

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ СИБИРСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ XXI ВЕКА****Т.В. Вакалова, профессор***Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Основным направлением современного развития отечественной керамической промышленности является переход на ресурсо- и энергосберегающее производство керамики и огнеупоров нового поколения, отличающихся высоким уровнем собственных эксплуатационных свойств и обеспечивающих повышение качества продукции потребляющих отраслей.

Несмотря на увеличение в общем объеме современных керамических материалов доли керамики из синтетического сырья, до сих пор для ряда таких традиционных керамических материалов, как алюмосиликатные огнеупоры, высокоглиноземистая керамика, фарфор (бытовой и электротехнический), фаянс всех разновидностей, санитарно-строительная керамика и др., важнейшее значение имеет глинистое сырье. Особенностью современной отечественной базы керамического сырья является истощение общих запасов высококачественных глин и каолинов, что обуславливает вынужденное вовлечение в производство низкосортных местных глинистых пород, достаточная обеспеченность которыми определяет, в целом, их важность для развития производства керамики с окрашенным черепком.

Особую актуальность приобретают вопросы расширения областей использования некондиционного пластичного сырья, а также непластичного природного силикатного сырья и техногенных отходов в производстве керамических материалов.

Систематизация обширного накопленного экспериментального материала по исследованию и использованию глинистых пород Сибирского региона свидетельствует о том, что они представлены практически всеми видами глинистого сырья: каолинами, беложгущимися пластичными и сухарными огнеупорными глинами, светложгущимися тугоплавкими и красножгущимися легкоплавкими глинами и суглинками, обладающими различными технологическими свойствами и перспективными практически для всех видов керамических материалов. Практически все пробы светложгущегося глинистого сырья относятся к пластичным глинам с содержанием глинистых частиц (размером менее 5 мкм) от 50 до 85 %. Красножгущееся глинистое сырье более разнообразно по зерновому составу и представляет как пылеватые глины с содержанием глинистых от 30 до 45 %, так и пылеватые суглинки в которых доля глинистой фракции варьируется от 10 до 20 %.

Вне анализируемое глинистое сырье является полиминеральным с доминированием каолинита в смеси глинистых минералов в светложгущихся глинах, в то время как для красножгущихся глин характерно преобладание монтмориллонита над гидрослюдой и каолинитом, что является основной причиной их высокой чувствительности к сушке и обуславливает необходимость повышения трещиностойкости сырья на их основе путем подбора эффективных добавок.

Исследование вещественных составов анализируемых глин методом рационального химического анализа позволило определить качественный и количественный минералогический состав глинистого сырья в зависимости от его групповой принадлежности. В частности, в тонкодисперсной (менее 5 мкм) части огнеупорных беложгущихся глин основным глинообразующим минералом выступает каолинит (до 60 %), иногда с примесью гидрослюды (не более 5 - 10 %), тонкодисперсного кварца (до 10 %) и коллоидных веществ (до 10 - 12 %). Грубодисперсная часть (20 - 30 %) сложена преимущественно кварцем (до 10 - 15 %) и полевыми шпатами (до 10 - 15 %) и незначительной примесью железистых и карбонатных минералов. Тугоплавкие светлоокрашенные глинистые породы представляют собой гидрослюдистое (до 30 - 35 % гидрослюды) сырье с примесью каолинита (до 10 - 12 %), а в непластичной части помимо кварца (до 10 - 15 %) и полевых шпатов (до 6 - 8 %) присутствуют примеси железистых (до 2,5 %) и карбонатных (до 5 %) минералов. Накопленный обширный экспериментальный материал по исследованию легкоплавкого красножгущегося глинистого сырья Сибири свидетельствует о том, что практически все эти породы являются легкоплавкими глинами и покровными суглинками с пестрым вещественным составом. Минеральный состав фракции более 1 мкм качественно заметных отличий не имеет, при этом преобладающими являются непластичные минералы, такие как полевые шпаты (до 70 %), кварц (до 20 %) и прочие (до 10 %). Тонкодисперсная фракция (менее 1 мкм) сложена, в основном, глинистыми минералами - смесью монтмориллонита в виде бейделлита (60 - 70 %) и гидрослюды типа иллита (2 - 13 %), а также коллоидами (14 - 28 %), тонкодисперсным кварцем (1 - 7 %) и незначительной примесью других минералов (главным образом карбонатов).

При выборе глинистого сырья для конкретных керамических технологий необходимо руководствоваться взаимосвязью «состав - свойства - области применения» глинистого сырья, которая позволит определиться с путями регулирования его основных технологических свойств. В частности, пригодность глинистого сырья для изготовления керамики с окрашенным черепком (строительной керамики и майолики) определяется следующими его свойствами: по гранулометрическому составу - это пылеватые глины (с содержанием глинистой фракции от 30 - 45 %) и пылеватые суглинки (содержание глинистых частиц от 10 до 25 - 30 %); по минералогическому составу - это легкоплавкое глинистое сырье сложного вещественного состава, грубодисперсная часть (более 5 мкм) которого сложена смесью кварца, полевых шпатов, железистых минералов (чаще всего в форме оксида железа и его гидратов, реже в форме карбоната и сульфидов железа), преимущественно монтмориллонитового типа, с преобладанием минералов монтмориллонитовой группы над гидрослюдой (иногда с незначительной примесью каолинита) в тонкодисперсной части. По химическому составу

– это кислое и полукислое глинистое сырье с содержанием (в прокаленном состоянии), мас. %: 10 – 20 Al_2O_3 , 65 – 76 SiO_2 , 10 – 20 плавней (других оксидов), в том числе $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$. По технологическим свойствам – это, главным образом, умеренно- и среднепластичное сырье с числом пластичности по Аттербергу от 7 – 12 (характерно для суглинков) до 15 – 18 (в случае пылеватых глин). Пониженная пластичность суглинков (за счет преобладания в вещественном составе неглинистых примесей) обуславливает малую связность глиняных масс, особенно при пластическом способе формования, низкую трещиностойкость сырца при сушке и пониженную прочность изделия после обжига, что определяет необходимость пластификации таких масс либо за счет использования более пластичного природного (глинистого) сырья, либо введением органических пластификаторов. Тип глинистого сырья (суглинки или глины) определяет его поведение в сушке: суглинки чаще всего относятся к мало- или среднечувствительному к сушке глинистому сырью со значениями коэффициента чувствительности к сушке (по Носовой) равными менее 1 и 1 – 1,5 соответственно, в то время как пылеватые глины монтмориллонито-гидрослюдистого типа отличаются высокой чувствительностью к сушке ($K_4 > 1,5$), что обуславливает необходимость подбора отошающих добавок с целью доведения K_4 до значений не более 1 – 1,2. По поведению в обжиге – это, как правило, неспекающееся глинистое сырье, что характерно для пылеватых суглинков с содержанием глинистой фракции (менее 5 мкм) не более 20 %, или сырье низкотемпературного и среднетемпературного (с температурой полного спекания до 1100 и до 1200 °С соответственно) спекания. В обоих случаях – это легкоплавкое сырье с температурой огнеупорности не более 1200 °С.

