 мг/кг. Переходные виды торфа, часто залегающие в основании торфяной залежи обычно характеризуются средними содержаниями марганца, более близкими к низинным.

Распределение марганца по глубине торфяной залежи зависит от её строения. В центральных участках месторождения, сложенных верховыми сфагновыми торфом (фускум-залежь) содержание марганца невелико и мало изменяется по глубине. Обогащены марганцем лишь придонные и приповерхностные слои торфа. В этом отношении имеется определённое сходство в распределении марганца и железа [2].

Низинные залежи занимают краевые участки торфяного месторождения. В их строении принимают участие низинные осоковые и древесно-осоковые виды торфа. Содержание марганца в таких залежах на порядок выше, чем в верховых. В профиле залежи могут иметь место значительные изменения содержания марганца не только в краевых слоях залежи, но и в её средней части (рис. 1).

Существенная разница в накоплении марганца различными торфяными залежами связана с режимом питания разных участков болота. Известно [3], что залежь верхового типа залегаёт на повышениях рельефа и питается атмосферными водами, минерализация которых очень низка. Обычно она составляет 20 – 30 мг/л. Соответственно развивается болотная растительность не требовательная к минеральному питанию. В результате отлагаются малозольные торфа с низким содержанием золы (2 - 3 %) и микроэлементов.

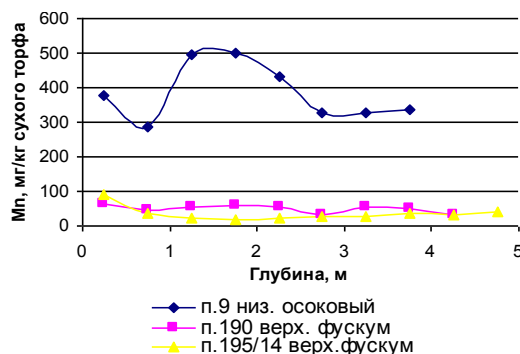


Рис.1. Послойное распределение Mn в торфяных залежах месторождения "Семиозёрье"

Питание низинных залежей обусловлено, главным образом, поверхностно-сточными и грунтовыми водами, минерализация которых на порядок выше атмосферных осадков. Соответственно, содержание зольных микроэлементов в низинных торфах существенно выше, чем в верховых, и составляет 10 – 15%. Как видно из рисунка, содержание марганца в профиле осоковой залежи колеблется от 290 – 490 мг/кг.

В переходной залежи поступление минеральных веществ происходит промежуточным путём между режимом верховой и низинной залежи. Поэтому и уровень накопления минеральных веществ, включая соединения марганца, в такой залежи часто занимает среднее положение между залежью верхового и низинного типа.

Повышение содержания марганца в придонных слоях залежи объясняется влиянием подстилающего грунта. Под воздействием гуминовых соединений торфа из грунта выщелачиваются и растворяются различные элементы, поглощаемые затем болотными растениями. По мере роста слоя торфа влияние подстилающего грунта на состав торфа снижается, и содержание минеральной составляющей падает. Обогащение поверхностного слоя залежи вызвано потребностями болотных растений в элементах питания. В связи с этим корневая система растений постоянно извлекает из торфяного субстрата необходимые элементы и тем самым поддерживает повышенное содержание биофильных элементов в верхнем слое торфяной залежи. Наряду с этим, поверхность торфяника может обогащаться минеральными примесями вследствие поступления поверхностно-сточных вод с повышенных участков рельефа.

Литература

1. Аринушкина В.С. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 487с.
2. Архипов В.С. и др. Распределение соединений железа в торфяных залежах центральной части Западной Сибири // Почвоведение. – М., 1994. – №9. – С.37 – 42.

КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ СВЕТЛО-ЖЕЛТОГО ЦВЕТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ СИБИРСКОГО РЕГИОНА

И.Б. Ревва, Н.А. Айкина

Научный руководитель доцент Т.В. Вакалова
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Основным преимуществом лицевого объемноокрашенного керамического кирпича по сравнению с другими облицовочными материалами является его долговечность, поскольку в процессе эксплуатации в стеновой кладке при отбитостях, отколах и других дефектах не возникает пятнистости на поверхности здания.

Широко известен способ получения лицевого кирпича светлых тонов из обычных красножгущихся легкоплавких глин методом объемного окрашивания массы карбонатными породами – известняком, мелом, доломитом [1-3]. Получить объемноокрашенный кирпич возможно также путем комбинации светло- и красножгущегося глинистого сырья.

В качестве основного глинистого сырья использовалась светложгущаяся кайлинская глина (Кемеровская область), а в качестве цветообразующей добавки – легкоплавкое красножгущееся глинистое сырье Верхового месторождения (Томская область). Гранулометрический состав сырьевых материалов определялся седиментационным (пипеточным) методом по ГОСТ 21216.2-81. В качестве диспергатора использовался пиррофосфорнокислый натрий, концентрацией 40 г/л. Результаты представлены в таблице 1. Согласно ГОСТ 9169-75 глинистое сырье кайлинского месторождения относится к группе среднedisперсного сырья, а глина Верхового месторождения – к грубодисперсному глинистому сырью.

Таблица 1

Гранулометрический состав исследуемых проб, приведенный к тройной диаграмме распределения частиц «песок-пылеватые-глина»

Сырье	Содержание, %, частиц размером, мм		
	Песчаные (1-0,06)	Пылеватые (0,06-0,005)	Глинистые (менее 0,005)
Глина кайлинская	8,67	15,11	76,19
Глина верховая	2,00	59,36	38,64

Химический анализ показал, что согласно ГОСТ 9169-75 по содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии (таблица 2) верховая глинистая порода относится к полукислым глинам (15,35 % Al_2O_3) с высоким содержанием красящих оксидов (5,12 % Fe_2O_3), что обусловит интенсивную красную окраску керамического черепка после обжига. Кайлинская глина принадлежит к группе полукислого глинистого сырья (21,42 % Al_2O_3) с низким содержанием красящих оксидов (1,30 % Fe_2O_3). По диаграмме Августиника кайлинскую глину можно использовать как гончарную глину, верховое сырье пригодно только для производства керамического кирпича.