При выборе глинистого сырья для алюмосиликатных огнеупоров определяющим условием является его повышенная огнеупорность, которая обуславливается химико-минералогическим составом данного сырья. По вещественному составу это преимущественно каолиновые глины (иногда каолинито-гидрослюдистые), по химическому составу наиболее качественные глины характеризуются содержанием Al_2O_3 не менее 30 – 35 % и $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,5\%$, присутствие щелочных оксидов до 1,5 – 2 % (главным образом за счет наличия гидрослюды в тонкодисперсных фракциях) благоприятно сказывается на спекаемости таких глин. Кроме того, полиминеральные огнеупорные каолинито-гидрослюдистые глины в большинстве случаев – среднепластичное глинистое сырье среднетемпературного (до 1300 °С) спекания, в то время как глины каолинового состава, как правило, умереннопластичные (с числом пластичности не более 12 – 15), малочувствительные к сушке и спекающиеся при высоких (более 1300 °С) температурах обжига, что определяет необходимость активации процессов спекания, как при использовании таких глин в отошающей части шамотных масс, так и в качестве глиносвязки.

В последнее время особую актуальность приобретает проблема расширения областей использования нетрадиционных непластичных природного и техногенного сырья в керамических материалах.

Для керамических технологий особое практическое значение имеют непластичное природное кальций-магнийсиликатное (волластонитовые и диопсидовые породы), алюмосиликатное (цеолитовые и топазсодержащие породы) и техногенное (золосодержащее) сырье.

Перспективность использования цеолитовых пород (Сахаптинское месторождение Красноярского края, Холинское месторождение Читинской области) в керамических технологиях определяется особенностями структуры цеолитовых минералов, представляющей собой кристаллический трехмерный каркас, пронизанный в нескольких направлениях крупными полостями (порами, каналами), и уникальными свойствами (собственной низкой чувствительностью к сушке и псевдопластичностью), благодаря которым цеолитовая порода представляет интерес как основное сырье для строительной керамики, а также как добавка, позволяющая регулировать технологические свойства глинистых пород.

Из кальций-магнийсиликатного сырья наибольший интерес представляют диопсид - и волластонитсодержащие породы (Слюдянское месторождение Иркутской области, Синюхинское месторождение Алтайского края) короткостолбчатой (диопсид) и игольчатой (волластонит) форме частиц породообразующих минералов. В частности, игольчатоволокнистый габитус кристаллов волластонита с длиной иглы от 20 до 200 мкм, сохраняющийся при температурах нагрева до 1000 – 1100 °С, определяет возможность использования волластонитовых пород как структурообразующей добавки армирующе-упрочняющего действия для получения керамических материалов с повышенной прочностью (например, в строительной керамике), а также в составах керамических покрытий.

Целесообразность использования в технологии керамических материалов низкокальциевых золосодержащих отходов от сгорания твердого топлива обусловлена особенностями их химико-минералогического состава (близостью к составам легкоплавкого глинистого сырья) и структуры (малой насыпной массой за счет наличия полых сферических частиц диаметром от 20 до 250 мкм с толщиной стенки от 2 до 7 мкм) исследуемых зольных компонентов, что свидетельствует о возможности замены ими части глинистого сырья, а также применения их в качестве отошающих и порообразующих добавок в керамические массы.

Одной из важнейших проблем в силикатных технологиях является расширение отечественной сырьевой базы за счет привлечения ранее неиспользуемого сырья. В этом отношении представляет интерес такой природный фторалюмосиликат как топаз (месторождение кварцтопазовых пород «Копна» Кемеровской области), поскольку продуктом термической диссоциации топаза является игольчатый муллит, способный армировать керамическую матрицу и, тем самым, улучшать термомеханические свойства изделий. Кроме того, газообразные фторидные соединения, выделяющиеся в момент распада топазовой структуры, представляют интерес как минерализаторы в керамических массах.

По характеру действия в керамических массах непластичные силикатные добавки природного и техногенного происхождения условно разделены на добавки армирующе-упрочняющего действия – кальций-магнийсиликатное сырье (диопсидовые и волластонитовые породы) и алюмосиликатное сырье (топазсодержащие породы); и поререгулирующего действия – природное сырье со структурной пористостью

породообразующего минерала (цеолитовые породы) и техногенные добавки с собственной пористой макроструктурой (низкокальциевые золы и зольные микросферы), обусловленной условиями их образования.

Эффект действия корректирующих добавок в алюмосиликатных композициях определяется их дисперсностью (размером зерен), содержанием в массе, видом и качеством глинистого сырья, а также температурными условиями термообработки изделий.

АКТИВИЗИРУЮЩАЯ РОЛЬ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Е.Ю. Вежичанина

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

Природный цеолит – уникальное силикатное сырье по своей природе, структуре и свойствам. Неисчерпаемые запасы цеолитовых пород на территории России и их высокая химическая активность по отношению к основному продукту твердения портландцемента – гидроксиду кальция, определяют широкие возможности их использования в сфере строительной индустрии, в частности при производстве смешанных портландцементов [1].

Смешанные портландцементные вяжущие, полученные с добавлением природных цеолитов позволяют сократить расход теплоэнергоемкого клинкера на 10 – 30 %, при этом изменяются физико-химические и физико-механические свойства портландцемента: тепловыделение, скорость твердения, пределы прочности при сжатии и при изгибе, линейные деформации, пористость, сульфатостойкость, морозостойкость.

В связи с этим особый интерес представляет изучение механизма твердения смешанного цемента в присутствии природного цеолита, которое проводилось в работе с использованием портландцемента Якутского цементного завода и природного цеолита месторождения Хонгуруу и применением современных методов исследований - рентгеноструктурного, комплексного термического, инфракрасноспектроскопического и других.

Цеолитовые породы месторождения Хонгуруу в силу специфики условий их образования и длительного цикла преобразований состоят из набора различных аутигенных и обломочных минералов, где преобладающим компонентом является высококремнеземистый цеолит клиноптилолит-гейландитового ряда [2].

Оксидная формула порообразующего минерала исследуемого природного цеолита - клиноптилолита имеет вид: $(K, Na, 1/2Ca)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$. Состав элементарной ячейки клиноптилолита выражается формулами: $(K_2, Na_2, Ca)3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$ или $(K_2, Na_2, Ca)3[(Al_6Si_{30})O_{78}] \cdot 24H_2O$, где в квадратных скобках приводится состав тетраэдрического скелета [3].

Для месторождения Хонгуруу, имеющего изменчивый состав, как по мощности, так и по простиранию пластов, а так же переменное содержание самой цеолитовой составляющей, принята кристаллохимическая формула цеолита клиноптилолит-гейландитового ряда: $Me^{6+}Al_6Si_{30}O_{72} \cdot nH_2O - Me^{3+}Al_6Si_{30}O_{72} \cdot nH_2O$, где Me^+ – одновалентные (Na, K, Li) катионы. Основой структуры клиноптилолита является почти правильный алюмокремнекислородный тетраэдр $(Si, Al)O_2$ - первичная структурная единица.

Средний химический состав исследуемых цеолитовых пород Хонгуруу занимает промежуточное положение между химическими составами идеализированных минералов клиноптилолита и гейландита, таблица 1.

Таблица 1

Средний химический состав цеолита месторождения Хонгуруу (Якутия)

Название оксида	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Δ m _{пр}
Содержание, %	65,61	0,16	11,68	1,35	2,28	1,73	3,10	1,13	0,02	12,94

По химическому составу цеолиты месторождения Хонгуруу близки к глинистым материалам и традиционным гидравлическим добавкам вулканического происхождения, отличиями являются: повышенное значение потерь при прокаливании, что обусловлено наличием в составе цеолита обводненного алюмосиликата, и состав обменных катионов - в основном это натрий.

Определение гидравлической активности цеолита месторождения Хонгуруу показало, что цеолитовые породы данного месторождения удовлетворяют требованиям ОСТ 21-9-94 на активные минеральные добавки и могут быть пригодны для использования в цементной промышленности в качестве активной минеральной добавки, в том числе, при производстве сульфатостойких портландцементов.

Изучение особенностей фазообразования при гидратации и твердении клинкерных минералов в присутствии природного цеолита показало, что наиболее характерен при твердении эффект уменьшения содержания $Ca(OH)_2$ при гидратации C_3S , а так же увеличения общего количества низкоосновных гидросиликатов типа CSH.

Цеолитная вода способствует ускорению процесса гидролиза и гидратации портландцемента и изменяет его физико-механические свойства и фазовый состав. Гидратация цеолитосодержащих портландцементов сопровождается более интенсивным связыванием SO_3 , CaO и SiO_2 , в результате чего содержание их в жидкой фазе существенно снижается и наблюдается более интенсивное образование этtringита на ранних стадиях твердения и затем более высокопрочных низкоосновных гидросиликатов типа CSH.

Механизм «связывания» $\text{Ca}(\text{OH})_2$ заключается в ионном обмене иона кальция портландцемента на два иона натрия или калия цеолита. Никакой другой реакции здесь предположить нельзя, поскольку цеолиты, независимо от того обезвожены они или нет, нерастворимы в воде, и при нормальных условиях происходит лишь обменная реакция, то есть реализуются особенности кристаллографического строения цеолитовых минералов. При ионном обмене $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Na}^+$, ион Ca^{2+} из гидроксида кальция встраивается в структуру цеолита, уменьшается концентрация иона кальция в жидкой фазе, а с другой стороны, появление в жидкой фазе твердеющего цемента ионов натрия повышает основность жидкой фазы, что способствует активизации процесса гидратации минералов цемента [4].

Эти два фактора способствуют снижению концентрации Ca^{2+} в жидкой фазе и обуславливают формирование более прочных низкоосновных гидросиликатов кальция.

В таблице 2 приводятся результаты определения физико-механических свойств цеолитовых пород месторождения Хонгуруу.

Таблица 2

Физико-механические свойства цеолитов месторождения Хонгуруу

Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³ фракций, мм			Прочность по дробимости, МПа,	Истираемость породы, %	Водостойкость, %
	0-5	5-10	10-20			
2410	870	845	775	2,33	24,0	98,0

Природная дисперсность цеолитов низкая и обусловлена высокой степенью агрегации зерен минералов. Основными фракциями цеолитовых пород месторождения Хонгуруу являются по данным гранулометрического анализа цеолита зерна с граничными размерами 0,06 - 0,01 и 0,01 – 0,005 мм., суммарное содержание которых достигает 65 - 80 %, т.е. для использования цеолитовых пород требуется их измельчение в соответствии с технологическими требованиями, расход электроэнергии на размол цеолитовой породы составляет 29,0 кВт·ч/т.

Предел прочности при сжатии цементных образцов с добавкой 5 – 15 % цеолитовой породы при пропаривании увеличивается на 2,5 – 10 % в зависимости от вида клинкера. Исследованием прочностных показателей цементных образцов с содержанием цеолита до 15 % при длительных сроках твердения установлено, что в течение годового периода твердения прочность смешанных цементов стабильно растет и по своим значениям не уступает прочности бездобавочного цемента, а в ряде случаев превосходит ее. Объясняется это тем, что здесь имеет место диффузия молекул воды из каналов структуры цеолитовых минералов в цементную фазу, тем самым, катализируется процесс образования именно низкоосновных гидросиликатов кальция.

Прочностные характеристики цементного камня зависят от многих факторов и связаны с его пористостью. Поры в цементном камне по особенностям строения и размера подразделяются на 3 группы:

- поры группы I – поры радиусом до 10 мкм, заполняемые конденсированной влагой в воздушно-влажных условиях – микропоры;
- поры группы II – все сообщающиеся между собой капиллярные поры радиусом больше 10 мкм, а также трещины, заполняемые водой при свободном впитывании погруженных в воду образцов – макропоры;
- поры группы III – условно замкнутые поры, заполняемые водой только под вакуумом.

Наиболее отрицательное влияние на строительно-технические свойства портландцемента оказывают поры группы II.

Полученные экспериментальные данные при исследовании пористости образцов на основе смешанного цемента свидетельствуют о снижении пористости стандартных образцов-балочек, сформованных из теста на основе портландцемента с добавлением до 15 % природного цеолита, в образцах снижается количество макропор, в то время как повышается содержание микро- и условно-замкнутых пор.

Влияние цеолита в количестве 10 – 15 % на тепловыделение при гидратации и твердении смешанного цемента определялось термосным методом, результаты показали, что тепловыделение в 7-суточном возрасте твердения выше на 22 – 30 % по сравнению с бездобавочным цементом и свидетельствует об усилении адсорбционного взаимодействия в твердеющем цементе и ускорении начальных стадий гидратации.

Линейные деформации смешанного портландцемента при введении природного цеолита увеличиваются на 0,5 – 0,15 мм/м по сравнению с бездобавочным в связи с его более высокой водопотребностью.

Коэффициент морозостойкости образцов на основе смешанного цемента с цеолитом составил 0,75. Изучение коррозионной стойкости затвердевшего смешанного цемента с 10 % добавкой цеолита проводилось по методу В.В. Кинда, в качестве агрессивных сред использовались 5 % раствор Na_2SO_4 и 3 % раствор MgSO_4 . За критерий оценки сульфатостойкости принят коэффициент стойкости, рассчитанный как отношение предела прочности при изгибе стандартного образца, хранившегося в агрессивном растворе, к пределу прочности при изгибе образца, хранившегося такое же время в питьевой воде.

Экспериментально определено, что коэффициент коррозионной стойкости при твердении смешанного цемента в сульфатной среде составляет 0,97, в сульфидо-магнезиальной – 0,47, а у бездобавочного цемента соответственно 0,40 и 0,37. Активный кремнезем, содержащийся в цеолите, при взаимодействии с гидроксидом кальция портландцемента образует гели, которые оказывают эффективное уплотняющее и защитное действие.

Таким образом, установлено оптимальное содержание цеолита в составе смешанного цемента 10-15 %, которое обуславливает формирование улучшенных показателей строительно-технических свойств цементного камня и обеспечивает получение экономического эффекта.