Минералогический состав глинистого сырья оценивался с помощью рентгеновского анализа. Результаты расшифровки полученных дифрактограмм указывают на полиминеральный состав исследуемых проб. Причем глинистая часть кайлинской глины представлена смесью каолинита и гидрослюды с доминированием каолинита, а верховая глина сложена монтмориллонитом, гидрослюдой и каолинитом с преимуществом монтмориллонита. Грубодисперсная часть обеих пород представлена кварцем.

Таблица 2

Химический состав используемого глинистого сырья

глина	Содержание оксидов, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк.}$
кайлинская	65,64	21,50	1,19	1,29	0,60	0,91	0,51	8,36
	71,63	23,46	1,30	1,41	0,65	0,99	0,56	-
верховая	65,8	14,28	4,76	4,20	2,45	1,51		6,96
	70,77	15,35	5,12	4,52	2,63	1,60		-

Особенности химического, гранулометрического и минералогического составов глинистых пород определяют их основные технологические и керамические свойства. Количество красящих оксидов железа определяет цвет получаемого изделия после обжига. Преобладание монтмориллонита в пробе верховой глины обеспечивает ее высокую чувствительность к сушке. Более высокое содержание глинистых частиц (порядка 80 %) определяет высокие пластические свойства масс на основе кайлинской глины.

Поскольку в работе необходимо было получить керамический кирпич светлых тонов, то красная верховая глина использовалась как цветообразующая добавка и поэтому вводилась в светложгущуюся кайлинскую в количестве от 10 до 50 мас. % с шагом в 10 %.

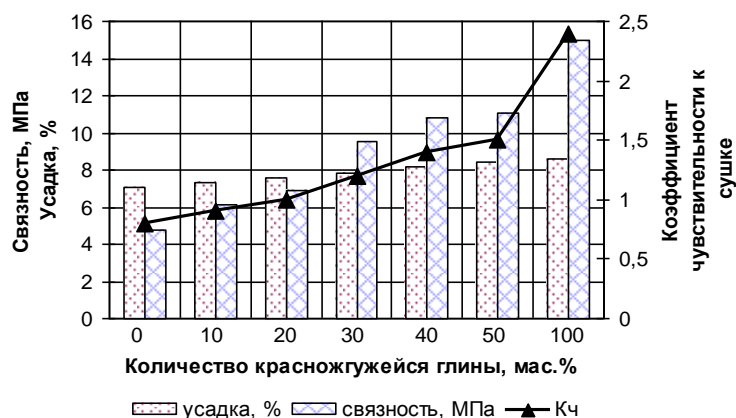


Рис. 1. Технологические свойства масс на основе комбинаций светложгущейся и красножгущейся глины

Массы изготавливались по пластичной технологии.

Анализ определения основных технологических свойств показал (рисунок), что по мере увеличения содержания красной верховой глины в массах, растет величина воздушной усадки и коэффициента чувствительности к сушке (КЧ), поскольку данная глина представляет собой монтмориллонитовый вид глинистого сырья. Что касается связующей способности масс, то с ростом количества вводимой верховой глины как более пластичного компонента, увеличивается связность керамических масс. Высушенные до воздушно-сухого состояния образцы обжигались в лабораторных условиях при температурах – 950, 1000 °С и при 1020 °С в производственных условиях. Результаты определений керамических свойств приведены в таблице 3.

Таблица 3

Керамические свойства изделий на основе комбинаций светложгущейся глины с добавкой красножгущегося глинистого сырья

Свойство при температуре обжига, °С	Показатели свойств изделий с содержанием красножгущейся глины, мас. %							
	0	10	20	30	40	50	100	
Общая усадка, %	950	7,2	5,3	6,2	7,6	8,0	8,4	8,8
	1000	7,5	5,7	6,6	7,4	8,4	9,1	8,9
	1020*	8,0	6,2	7,0	7,9	10,1	10,7	9,9
Водопоглощение, %	950	16,9	14,0	13,7	13,0	12,3	12,0	14,7
	1000	16,7	14,1	13,5	12,4	11,2	11,6	14,0
	1020*	16,0	13,1	12,2	10,6	10,1	10,7	12,3
Прочность, $\sigma_{сж}$, МПа	950	24,6	28,1	29,6	37,5	47,9	36,9	32,0
	1000	26,3	33,9	33,3	37,4	53,3	47,3	31,5
	1020*	34,1	39,3	45,0	49,7	59,5	61,7	38,8
Ориентировочная марка кирпича**	950	125	150	175	200	275	200	175
	1000	150	200	200	200	300	250	175
	1020*	200	200	250	250	300	300	200
Цвет черепка	950	белый	св.крем.	кремов.	св.желт.	желтый	желтый	оранж.
	1000	белый	св.крем.	кремов.	св.желт.	желтый	желтый	оранж.
	1020*	белый	св.крем.	кремов.	св.желт.	желтый	желтый	оранж.

*Примечание: * Обжиг проводился в заводских условиях*

Установлено, что изделия, получаемые из данных масс, отвечают требованиям ГОСТ 7484 -78 и по механической прочности соответствуют марке кирпича М 125 – М 300, при этом цвет получаемого кирпича можно варьировать от оранжевого до светло-кремового.

Анализ полученных данных показал, что оптимальное содержание красножгущегося сырья в комбинациях со светложгущимся составляет от 10 до 40 мас. %, при этом цвет получаемого кирпича изменяется от светло-желтого до интенсивного желтого и достигается максимальное значение механической прочности изделий и минимальная величина водопоглощения. Таким образом, установлена принципиальная возможность получения керамического кирпича светло-желтого цвета путем комбинации разнородного глинистого сырья Сибирского региона.

Литература

1. Альперович И. А. Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 5 – 9.
2. Альперович, И. А. Эффективность производства лицевого кирпича объемного окрашивания на основе легкоплавкой глины и тонкодисперсного мела / И. А. Альперович, В. П. Варламов, Н. Г. Перадзе // Строительные материалы. – 1991. – № 9. – С. 6 – 7.
3. Альперович, И. А. Лицевой кирпич объемного окрашивания в современной архитектуре / И. А. Альперович, А. В. Смирнов // Стекло и керамика. – 1990. – № 12. – С. 4 – 7.

РАДИАЦИОННАЯ И ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ю.В. Селиванов, Д.Г. Портнягин, Г.В. Дырда

Научный руководитель профессор В.М. Селиванов

Хакасский технический институт, филиал Красноярского государственного технического университета, г. Абакан, Россия

Техногенное сырье, включаемое в состав формируемой минерально-сырьевой базы строительства, должно проходить многоуровневую оценку по различным критериям, в том числе по токсичности и радиационной безопасности.

Вопросам эколого-гигиенической и радиационной оценки качества строительных материалов уделяется все большее внимание, разрабатываются методы испытаний, а также нормативы предупредительного и текущего санитарного надзора за разработкой, выпуском и применением строительных материалов в гражданском строительстве [1-4].

Так, во все новые стандарты вводятся обязательные требования по радиационно-гигиенической оценке строительных материалов и сырья для их производства [5-6]. При этом предприятие-изготовитель обязано сопровождать каждую партию материала документом о качестве, в котором должна быть указана эффективная активность естественных радионуклидов в материале, определяемая один раз в год и в каждом случае изменения свойств исходного сырья [7, 8].

Ограничения воздействия радиоактивного излучения определяются нормами допустимого содержания естественных радионуклидов в строительных материалах и изделиях в зависимости от области их использования [6].

В соответствии с нормативными требованиями значения удельной эффективности естественных радионуклидов $A_{эфф}$, определяемой по ГОСТ 30108-94, в строительных материалах, применяемых в строящихся жилых и общественных зданиях, не должны превышать 370 Бк/кг, в материалах для возведения производственных зданий и дорог в населенных пунктах - 740 Бк/кг, в материалах для дорожного строительства вне населенных пунктов – 1350 Бк/кг [6].

Техногенное сырье Хакасии и прилегающих районов Красноярского края характеризуется значениями удельной эффективности естественных радионуклидов $A_{эфф}$, не превышающими 301,9 Бк/кг (табл. 1), что позволяет применять его в производстве строительных материалов и во всех видах строительства без ограничений. Наименьший показатель $A_{эфф}$ имеют гидролизный лигнин (13,01 Бк/кг), а также щебень и песок декоративные из отходов добычи и переработки мрамора и гранита (14,3 Бк/кг), наибольший – зола ТЭЦ ОАО “Мибиэк” (Хакасский гидролизный завод), работающей на каменных углях Хакасско-Минусинской котловины (301,9 Бк/кг).

Указанные отходы (лигнин, шлаки и зола) в соответствии с заключениями Хакасского республиканского Центра государственного санитарно-эпидемиологического надзора являются нетоксичными и могут применяться в качестве компонентов строительных материалов.

Из таблицы 1 видно, что многие виды техногенного сырья Хакасии и прилегающих районов Красноярского края, представляющие собой отходы промышленности и попутно добываемое сырье, имеют показатели удельной эффективности естественных радионуклидов, не превышающие показателей применяемого природного сырья (не более 370 Бк/кг), что, согласно нормативным требованиям, позволяет относить их к сырью I-ого класса применения. Кроме того, при нашем участии выполнена оценка мощности экспозиционной дозы рентгеновского и гамма-излучения с помощью прибора СРП-68-01 на территории золоохранилища Абаканской ТЭЦ и в лаборатории строительных материалов Хакасского института – филиала КГТУ.

Указанные измерения обычно применяются при геологоразведочных работах, инженерно-геологических изысканиях и при оценке уровней радиационного фона на застроенных территориях.

Измерения показали несколько неожиданные результаты. Естественный фон местности вблизи золоохранилища составил 11,5 мкР/ч. По мере удаления от борта грунтовой дамбы обвалования (11,5 мкР/ч) и входа в золоохранилище характеристика фона уменьшилась вначале до 11, затем до 9 и так далее до 6 мкР/ч, то есть в 2 раза (табл. 2). Объяснить значительное снижение радиационного фона вместо ожидаемого неизменного или несколько повышенного фона можно следующим образом. Из двух составляющих радиационного фона, приходящего из атмосферы и из земли, на пути последней составляющей находится слой гидратированного золошлакового вещества, содержащего большое количество химически связанной воды и, следовательно, выполняющего роль экрана.

Таблица 1

Значения удельной эффективности естественных радионуклидов техногенного сырья Республики Хакасия

Материал или сырье	$A_{эфф}$, Бк/кг
--------------------	----------------------

Техногенное сырье (отходы промышленности и попутно добываемое сырье)	
Песок из отходов Сорского ГОКа	132
Шлак котельной ПОШ в г. Черногорске	100,3
Шлак ТЭЦ ОАО “Мибизкс” (Хакасский гидролизный завод)	140,4
Зола ТЭЦ ОАО “Мибизкс”	301,9
Лигнин Хакасского гидролизного завода	13,01
Высококальциевая зола Абаканской ТЭЦ	138,2
Вскрышные глинистые породы (аргиллиты, выветрелые до состояния глин) Изыхского угольного разреза	88,1
Щебень и песок декоративные из отходов добычи и переработки мрамора и гранита (ОАО “Саянмрамор”)	14,3
Природное сырье (аналоги для сравнения)	
Глина бентонитовая ОАО “Хакасский бентонит”	128,6
Глина месторождения Койбальское II (ООО “Керамзит”)	188,9

Поскольку его собственный фон ниже составляющей земного фона, то результирующая экспозиционной дозы излучения оказалась существенно ниже в сравнении с характеристикой местности. При этом четко отмечено, что уровень фона с 11,5 мкР/ч изменяется в соответствии с удалением до 10 м от границы намыва, то есть по мере увеличения толщины пласта золошлаковой смеси, а далее происходит стабилизация показаний прибора на уровне 6 мкР/ч.

При оценке фона над компонентами композиционных материалов (золы форкамерной, золы из бункеров 3-его поля электрофильтров и шлака Абаканской ТЭЦ, глинистых вскрышных пород Изыхского угольного разреза и других) в условиях лаборатории строительных материалов источников с повышенным фоном рентгеновского и гамма-излучения не обнаружено.