Литература

1. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Цеолиты - новый тип минерального сырья. - М.: Недра, 1987. - 175 с.
2. Колодезников К.Е., Новгородов П.Г., Матросова Т.В., Степанов В.В. Кемпендйский цеолитоносный район. Якутск, 1992. - 68 с.
3. У. Брегг, Г. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. - М.: Мир, 1967. - 389 с.
4. Кузнецова Т.В., Потапова Е.Н., Мурашкина Т.В., Горелик А.С. Гидратация цементов в присутствии цеолитов. - М.: Стройиздат, 1987. - 123 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Т.С. Глызина

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

На мировом рынке висмут пользуется спросом благодаря своим уникальным свойствам, которые обуславливают сферы его применения в современной технике и промышленности. Традиционные потребители висмута – металлургическая, фармацевтическая, химическая промышленность и медицина, где широко используются препараты висмута в виде мазей, присыпок, инъекционных растворов для лечения различных заболеваний. В последние десятилетия к ним прибавились ядерная техника и электроника.

Кларк висмута в земной коре $9 \cdot 10^{-7}$ %. В природе висмут встречается в виде многочисленных минералов. Главные из них: самородный висмут Bi , висмутин Bi_2S_3 , бисмит Bi_2O_3 , козалит и др. [1]. Однако чаще всего висмут встречается в виде изоморфной примеси в медных, свинцово-цинковых, молибденово-кобальтовых и олово-вольфрамовых рудах. Месторождения висмутовых руд редки. Около 90 % мирового потребления покрывается попутной добычей висмута при переработке полиметаллических руд.

Перспективными рудными проявлениями для освоения висмута оказались золотые, золото - серебряные, золото – медно – порфировые золотоносные вольфрамовые месторождения. В этих месторождениях и рудопроявлениях золото, серебро являются главными рудными компонентами, а висмут и другие элементы – попутными компонентами [2].

Сырой висмут всегда содержит примеси сурьмы, свинца, мышьяка, железа, меди, серебра и следы серы. Очищенное сырье висмута производится в следующем порядке: медь удаляют, сплавляя при низкой температуре металл со смесью цианистого калия и серы (в отношении, нужном для образования роданистого калия), при этом медь превращается в сернистую медь. Сурьму затем переводят в окись, сплавляя с небольшим количеством Bi_2O_3 , которая окисляет сурьму; окислы всплывают наверх в виде шлака; сплавляя под слоем селитры, переводят мышьяк и серу в калиевые соли кислот, из них образующихся; сплавляют, наконец, с некоторым количеством бертолетовой соли, смешанной с поташом, для окисления железа. Свинец и серебро удаляют мокрым путем, осаждая кислые растворы соляной и серной кислотами. Совершенно чистый висмут получают из многократно перекристаллизованной азотно-висмутовой соли, переводя ее в окись и восстанавливая последнюю в струе водорода в тигле из тугоплавкой стеклянной трубке [3].

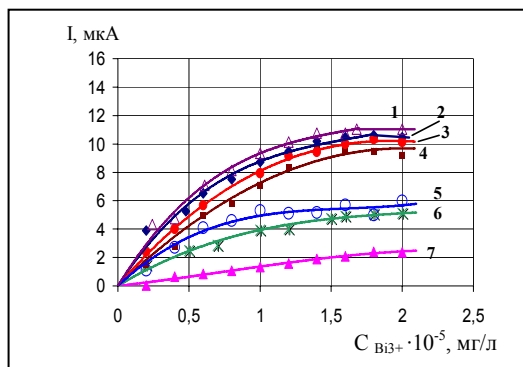


Рис. 1. Зависимость величин анодных токов от концентрации на разных фонах.

1 – соляная кислота; 2 – муравьиная кислота; 3 – азотная кислота;
4 – ортофосфорная кислота; 5 – хлорная кислота; 6 – винная кислота;
7 – щавелевая кислота

Для определения висмута на уровне 0,0001-0,1 % в рудах, металлах и сплавах, главным образом, применялись колориметрические методы. Спектральный анализ успешно позволяет обнаружить и полуколичественно определять такие содержания висмута одновременно с другими элементами. В геологии для анализа руд на содержание висмута широко применяется хроматографический метод анализа [4].

В последнее время значительно вырос интерес к определению висмута методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Этот метод удобен, достаточно прост и дешев. Нижний предел обнаружения висмута методом ИВ составляет 10^{-8} %.

Целью данной работы является изучение электроаналитических свойств висмута при определении его в минеральном сырье методом ИВА.

С ростом концентрации ионов висмута (III) ток анодного пика возрастает сначала линейно, но при дальнейшем увеличении концентрации калибровочный график выходит на предел.

Полученные нами данные показали, что наиболее чувствительное определение ионов висмута возможно на фонах: 1М соляная и 1М азотная кислоты, 1М муравьиная кислота (рис. 2).

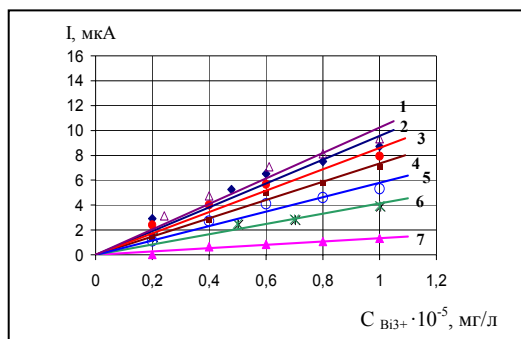


Рис. 2. Зависимость величин анодных токов от концентрации в диапазоне (0,2÷1) 10^{-5} мг/л ионов висмута на разных фонах.
 1 – соляная кислота; 2 – муравьиная кислота; 3 – азотная кислота;
 4 – ортофосфорная кислота; 5 – хлорная кислота; 6 – винная кислота;
 7 – щавелевая кислота

Зависимость тока анодного пика от потенциала электронакопления показали, что величина анодного тока увеличивалась и достигала максимального значения в области потенциалов (-0,9÷-1,2) В.

Таблица

Зависимость величины тока окисления рения от потенциала предварительного электролиза

$E_3, В$	$I \cdot 10^6, А$
0,000	0,0
-0,100	0,0
-0,200	6,75
-0,300	8,64
-0,500	11,97
-0,700	12,19
-0,800	12,66
-0,900	13,83
-1,000	15,42
-1,100	15,18
-1,200	14,83

Из таблицы видно, что использование предварительного электролиза при значениях потенциала (-1,0 ±0,1) В позволяет регистрировать вольтамперограммы с четко выраженным максимумом.

Время предварительного электролиза (τ_s) выбирали в зависимости от концентрации определяемого вещества. Максимальное значение величины тока окисления достигается при τ_s , равном 120-150 с. При $\tau_s < 120$ снижается чувствительность определения и увеличивается ошибка определения, а при $\tau_s > 150$ снижается экспрессность метода. При съемке вольтамперной кривой была выбрана скорости развертки потенциала 80 мВ/с, как наиболее оптимальная.

Нами рассмотрена возможность выделения висмута (III) из сложных матриц путем сорбции на активированном угле.

Таким образом, в данной работе выбраны оптимальные условия для определения висмута методом ИВА в золоторудном минеральном сырье.