Таблица 2

Значения мощности экспозиционной дозы рентгеновского и гамма-излучения

Место проведения измерений	Результат, мкР/ч
На золохранилище	
Естественный фон вблизи станции перекачки, в 10 м от автодороги	11,5
То же на южном борту южной дамбы золохранилища	11,5
Золохранилище на удалении 3...10 м от береговой границы намыва золы. Всего 20 измерений в точках, находящихся в пределах указанной зоны	6-7
Из них в двух случаях на границе намыва получены значения	9-11
В лаборатории	
Зола Абаканской ТЭЦ форкамерная в условиях лаборатории (при естественном фоне 18 мкР/ч)	15-18
Зола Абаканской ТЭЦ из бункеров 3-го поля электрофильтров	18
Шлак Абаканской ТЭЦ	15,5
Глинистые вскрышные породы Изыхского угольного разреза, участок № 1	15,5
То же, участок № 3	15,5
Аналог – кирпич керамический черногорский	18

Таким образом, можно считать, что имеются технико-экономические предпосылки и нормативная база для производства и применения экологически приемлемых безобжиговых и керамических строительных материалов на основе техногенного сырья.

Литература

1. Бровцын А.К. и др. Строительные материалы и радионуклиды // Строительные материалы. – М., 1997. – № 1. – С. 13 – 14.
2. Губернский Ю.Д. и др. К вопросу эколого-гигиенической оценки строительных и отделочных материалов // Строительные материалы. – М., 1997. – № 7. – С. 4 – 5.
3. Курбацкий, М.Н. и др. Определение содержания естественных радионуклидов в сырьевых материалах и керамических изделиях // Строительные материалы. – М., 1996. – № 1. – С. 26 – 27.
4. Назиров, Р.А. Влияние вида материалов стеновых ограждений на формирование радиационного фона в помещениях // Актуальные проблемы строительного материаловедения: Материалы Всероссийск. научно-технической конф. – Томск, 1998. – С. 212 – 213.
5. Соломатов В.И. и др. Новый подход к проблеме утилизации отходов в стройиндустрии // Строительные материалы. – М., 1999. – № 7,8. – С. 12 – 13.
6. ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективности естественных радионуклидов. - М.: Изд. стандартов, 1995. - 10 с.
7. ГОСТ 8736-93 Песок для строительных работ. Технические условия. – М.: Изд. стандартов, 1995. – 12 с.
8. ГОСТ 530-95 Кирпич и камни керамические. Технические условия. – М.: Изд. стандартов, 1996. – 26 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ В РУДАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.А. Сечина, Э.В. Горчаков
Научный руководитель профессор Н.А. Колпакова
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Как известно, осмий является самым ценным и редким платиновым металлом. Осмий встречается в платиновых рудах, как правило, в виде сплавов с иридием, родием и рутением. Содержание осмия в сплаве обычно не превышает 1%. В настоящее время существует много методов определения осмия. К наиболее распространенным относятся спектрофотометрический, атомно-абсорбционный, спектральный, а также вольтамперометрический.

Определению осмия в виде тетраоксида осмия методом вольтамперометрии мешают большинство металлов, содержащихся в матрице пробы (Pt, Pd, Au, Ag, Ru и др).

Выделение осмия из матрицы пробы проводится методом дистилляции. Для перевода осмия в раствор пробу сплавляют с перекисью натрия. При этом образуются водорастворимые осматы. Плав выщелачивают дистиллированной водой и отгоняют при температуре 105-110 °С в два последовательных приемника. При этом добавляют окислитель (в данном случае 30 %-ный пероксид водорода) для того, чтобы образовался газообразный тетраоксид осмия, который улавливается фоновым раствором электролита. После такой пробоподготовки осмий находится в растворе в форме OsO₄.

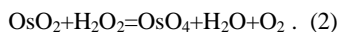
В результате проведения эксперимента по подбору оптимальных параметров определения тетраоксида осмия методом вольтамперометрии было выявлено, что наилучшим фоновым электролитом для проведения определений является 1,5 %-ый раствор пероксида водорода. Было замечено, что добавление пероксида водорода к таким фоновым электролитам как серная кислота, муравьиная кислота, фосфорнокислый буферный раствор, уксусная кислота, соляная кислота, азотная кислота и другие слабокислые электролиты, значительно увеличивает чувствительность определения тетраоксида осмия.

Электрохимическое восстановление OsO₄ на различных типах графитовых электродов протекает в две стадии: на первом этапе идет образование малорастворимого диоксида осмия, который в дальнейшем электрохимически восстанавливается до металла.



На вольтамперных кривых наблюдается два катодных пика, один при потенциале 0,0 В, другой около -0,2 В. Картина несколько меняется, если ввести в фоновый электролит пероксид водорода. На вольтамперных кривых электровосстановления тетраоксида осмия на фонах, содержащих H₂O₂, наблюдаются также два пика, но значения токов пиков электровосстановления тетраоксида осмия существенно увеличиваются.

Было предположено, что процесс электровосстановления тетраоксида осмия происходит по ЕС(R)E-механизму. То есть, помимо электрохимических реакций (1) в присутствии пероксида водорода также наблюдается и химическое взаимодействие диоксида осмия и пероксида водорода с образованием тетраоксида осмия, который в свою очередь принимает участие в электрохимическом восстановлении. За счет дополнительного образования тетраоксида осмия на катодной вольтамперограмме наблюдается увеличение пика электровосстановления тетраоксида осмия. За счет химического взаимодействия (2) выделяется кислород, который способен адсорбироваться на рыхлых осадках Os и OsO₂, образующихся на электроде в процессе электрохимического восстановления. Предел обнаружения тетраоксида осмия на фоне пероксида водорода составляет 1,8·10⁻¹⁰ моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний тетраоксида осмия методом вольтамперометрии на фоне пероксида водорода, рассчитанный по 3σ-критерию, составляет 2,1·10⁻⁹ моль/л, на фоне 0,0001 М серной кислоты без пероксида водорода – 7·10⁻⁸ моль/л



Результаты определения содержания осмия в стандартных образцах методом вольтамперометрии

Объект анализа	Аттестованное содержание осмия, %	Найдено осмия, %
КН-1	0,06±0,01	0,059±0,002
КП-3	0,20±0,01	0,18±0,001
ШМ-Н	0,0018±0,0004	0,0015±0,0001

Методика определения содержания осмия в пробах проверена на стандартных образцах методом катодной вольтамперометрии на фоне 1,5 %-го раствора пероксида водорода. При расчете использовался метод стандартных добавок. Результаты приведены в таблице.

БИОТРАНСФОРМАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ДОНЕЦКОГО БАСЕЙНА

О.С. Смага, Н.В. Тонкова

Научный руководитель заведующая лабораторией М.З. Серебряная
Днепропетровский национальный университет, г. Днепропетровск, Украина

Сера в углях является вредной примесью, так как при их сжигании образуются газообразные соединения серы, загрязняющие атмосферу, а при коксовании каменных углей в кокс переходит до 80-90 % серы, что в дальнейшем приводит к ухудшению качества металлургической продукции. В связи с этим десульфуризация углей имеет исключительно важное значение как в угольной и металлургической промышленности, так и для охраны воздушного бассейна.

Серные соединения в каменных углях представлены сложным комплексом органических и минеральных соединений. Неорганическая сера представлена в двух состояниях – восстановленном и окисленном. Восстановленные соединения серы представлены сульфидами металлов, преимущественно в виде пирита. Неорганическая сера может также встречаться в виде сульфатов кальция и железа. Органическая сера, содержащаяся в углях, представлена смесью сероорганических соединений, ввиду чего понятием органическая сера определяют суммарное количество серы, химически присоединенной к органическому веществу различными типами связей, при этом предполагается присутствие сульфидных, дисульфидных, тионовых и других типов связей. Общее содержание серы колеблется в углях от 0,2-10 %. Для Донецких углей [2] характерно преобладание органической серы в углях с низкой сернистостью (0,5-2 %) или пиритной в высокосернистых углях. С увеличением содержания общей серы возрастает содержание как пиритной, так и органической серы. Железо и сера, содержащиеся в каменных углях, являются элементами, которые могут как окисляться, так и восстанавливаться различными микроорганизмами, представляя собой важный источник энергии для их роста [1].

Описано большое количество микроорганизмов, обладающих способностью снижать содержание серы в углях. Археобактерия *Sulfolobus brierleyi* устраняет 90 % пиритной серы и 35-40 % органической из углей с общим содержанием серы 5,8 %. Археобактерии рода *Acidians* способны окислять элементарную серу и ионы двухвалентного железа. Эксперименты по десульфуризации каменных углей с помощью псевдомонад показали, что *Pseudomonas putida* за 5 суток снижает на 75 % содержание пиритной серы и на 40 % органической. Эксперименты на европейских углях с содержанием серы 1,6-6 % показали, что применение микроорганизмов рода *Pseudomonas* позволяет извлекать до 90 % пиритной серы [3]. Микроорганизмы, подобные лептоспириллам, также способны удалять до 85 % пиритной серы за 40 дней. При этом 30 % выщелоченной из пирита серы окисляется до элементарной [5], трансформирующейся в растворимые сульфаты. *Rhodococcus rhodochogus* и *Bacillus sp. haericus* также обладают способностью извлекать серу из углей. Термофильные бактерии, выделенные из термофильных источников, удаляли до 90 % пиритной серы и 33 % органической, что составляло 50 % от общего ее содержания в пробах [6]. Более широко исследовано извлечение пиритной серы из угля с использованием *Thiobacillus ferrooxidans* [4]. Из высокосернистых углей применением тиобацилл удается извлечь до 86-92 % пиритной серы. Использование смешанных культур *Th. ferrooxidans* и *Th. thiooxidans* позволяет более эффективно удалять пирит из угля. *Th. ferrooxidans* является одной из наиболее интересных культур в плане десульфуризации каменных углей ввиду своей способности использовать не только неорганические соединения серы, но и ионы двухвалентного железа. Таким образом, использование автотрофных и гетеротрофных микроорганизмов позволяет добиться в определенной степени десульфуризации каменных углей. Большая часть изученных микроорганизмов успешно разрушают пиритные соединения серы, хуже трансформируя ее органические соединения. В связи с этим поиск микроорганизмов, обладающих высокой активностью деградации как органических, так и минеральных соединений серы, является актуальной задачей.

Штамм *Enterobacter cloacae* 182-А относится к гетеротрофным микроорганизмам, обладающим высокой минералпреобразующей активностью. Эта культура растворяет фосфаты кальция, окислы железа, марганца и ряда цветных металлов, продуцирует протеолитические ферменты, карбоновые кислоты и перекисные соединения, обладает высокой устойчивостью к ионам марганца, железа, цинка, а также способна снижать содержание сернистых соединений в углях [7].

В этой связи представило интерес изучить способность шт. 182-А разрушать минеральные и органические соединения серы, входящие в каменные угли Донецкого бассейна и отличающиеся по структуре и генезису. Полученные результаты представлены в таблице.

Изученные пласты m_3 и m_2 характеризуются различной степенью деградации соединений серы. Более высокий процент извлечения серы наблюдается при обработке пласта m_3 с содержанием общей серы 2,65 %. Снижение общей серы данного пласта составило 65-69 % в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз. Выход в раствор органической серы составил 46,4-57,2 %, пиритной - 64,6 %. Необходимо отметить, что при обработке пласта m_3 почти все фракции извлекались синхронно.

При обработке *E. cloacae* 182-A пласта m_2 эффект биодegradации заметно ниже. Содержание пиритной серы в угле снизилось на 18,8 % против 64,6 % в пласте m_3 , притом, что исходное содержание пирита в этих пластах практически равное. Также существенно отличается извлечение органических соединений серы из пласта m_3 : всего 0-25,9 % при Т:Ж 1:10 и 1:20 соответственно. Извлечение сульфатной серы, не наблюдавшееся в пласте m_3 , составило 26,9 %.

Таблица

Извлечение серосодержащих соединений из каменных углей культурой *Enterobacter cloacae* 182-A

Угольный пласт	Соотношение твердой и жидкой фаз, Т:Ж	Серa общая		Серa органическая		Серa пиритная		Серa сульфатная	
		содержание в пробе после опыта, %	% извлечения	содержание в пробе после опыта, %	% извлечения	содержание в пробе после опыта, %	% извлечения	содержание в пробе после опыта, %	% извлечения
m_3	1:10	0,9	65,1	0,2	46,4	0,78	64,6	0,06	0
	1:20 контроль (без обработки)	0,8 2,65	69,8	0,15 0,37	57,2	- 2,22	-	- 0,06	-
m_2	1:10	3,41	11,4	1,39	0	1,7	18,8	0,2	26,9
	1:20 контроль (без обработки)	3,75 3,85	2,6	0,8 1,39	25,9	- 2,18	-	- 0,28	-

Примечание. " - " – определение не проводилось.