Литература

1. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов - М.: Metallurgizdat, 1953.-365 с.
2. Коробейников А.Ф. Комплексные месторождения благородных и редких металлов. Томск изд. ТПУ. 2006, 327с.
3. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович. - Л.: ГНТ Изд. ХЛ, 1959.- 1059 с.
4. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. - М.: Наука, 1953.-380 с.

СОРБИЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЛОЖНЫХ ПО СОСТАВУ ОБЪЕКТОВ**Л.Г. Гольц**

Научный руководитель Н. А. Колпакова

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В жезказганских медных и медно-свинцово-цинковых рудах рений найден в виде тонких прожилков, длиной не больше 0,1 мм, минерал джезказганит, единственный пока изученный собственно рениевый минерал. Исследования показали, что этот минерал содержит сульфид рения, а также сульфиды молибдена и свинца. Ориентировочная формула джезказганита $Pb_4Re_3Mo_3S_{16}$. Рений относится к редким и рассеянным элементам, который мигрирует в земной коре. В подземных водах растворены вещества, способные воздействовать на рений содержащие минералы. Под влиянием этих веществ заключенный в них рений окисляется до Re_2O_7 (высший оксид, который образует сильную одноосновную кислоту $HReO_4$). Этот оксид, в свою очередь, может реагировать с оксидами и карбонатами щелочных металлов. При этом образуются водорастворимые соли – перренаты.

Такими процессами объясняют отсутствие рения в окисленных рудах цветных металлов и присутствие его в водах шахт и карьеров, где добывают руды многих металлов. В воде артезианских скважин и естественных водоемов, расположенных близ ренийсодержащих рудных месторождений, тоже находят следы этого элемента.

Рений обнаружен во многих минералах других элементов, в породах и метеоритах. Среднее содержание рения в породах разного типа и в метеоритах следующее (в г/т) [1]:

Ультраосновные	0,00004
Основные	0,0003 - 0,002
Средние	0,0002 - 0,0007
Кислые	0,0002 - 0,0004
Железные метеориты	0,33 - 1,8
Троилиты	0,001
Каменные метеориты	0,0008

Халькофильные тенденции рения являются его главной геохимической особенностью. Минеральные кларки рения для главных его минералов-носителей выражаются следующими величинами (в г/т): пирит 0,3; халькопирит 0,6; молибденит 14.

Наиболее богаты рением молибдениты. Сродство к сере, близкие размеры ионных радиусов в четырехвалентном состоянии для рения (0,72 Å) и молибдена (0,70 Å) обуславливают присутствие рения в молибдените (MoS_2). Содержание рения в молибденитах разных стран колеблется в широких пределах, достигая 1030 г/т (США, штат Невада), 2800 г/т (Юго-Западная Африка), 3100 г/т (Норвегия, Ставангер), 1930 г/т (Россия).

Уникальные запасы металла рения обнаружены на острове Итуруп Курильской гряды Дальнего Востока. Месторождение на острове Итуруп способно обеспечить до 40% мировой добычи этого редкого металла в год [1].

Большинство методов анализа руд и пород на содержание рения предусматривает переведение анализируемого объекта в раствор. Это связано с неравномерностью распределения рений содержащих фракций по анализируемому образцу и в связи с достаточно низкими его содержаниями в рудах. Для переведения рения в раствор обычно применяют кислотное разложение, спекание с оксидами кальция и магния, сплавление со щелочами, электрохимическое растворение и т.д. Подавляющее число методов переведения проб в раствор предусматривает присутствие окислителя, поэтому в полученных растворах рений находится в семивалентном состоянии [2].

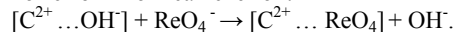
Для определения рения в минеральном сырье используют спектрофотометрические, спектральные, нейтронно-активационные и вольтамперометрические методы. Основной недостаток многих методов — низкая чувствительность и воспроизводимость результатов определений, а также влияние сопутствующих элементов пробы. В последнее время значительный интерес вызывает инверсионная вольтамперометрия (ИВА) для определения рения в минеральном и техногенном сырье.

В Геолого-аналитическом центре «Платина-золото» на базе Томского политехнического университета проводились определения содержания рения в различных по составу рудах, а именно пиритах, метасоматитах, диоритах калишпатизированных, гранитах альбитизированных, аплитах, золото-черносланцевых породах, силикатных магматических медно- и медно-молибденовых породах, в серебросодержащих рудах.

Целью данной работы было изучить оптимальные условия сорбционного концентрирования ReO_4^- из сложных по составу растворов на поверхности активированного угля (АУ) и разработать методику определения рения методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в минеральном сырье и природных объектах.

Определению рения методом ИВ в рудах мешают многие электроположительные компоненты пробы (Mo, W, Cu, Ag, Au). Необходимо выбрать способ выделения перренат-ионов из матрицы пробы. С этой целью нами использован способ сорбционного концентрирования ReO_4^- на поверхность активированного угля [3], с последующим элюированием осадка горячим раствором соды (Na_2CO_3) и определением рения методом инверсионной вольтамперометрии.

АУ в кислых средах работает как анионообменник, поэтому допустимо предположить, что механизм сорбции может быть описан схемой:



Адсорбционные процессы можно описать различными изотермами. Установление типа адсорбционной изотермы позволяет понять и описать механизм сорбции и определить сорбционную емкость сорбента. Подробно методика проведения эксперимента и выбора изотермы сорбции для сорбционного концентрирования на АУ рассматривается в [3].

Изотерма сорбции перренат-ионов, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра в линейных координатах, представлена на рисунке.

Полученные экспериментальные данные показали, что для описания сорбции перренат-ионов на АУ марки БАУ можно применить изотерму мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, так как график в линейных координатах имеет вид прямой линии, и сорбционная емкость БАУ соответствует $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г АУ.

Наличие избирательной сорбции перренат-ионов АУ может быть использовано для отделения этих ионов от мешающих ИВА—определению элементов, присутствующих в анализируемой пробе [3, 4, 5].

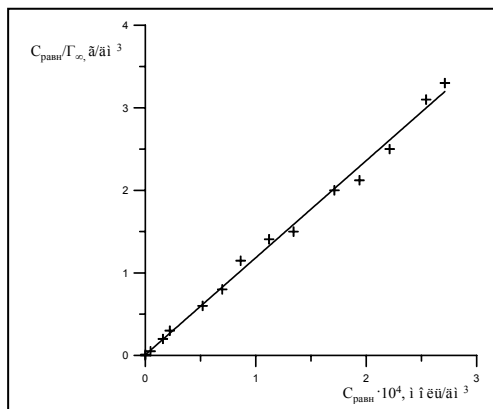


Рис. Изотерма Лэнгмюра в линейных координатах для сорбции рения

В таблице представлены результаты определения рения методом ИВ и методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в сульфидных мышьяковисто-золото-платиновых рудах различного состава из Казахстана, Дальнего Востока, Хакасии и Тывы.