Исходя из строения изучаемых пластов, их генезиса и химического состава, нельзя сделать определенные выводы о причинах таких различий в бактериальной деградации углей. Можно предположить, что указанные различия зависят от типа включений пирита в угольный пласт, строения его кристаллической решетки, а также различной пористости углей, что сказывается на возможности проникновения бактериальных клеток и их метаболитов в поры углей.

Из представленных данных следует, что изученный штамм *E. cloacae* 182-A с успехом может быть использован для десульфуризации каменных углей Донецкого бассейна.

Литература

1. Экологическая биотехнология //Под ред. К.Ф.Форстера.- Л., 1990.- С.208-216, 225-227.
2. Юровский А.З. Серa каменных углей.- М., 1960.- 295 с.
3. Agus M., Gonti G., Orsi N., Pietropaolo V. et al. Coal desulfurization by biohydrometallurgical processing: a progress report on a three-year project //Biohydrometallurgy.-1989.-P.36.
4. Kuenen J.G., Pronk J.T., Hazeu W., Meulenber R., Bos P. A review of bioenergetics and enzymology of sulfur compound oxidation by acidophilic thiobacilli.//Biogydrometallurgical Technologies. Edited by A.E.Torma, M.L.Apel and C.L.Brierley. The Minerals, Metals and Materials Society, - 1993. -V.I - P.487-494.
5. Merretting U., Wiotzka P., Onken U. Removal of puritic sulfur from coal by Leptospirillum-like bacteria// Biohydrometallurgy.- 1989.- P.39.
6. Runnion K.N., Combie J.D. Organic sulfur removal from coal by mycroorganisms fio extreme enviroment// Biohydromet:-1991.- P.40.
7. Пат. № 63213 А UA, C12S1/02. Серебряная М.З., Тонкова Н.В., Васючков Ю.Ф. Способ снижения количества серы в каменном угле. Заявл. 03.03.2003; опубл. 15.01.2004. Бюл. № 1.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНО-МИНЕРАЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ К ХОЛОДИЛЬНИКУ «БИРЮСА»

С.А. Тагильцева, А.Н. Рыжакина

Научные руководители доцент С.А. Бабенко, доцент О.К. Семакина

ЗАО НПК «Полимер-компаунд», г. Томск, Россия

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Для создания композиционного материала, отвечающего требованиям заказчика, разработчик подбирает рецептуру композита, включая полимер и требуемые добавки. Качество полученного полимерного композиционного материала будет определяться, главным образом, характером распределения частиц наполнителя в полимерной матрице, состоянием границы раздела твердое тело—полимер, адгезией полимера к поверхности частиц наполнителя.

Тонкодисперсным минеральным наполнителям, как и всем сыпучим материалам, свойственно явление агрегации. Агрегат представляет собой образование, состоящее из большого числа частиц, связанных силой аутогезии, и представляющее собой одно целое. В этой связи смешение высокодисперсных наполнителей, имеющих агрегаты, и полимера является трудной задачей. Попадая в жидкую среду, агрегаты распадаются на отдельные частицы при равенстве полярностей среды и твердой фазы. Чем больше разность полярностей между дисперсной фазой и дисперсионной средой, тем сильнее должна быть тенденция частиц дисперсной фазы к агрегированию. Отсутствие интенсивного взаимодействия между полимером и поверхностью частиц приводит к тому, что их дисперсность в полимере становится меньше дисперсности исходного наполнителя. Поэтому поверхностное модифицирование наполнителя является важным способом повышения смачивания частиц наполнителя полимерной дисперсионной

средой, улучшения распределения частиц в матрице и позволяет ввести в полимер максимально большое количество наполнителя.

Высокая склонность полярных наполнителей к поглощению отрицательно сказывается на прочностных характеристиках композита, так как вода мигрирует к поверхности наполнителя, и площадь контакта полимера с наполнителем уменьшается. Кроме того, такие наполнители, как карбонат кальция и доломит, взаимодействуя с диоксидом серы, содержащимся в воздухе, превращаются в сульфаты. Эти сульфаты могут вымываться с поверхности изделия, приводя к выцветанию и образованию микротрещин. Модификация поверхности минеральных полярных наполнителей и контроль за содержанием влаги позволит предотвратить снижение качества изделий, выполненных из композиционных материалов.

Целью научных исследований являлась разработка композиции, предназначенной для изготовления деталей внутренней комплектации холодильников Красноярского Завода Холодильников «Бирюса» методом литья под давлением, и получение материала, отвечающего техническим требованиям потребителя. Новый композиционный материал должен был заменить дорогие полистиролы, используемые в производстве деталей холодильников, он должен быть экологически чистым, дешевым и сочетать лучшие свойства полимеров со специальными характеристиками.

В техническом задании потребителем были заложены высокие прочностные характеристики, требования по теплостойкости, морозостойкости и, что оказалось при дальнейшей разработке данной композиции самым сложным, это очень жесткие требования по цвету. А также полимерный композиционный материал должен был иметь довольно высокую текучесть в связи с изготовлением тонкостенных изделий, где требуется высокая скорость впрыска при литье изделия. Необходимо было учитывать, что повышение текучести материала сопровождается уменьшением основных механических характеристик. При малых толщинах стенки изделия «окно переработки» становится очень узким. Это накладывает жесткие требования к стабильности характеристик материала.

Композиция представляет собой дисперсную систему, состоящую из полимерной матрицы, в которой распределены твердые тонкие частицы наполнителя. Свойства такой системы определяются процессами взаимодействия на межфазной границе. При усилении адгезии полимера к наполнителю его подвергают модификации, заключающейся в нанесении гидрофобизирующих поверхностно-активных веществ на поверхность частиц, увеличивающих их смачивание полимерной дисперсионной средой. Модифицированная поверхность наполнителя, благодаря хорошему смачиванию, обеспечивает плотный контакт поверхности с полимером. В случае неполного смачивания между полимером и поверхностью наполнителя будут находиться микроструктуры, экранирующие энергетическое поле поверхности наполнителя и снижающие уровень межмолекулярного взаимодействия полимера и наполнителя.

В качестве полимерной матрицы для достижения теплостойких и морозостойких характеристик была выбрана смесь гомополимера полипропилена и сополимера пропилена с этиленом.