Таблица 1

Результаты ИВА и РФА определения рения в рудах различного состава

Месторождение	Материал руды	$C \cdot 10^5, \%$ ИВ	$C \cdot 10^5, \%$ РФА
Нежданинское	Пирит	$7,12 \pm 0,05$	$7,12 \pm 0,06$
Бого-Васильевское	Сульфидарсениды	$9,61 \pm 0,06$	$10,20 \pm 0,02$
Акжал	Сульфидизированный алевродит	$4,21 \pm 0,03$	$4,18 \pm 0,03$
Баладжал	Черные сланцы	$0,84 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,04$
Джумба	Пирит	$0,96 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,04$
Бакырчик	Сульфидизированный алевродит	$1,78 \pm 0,03$	$2,04 \pm 0,02$

Как видно из таблицы данные ИВА-определения рения достаточно хорошо согласуются с результатами метода РФА, где отсутствовала стадия снятия сорбтива с поверхности сорбента при концентрационном выделении перренат-ионов из матрицы пробы.

Литература

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. ч. 3, М.: Мисис, 2003, 438 с.
2. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 151 с.
3. Гольц Л.Г., Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Жидкова И.А. Способ определения рения, рения в присутствии молибдена и вольфрама методом рентгенофлуоресцентного анализа. Пат. 2272278 Россия. МПК G01N 23/223 (Заявка № 2004134022/28 (037012) от 22.11.2004) Оpubл. 20.03.2006, Бюл. № 8. – 6 с.: ил.
4. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А., Августинович О.В. Способ определения рения и рения в присутствии молибдена методом инверсионной вольтамперометрии. Патент № 2241983. БИМП № 34 (V ч.) 10.12.2004.
5. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А., Августинович О.В. Способ определения рения в рудах и рудных концентратах методом инверсионной вольтамперометрии. Патент № 2247369. БИМП № 6 (III ч.) 27.02.2005.
6. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей. // Успехи химии. – 1955. – Т. 24. – № 4.– С. 114–215

ИНВЕРСИОННОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ, СОВМЕСТНО ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Э.В. Горчаков

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

Наиболее перспективными рудными проявлениями для промышленного комплексного освоения являются золотые, золото - серебряные, золото – медно – порфировые золотоносные вольфрамовые месторождения. В этих месторождениях золото, серебро являются главными рудными компонентами, а висмут, теллур, олово, платина, палладий, родий, рений и другие – попутными компонентами [1].

На основании химических и физико-химических исследований установлено, что палладий сопутствует не только платине, но и золоту. Такое, казалось бы, аномальное присутствие палладия золоту можно объяснить близкими геохимическими их свойствами, в природе минерал порпецит (Au, Pd), образующийся уже при комнатной температуре [2]. Легкость образования данного сплава связана с неограниченной растворимостью металлов друг в друге. Золото и палладий относятся к переходным металлам, которые характеризуются высокой прочностью межатомной связи. Они обладают наиболее плотной атомной упаковкой в кристаллической структуре (граноцентрированной кубической – г. к. ц.).

Образование в природных или искусственных условиях золото - палладиевого сплава приводит к отклонениям от точности определения в анализируемых материалах в связи с неполным их разделением в ходе потокового анализа на стадии пробоподготовки [3], что не позволяет более точно определить содержание золота или палладия.

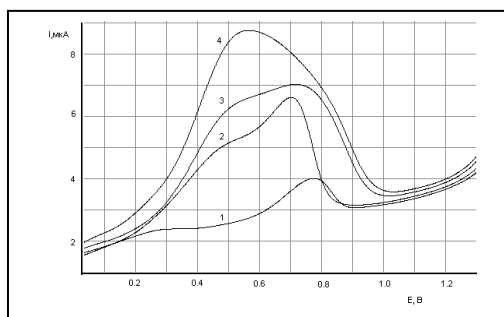


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка Pd-Au.
Содержание Au (+3) ($1 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³), 2- Содержание Au (+3) ($1 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³) + Pd (+2)($1 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³), 3- Содержание Au (+3) ($1 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³) + Pd (+2)($2 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³), 4 - Содержание Au (+3) ($1 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³) + Pd (+2)($3 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³)

Показано, что при анализе проб методом ИВ, содержащих палладий (+2) и золото (+3) в различных соотношениях, наблюдается увеличение аналитических сигналов определяемых металлов, а так же смещение потенциалов пиков золота в отрицательную, а палладия в положительную область. Смещение потенциалов пиков проходит настолько, насколько больше содержится одного из определяемых элементов в растворе вплоть до образования одного пика.

В процессе пробоподготовки с экстракционным разделением этих элементов, полностью отделить палладий от золота не удастся. Поэтому в анализируемых реальных пробах, содержащих повышенные содержания золота или палладия, при ИВ определении на вольтамперной кривой наблюдается двойной или совместный пик золота с палладием (см. рис. 1). В связи с этим пробы, содержащие избыток одного компонента по отношению к другому, анализируются методом ИВ с большой ошибкой.

Целью работы является исследование возможности количественного определения золота и палладия в минеральном сырье при использовании специальных электронно-вычислительных программ для разделения налагающихся пиков.

Исследования проводились на искусственных смесях, приготовленных из стандартных растворов определяемых элементов, на стандартных рудных образцах с известным содержанием золота и палладия. Попытка оценить содержания компонентов без разделения налагающихся пиков приводит к получению заниженных или завышенных результатов содержания в пробе определяемых элементов. Данные представлены в таблице 1.

Было проверено, можно ли изменить ситуацию, введя особый порядок экстрагирования элементов. Полученные результаты определения золота и палладия методом ИВ в синтетических растворах так же показали занижение по отношению к истинному содержанию.

При экстракции диметилглиоксиматного комплекса палладия (+2) хлороформом происходит соэкстракция золота (+3), а при экстракции золота (+3) диэтиловым эфиром происходит соэкстракция палладия (+2). Проведенные нами исследования позволили рекомендовать: для уменьшения времени проведения подготовки пробы, в первую очередь желательно экстрагировать золото (+3), так как диэтиловый эфир, с помощью которого проводится экстракция золота (+3), выпарить легче, чем разлагать диметилглиоксим азотной кислотой, используемый в экстракции палладия (+2).

Таблица 1

Оценка содержания компонентов без разделения налагающихся пиков

Соотношение компонентов Au : Pd	$C_{Pd^{2+}}$ введено / $C_{Pd^{2+}}$ найдено (мг/л)	$C_{Au^{3+}}$ введено / $C_{Au^{3+}}$ найдено (мг/л)
4 : 1	-	0,20 / 0,29 ± 0,03
2 : 1	-	0,20 / 0,18 ± 0,01
1 : 1	0,20 / 0,088 ± 0,032	0,20 / 0,105 ± 0,013
1 : 2	0,20 / 0,16 ± 0,01	-
1 : 4	0,20 / 0,108 ± 0,032	-

Таблица 2

Содержания компонентов определенные без разделения и с разделением налагающихся пиков

Стандартный образец	Определяемый Элемент	Содержание в СО	Найдено	Найдено, после разделения пиков
ВП-2	Pd	6,6 ± 0,45	2,25 ± 0,05	6,20 ± 1,02
	Au	0,27 ± 0,05	0,11 ± 0,04	0,25 ± 0,05
ХО	Au	10,5 ± 0,05	7,0 ± 0,03	9,40 ± 0,62
	Pd	0,18 ± 0,04	0,14 ± 0,02	0,20 ± 0,05

В таблице 2 представлены данные по исследованию стандартных образцов сульфидных руд (ВП-2, ХО).

По результатам таблицы 2 видно, что также как и в таблице 1, в случае использования в качестве исследуемых объектов стандартных образцов наблюдается занижение результатов анализа.

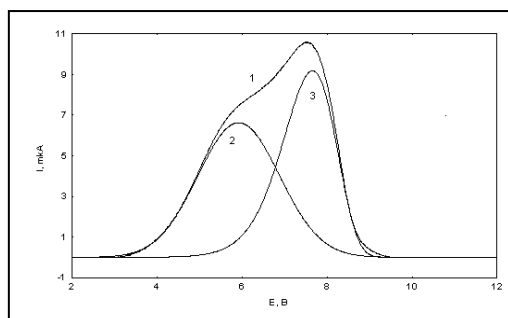


Рис. 2. Проба:
1- вольтамперная кривая до разделения;
2- пик палладия,
3- пик золота полученные после разделения вольтамперной кривой 1

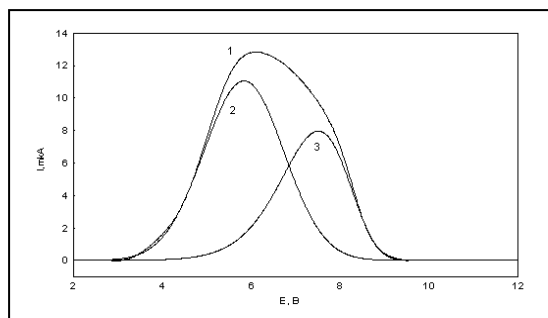


Рис. 3. Проба с добавкой:
1- вольтамперная кривая до разделения;
2- пик палладия,
3- пик золота полученные после разделения вольтамперной кривой 1

Для повышения точности ИВ определения золота и палладия в анализируемых объектах полученные вольтамперограммы обрабатывались с помощью программы по разделению перекрывающихся пиков электровосстановления или электроокисления различных металлов. На рисунке 2 и 3 представлены результаты обработки вольтамперных кривых.

Таблица 3

Определение содержания палладия

Содержание палладия в мг/л			
До разделения	После разделения	Метод добавок	Истинное содержание
0,12±0,04	0,28±0,03	0,29±0,02	0,30

С помощью метода математической обработки экспериментальных пиков были определены количественные содержания золота и палладия в искусственных смесях и стандартных образцах сульфидных руд. Результаты определения с разделением пиков хорошо согласуются с результатами одноэлементного определения (табл.2 и 3). В некоторых случаях анализируемые пробы дают такой вид вольтамперной кривой, что выделить пик одного из элементов невозможно (см. рис.1 кривая 4). Выше указанная программа позволяет с большей достоверностью определять золото(3+) и палладий(2+) совместно присутствующих в анализируемых образцах природного или искусственного происхождения.

Литература

1. Коробейников А.Ф. Комплексные месторождения благородных и редких металлов. – Томск: изд. ТПУ. – 2006. – 327 с.

2. Благородные металлы. Справ. изд./ Под ред. Савицкого Е. М.- М.: Металлургия. –1984. – 592 с.
3. Горчаков Э. В., Карачаков Д. М., Михайлова З. С., Колпакова Н. А., Романенко С. В. Определение золота и палладия при совместном присутствии в природных объектах методом ИВ // Международная научная конференция « Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий » том 2, с. 208-210, 2006.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

Д.А. Даулетбаков, В.А. Сурикова

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

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с истощением мировых запасов нефти особенно остро стоят вопросы углубления ее переработки, повышения выхода нефтепродуктов на тонну перерабатываемой нефти, очистки нефтепродуктов и регенерации некоторых из них с целью повторного использования. Проблема очистки нефтепродуктов от нежелательных примесей решается в основном с помощью адсорбционных методов.

Нефтяные масла находят широкое применение при эксплуатации современной техники. С каждым годом увеличиваются объемы потребления смазочных материалов и, как следствие, объемы отработанных масел. Отработанные нефтепродукты токсичны, имеют невысокую степень биоразлагаемости и являются опасными отходами, которые подлежат обязательному сбору и утилизации, а в отдельных случаях – уничтожению. Однако в настоящее время 26–77 % всех отработанных масел нелегально сбрасывается на почву и в водоемы, 40–48 % – собирается, но из собранных отработанных масел только 14–15 % идет на регенерацию, а остальное используется как топливо или сжигается.

В современном трансформаторном оборудовании масло работает в достаточно жестких условиях: высокая напряженность электрического поля, высокая температура и др. Поэтому, наряду с высокой электрической прочностью, трансформаторные масла должны обладать высокой стабильностью к окислению, газостойкостью в электрической поле, низкими диэлектрическими потерями. В процессе эксплуатации трансформаторные масла подвергаются термохимическому старению, что приводит к снижению их эксплуатационных характеристик, связанному с изменением молекулярного состава масла. При этом срок службы трансформаторных масел должен составлять 10 лет и более. После достижения предельных эксплуатационных характеристик трансформаторное масло в оборудовании должно заменяться новым. Отработанное масло подлежит либо утилизации, либо регенерации. Экономическая целесообразность регенерации масел наиболее резко проявляется в последние годы в связи с существенным увеличением стоимости новых масел и их дефицитом.

В процессе эксплуатации под действием температуры в углеводородных соединениях начинаются процессы термохимической деструкции молекул с образованием активных радикалов. При этом на первом этапе старения происходит окисление радикалов с образованием гидроперекисей, которые в ходе дальнейшего окислительного процесса приводят к образованию устойчивых продуктов окисления – органических кислот, карбонильных соединений, спиртов, фенолов. Дальнейшее старение масла приводит к появлению продуктов конденсации – простых и сложных эфиров, смолистых веществ, что приводит к появлению нерастворимых в масле соединений, которые выпадают в виде шлама.

Анализ процессов старения масла и продуктов, образующихся при старении, позволяет сделать вывод, что для восстановления эксплуатационных свойств масел из них надо удалить низкомолекулярные кислые продукты, высокомолекулярные нерастворимые в масле осадки, воду и газообразные продукты.

Для удаления продуктов окисления масла на работающем оборудовании устанавливаются специальные устройства, обеспечивающие очистку масла от различных продуктов окисления. Наибольшее распространение для очистки масла получили термосифонные фильтры и адсорберы.