Высоких прочностных характеристик композиции предполагалось добиться за счет минерального наполнителя.

Известно, что введение минеральных наполнителей в полимеры позволяет улучшить прочностные показатели, огнестойкость, теплофизические свойства, снизить токсичность при горении и т.д. Существует большое количество разновидностей минеральных наполнителей, получаемых измельчением различных природных минералов: барит (микробарит), слюда (вермикулит, мусковит, флогопит), тальк (микротальк, талько-магнезит, каолин, воластонит, асбест, гипс, кварц (микрокварц, кремнегель, кизельгург, перлит), а, кроме того, довольно обширный класс карбонатных наполнителей. К карбонатным наполнителям относятся: природный и химически осажденный мел, известняк, некоторые виды минеральных наполнителей из доломитового сырья, а также микроизмельченный мрамор.

Выбор наполнителя определяется в первую очередь размерами его частиц, их полидисперсностью, формой частиц и характером их упаковки. Целесообразно применять порошкообразные наполнители с большой удельной поверхностью, т.е. с наименьшим размером частиц.

Влияние минеральных наполнителей на прочность полимеров неоднозначно. С одной стороны, введение твердых частиц в полимерную матрицу создает на границе раздела фаз полимер—наполнитель дополнительные перенапряжения (дефектные зоны), которые снижают прочность. Уровень дефектности определяет прочность связи полимер—наполнитель. С другой стороны, наполнитель изменяет структуру: в наполненных материалах увеличивается доля слабых адсорбционных связей и повышается ориентация макромолекул в направлении действия нагрузки, что способствует росту прочности. Усилению полимеров способствуют также возникновение тонкой прослойки полимера между частицами наполнителя. Образование тонкой прослойки способствует возникновению мелкокристаллической структуры и уменьшает вероятность образования дефектов структуры, являющихся очагами разрушения.

На первых этапах разработки композиции для изготовления деталей внутренней комплектации холодильников в качестве функционального минерального наполнителя был выбран тальк Powder ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$) китайского производства. Этот продукт представляет собой сухой белый порошок чистого чешуйчатого талька (содержание талька около 99 %). При достаточно высокой степени измельчения (среднее значение частиц $8\div 9$ микрон) и четкой верхней границе помола, тальк Powder обладает достаточно высокой насыпной плотностью ($400\div 450$ кг/м³), что облегчает работу с порошком минерала и сохраняет высокую производительность оборудования. Кроме того, поверхность микрочастиц талька данной марки модифицирована.

На экструдере японской фирмы «Freesif-Macross Corporation» NR2-46 mm был наработан опытный образец композиции для изготовления деталей внутренней комплектации холодильников, состоящий из гомополимера полипропилена, блоксополимера пропилена с этиленом, талька Powder в количестве 30 % и других модифицирующих добавок. Для окрашивания применялся концентрат красителя итальянской фирмы Кларант. Полученный образец удовлетворял всем требуемым свойствам, но не соответствовал образцу цвета предприятия-заказчика. Дальнейшие наработки композиции с минеральным красителем — двуокисью титана, с концентратами красителей других фирм-производителей также давали отрицательные результаты по соответствию цвета.

На дальнейших этапах разработки композиции было решено наряду с тальком Powder китайского производства, который давал серый оттенок в композиции, использовать мел химический осажденный, который имел белый цвет и низкий показатель преломления, близкий к показателю преломления большинства полимеров и их пластификаторов, позволяющий легко регулировать окраску полимерных материалов.

Мел химический осажденный ($CaCO_3$) находит широкое применение в качестве минерального наполнителя полимерных материалов, благодаря таким свойствам, как низкая стоимость, нетоксичность, безвредность, отсутствие

запах. Это позволяет выпускать полимерные композиционные материалы для контакта с пищевыми продуктами, уменьшить усадку при формировании и отверждении, повысить стабильность в широком интервале температур (разлагается при 800÷900 °С) и т.д. Дисперсность мела химического осажденного около 0,4 мкм. Однако мел имеет слабый усиливающий эффект по сравнению с другими наполнителями (тальком, асбестом и т.п.), более низкую жесткость, как следствие низкий модуль упругости при изгибе на наполненной мелом композиции. Другим недостатком мела, как наполнителя полимеров, является его полярность. Обработку поверхности частиц мела ведут стеариновой кислотой, стеаратом кальция, канифолью, олеиновой кислотой, таловым маслом, синтетическими жирными кислотами и кремнийорганическими жидкостями. В настоящей работе применяли стеарат кальция.

Совместимость полимерной матрицы с тальком и мелом достигается гидрофобизацией поверхности минеральных частиц. Для определения смачивания этих частиц использовали метод, в основе которого положены явления, наблюдаемые при гидрофобных взаимодействиях, когда твердые частицы с аполярной поверхностью под действием молекул воды агрегируются, образуя хлопьевидный осадок с совершенно прозрачной дисперсионной средой, отделенной от осадка четкой границей. Различные объемы, занимаемые одной и той же навеской тонкодисперсных частиц в жидкостях различной полярности (вода, гептан), позволяют оценить их смачиваемость, исходя из коэффициента смачиваемости K , полученного из отношения удельных седиментационных объемов исследуемого мела в полярной и аполярной жидкостях.

При равенстве удельных седиментационных объемов коэффициент $K = 1$, что соответствует краевому углу смачивания, равному 90°. При значениях $K > 1$ — поверхность частиц гидрофобная, при $K < 1$ — поверхность гидрофильная. Чем больше значение K отличается от единицы, тем соответственно, более гидрофобными или гидрофильными являются исследуемые частицы.

При наполнении композиции 25 % мела химического осажденного, 5 % талька Powder и окрашивании концентратами красителей фирмы Клариант были получены удовлетворительные результаты на соответствие цвета контрольному образцу, однако наблюдалось значительное снижение физико-механических показателей. Требуемые прочностные характеристики и соответствие цвета контрольному образцу достигнуты при оптимальном содержании мела и талька Powder в композиции.

Наработана опытно-промышленная партия композиции для изготовления деталей внутренней комплектации холодильников КЗХ «Бирюса», которая по всем технологическим показателям и по стоимости соответствовала требованиям потребителей. На данную минералонаполненную композицию разработана нормативная документация, после чего она получила использование в промышленных масштабах.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ НЕРУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ РУД СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС БИООКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

Т.А. Углова, С.К. Малинкина

Научный руководитель заведующая лабораторией М.З. Серебряная
Днепропетровский национальный университет, г. Днепропетровск, Украина

Главным смыслом процесса биоокисления труднообогатимых золотосодержащих руд является разрушение сульфидов, с которыми ассоциировано золото. Влияние микроорганизмов *T. ferrooxidans* складывается из комплексного действия на все минералы. При этом возможно извлечение карбонатов, силикатов, окислов железа и других нерудных минералов. Появление этих элементов в продуктивном растворе может влиять на жизнедеятельность тиобацилл и процесс разрушения сульфидов, который они осуществляют. Установлено, что в присутствии трехвалентного железа в среде повышается окислительно-восстановительный потенциал, увеличивается скорость роста и окислительная способность *T. ferrooxidans*. Окисление железа и серы штаммами тиобацилл контролируется анионами (Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^-), также принципиальное значение в выщелачивающей системе имеет соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} [1, 2]

Целью ниже приведенных исследований было выявление выщелачивания нерудных минералов. Изучалась возможность извлечения металлов из необработанной руды в растворы, содержащие среду K_9 с начальным содержанием Fe^{2+} 4 г/дм³, 8 г/дм³; без ионов железа и культуральную жидкость с инактивированными микроорганизмами.

Также проведено изучение извлечения нерудных минералов из биоокисленной в течение пяти или десяти суток руды в среду K_9 с содержанием Fe^{2+} 8 г/дм³ или без него.

Таблица

Извлечение нерудных элементов из золотосодержащих руд в процессе их биоокисления

Руда	Состав выщелачиваемой смеси	Извлечение в продуктивный раствор, мг/дм ³				Содержание металлов (в относительных единицах) в продуктивном растворе			
		Fe^{2+}		Fe^{3+}					
		Время взаимодействия				Mg	Ca	Al	Mn
		четыре суток	восемь суток	четыре суток	восемь суток				
Необработанная	Среда K_9 без железа, pH=6,5	21	6,5	1,4	0	35,0	22,0	1,0	11,0
	Среда K_9 без железа, pH=2,5	960	1560	75	7,5	19,0	1,0	14,0	30,0
	Среда K_9 с содержанием Fe^{2+} 4 г/дм ³ , pH=2,5	1750	1875	85	58	7,0	1,0	3,0	15,0
	Среда K_9 с содержанием Fe^{2+} 8 г/дм ³ , pH=2,5	8100	13750	92	135	7,0	2,0	2,0	12,0
	Культуральная жидкость, pH=2,5	8750	12500	173	108	4,0	1,0	2,0	14,0

	Инактивированная культуральная жидкость, pH=2,5	8200	16250	30	176	3,0	1,0	2,0	12,0
Биоокисленная	Биоокисленная на протяжении 5 суток руда, среда K ₉ без железа, pH=2,5	-	-	-	-	30,0	14,0	16,0	-
	Биоокисленная на протяжении 10 суток руда, среда K ₉ без железа	-	-	-	-	30,0	10,0	10,0	-
	Биоокисленная на протяжении 5 суток руда, среда K ₉ с содержанием Fe ²⁺ 8 г/дм ³	-	-	-	-	34,0	10,0	25,0	-

Контроль процесса осуществляли по таким показателям: как уровень pH, eh, накопление белка, содержание ионов Fe²⁺ и Fe³⁺. В высушенном выщелоченном растворе определяли содержание элементов спектрографическим методом. Полученные результаты сведены в таблице. Данные экспериментов свидетельствуют о том, что извлечение железа происходит уже при действии питательной среды, в которой культивируют тиобациллы (K9).

В случае, если pH среды кислое (p=2,5), извлечение железа существенно возрастает и достигает при четырехсуточном взаимодействии – 960 мг/дм³, а при восьмисуточном взаимодействии – 1560 мг/дм³. Это при том, что в среде K₉ железо отсутствует. В случае присутствия железа в среде K₉ его извлечение увеличивается (до 13750 мг/дм³ Fe²⁺). Почти те же самые цифры мы имеем в случае применения культуральной жидкости (12500 мг/дм³ - 16250 мг/дм³), как инактивированной, так и нативной. Эти факты свидетельствуют о том, что извлечение двухвалентного железа зависит почти полностью от состава среды K₉, в особенности уровня ее кислотности.

Накопление трехвалентного железа более заметно в случае использования культуральной жидкости, но это накопление происходит, очевидно, еще на стадии культивирования тиобацилл, а не в связи с извлечением нерудных минералов.

При спектрографическом исследовании выщелоченных растворов установлено, что происходит накопление некоторых металлов в продуктивном растворе, а именно: магния, кальция, алюминия и марганца. Переход других элементов в продуктивный раствор не существен.

Отмечено, что извлечение щелочных металлов (кальция и магния) коррелирует с кислотностью среды, достигая максимумов при повышении уровня кислотности. Питательная среда K₉ и культуральная жидкость не влияют на извлечение щелочных металлов из необработанной руды; в биоокисленных рудах щелочные минералы становятся более лабильными. Алюминий и магний достаточно подвижны в кислой среде, а благодаря биоокислению руды их лабильность повышается.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при биоокислении золотосодержащих руд происходит комплексное растворение рудных и нерудных минералов и накопление целого ряда металлов, которые могут препятствовать жизнедеятельности тиобацилл. Эти вопросы должны изучаться для каждой технологической пробы, так как ее химический и минеральный состав существенно отличается от других проб, как это исследовано ранее.

Представленные в данной работе исследования доказывают, что успешное протекание процесса биовыщелачивания руд зависит от многих факторов, а именно химического и минерального состава руд, а также извлечения в продуктивный раствор нерудных компонентов, мешающих, как протеканию самого процесса биоизвлечения, так и осуществлению контроля над его параметрами.

Литература

1. Варданяк Н. С. Влияние факторов внешней среды на окисление пирита *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* Subsp. *Asporogenes* //Биотехнология. - 1998. - № 6. - С. 48-55.
2. Fowler T.A. T.A. Fowler, P.R. Holmes Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* //Appl. Environ. Microbiol. - 1999. - Vol. 65. - № 7. - P. 2987 - 2993.