Действие сорбента основано на процессах адсорбции, т.е. поглощение вещества (адсорбата) поверхностью сорбента. Молекулы адсорбата испытывают притяжение со стороны поверхности сорбента и оседают на ней, покрывая эту поверхность слоем адсорбируемых молекул. При этом химической реакции не происходит, и адсорбированные молекулы сохраняют свою индивидуальность. Адсорбционные силы имеют ту же природу, что и силы межмолекулярного взаимодействия, и начинают проявляться при приближении молекул адсорбата к поверхности сорбента на расстояние, соизмеримое с размерами молекул. Поэтому наибольшей эффективностью обладают сорбенты, имеющие пористую структуру с размерами пор соизмеримыми с размерами молекул адсорбата. В зависимости от размера пор различают крупнопористые сорбенты, к которым относятся силикагель, крупнопористые стекла, большинство природных сорбентов, и мелкопористые – активированные угли, мелкопористые стекла, цеолиты. Крупнопористые сорбенты адсорбируют тяжелые продукты окисления масел, размер молекул которых больше, чем молекулы углеводородов, составляющих масло. Мелкопористые сорбенты, имеющие размер пор менее 5–6 Å, не пропускают через свои поры углеводородные составляющие масла, имеющие размер 7–8 Å, но быстро поглощают низкомолекулярные продукты окисления масла.

Скорость адсорбции по мере эксплуатации сорбентов уменьшается и после достижения сорбентом равновесия процесс адсорбции прекращается. При этом необходимо либо заменять сорбент, либо регенерировать его. Экономичность адсорбционного процесса в значительной степени зависит от режима регенерации сорбента, требующего больших энергозатрат.

В последние годы наряду с индивидуальными сорбентами, такими как уголь, силикагель, активная окись алюминия, все большее распространение получают смешанные сорбенты. Для обеспечения потребностей страны требуется в первую очередь расширить ассортимент выпускаемых промышленностью абсорбентов с

заданными свойствами. Весьма перспективна дальнейшая разработка методов получения смешанных сорбентов, которые по своей активности в несколько раз превышают активность составляющих их компонентов.

В данной работе объектами исследования являлись отходы производства, в частности, минеральный осадок, образующийся после очистки артезианской воды от железа аэрацией, и золошлаковые отходы, образующиеся после сжигания угля на ТЭЦ. Осадок представляет собой тонкодисперсный порошок красно-коричневого цвета. Предварительными исследованиями было установлено, что осадок представлен аморфной формой оксигидрата железа $\text{FeOON} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с примесью карбонатов (4,0 % мас.), который после прокаливания при температуре 250 °С обладает большой удельной поверхностью и хорошими сорбционными свойствами [1]. В состав золошлаковых отходов входят микросферы – сферические полые частицы, представляющие собой застывшие капли шлакового расплава, содержащие газовые включения. При складировании в золоотвалах микросфера всплывает на поверхность отстойника, откуда ее собирают и сушат. Зола представлена частицами серого цвета с преобладающим размером 0,1–0,2 мм.

Для предотвращения пыления и удобства работы желательно, чтобы сорбент находился в гранулированном виде (таблетки, сфера, черенки и пр.). Поэтому целью данной работы является создание сорбента из отходов производства в виде сферических гранул. Нами был выбран способ окатывания на тарельчатом грануляторе диаметром 50 см. Отработан оптимальный режим гранулирования: угол наклона тарели – 60°; скорость вращения тарели – 30 об/мин; время гранулирования – 30 минут. Соотношение компонентов осадок : зола составляет 1 : 1 (мас.). В качестве связующей жидкости использовали 1 % поливиниловый спирт (ПВС), 1 % метилцеллюлозу (МЦ-100), 1 % карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и жидкое натриевое стекло. Подобран оптимальный расход связующего.

Исследованы физико-химические и физико-механические свойства исходных материалов и полученных гранул сорбента: смачиваемость порошков, фракционный состав, прочность на раздавливание в статических условиях, объем пор и сорбционная емкость.

Эксперимент был поделен на три этапа. В первом случае, осадок и золу брали в исходном виде, гранулировали и исследовали физико-механические свойства гранул. Во втором случае, золу и осадок предварительно прокаливали при температуре 250 °С в течение 3 часов, затем гранулировали и определяли физико-механические свойства. И в третьем случае, гранулировали исходный порошкообразный осадок и золу, а затем полученные гранулы прокаливали при 250 °С и исследовали на прочность.

Прокаливание порошкообразной золы и осадка показало, что потери при прокаливании наблюдались только для осадка и составили 19,0–22,5 %. Это объясняется тем, что в состав осадка входили примеси органического происхождения, в частности визуально наблюдались примеси травы, листьев и пр. Потери при прокаливании золы составили ноль процентов.

Исследования физико-механических свойств гранул, полученных методом окатывания, показало, что прочностные характеристики сорбента невелики. Так, прочность на раздавливание в статических условиях гранул, полученных из исходных порошков, составляет порядка 0,05–0,06 МПа. После предварительной прокалки золы и осадка прочность гранул сорбента возросла незначительно. Применение различных связующих жидкостей по увеличению прочностных характеристик желаемых результатов не принесло.

Поэтому был выбран другой способ получения гранул сорбента, а именно, гранулирование в жидкой среде (метод ГЖС). Сущность метода ГЖС заключается в том, что твердые частицы золы и осадка помещаются в аполярную среду, и затем добавляется полярная связующая жидкость. На трехфазную систему накладываются гидродинамические воздействия, и через 10–15 секунд образуются гранулы, которые отделяются от аполярной среды и сушатся.

Для выбора дисперсионной среды при гранулировании методом ГЖС необходимо было определить полярность поверхности осадка и золы. Поэтому первым этапом исследований являлось изучение поверхностных свойств компонентов. Поверхностные свойства оценивали по удельным седиментационным объемам компонентов в жидкостях различной полярности. Для этого в две мерные пробирки емкостью 10 см³ помещалась навеска исследуемого порошка в количестве 1 г, затем в одну из пробирок наливалась вода, в другую – октан. Содержимое пробирок тщательно перемешивалось, после чего их оставляли в покое при комнатной температуре. По истечении суток определяли удельный седиментационный объем. Величина объема, занимаемого одной и той же навеской в жидкостях разной полярности, позволяет оценить их смачиваемость, исходя из коэффициента смачивания – $K = V_{\text{п}}/V_{\text{ап}}$, где $V_{\text{п}}$ – удельный седиментационный объем в воде, см³/г; $V_{\text{ап}}$ – удельный седиментационный объем в октане, см³/г. При значениях $K > 1$ – поверхность исследуемого материала гидрофобная, при $K < 1$ – поверхность гидрофильная. Чем больше значение K отличается от единицы, тем соответственно более гидрофобным или гидрофильным является исследуемый материал.

Как показали эксперименты, коэффициент смачивания осадка составляет 0,89, золы – 0,95. Это говорит о том, что поверхность исследуемых материалов обладает полярными свойствами, поэтому гранулирование необходимо проводить в аполярной среде, в качестве которой и был выбран октан, в качестве связующей жидкости – жидкое стекло. Был подобран оптимальный режим гранулирования: количество аполярной среды, соотношение твердой фазы и связующей жидкости, загрузка порошкообразных компонентов, интенсивность и время перемешивания. Полученные гранулы исследовали на прочность. Результаты исследования показали, что прочность гранул, полученных из исходных порошков осадка и золы, увеличилась до 0,5–0,6 МПа, а прочность гранул, полученных из предварительно прокаленных осадка и золы, возросла до 0,9–1,1 МПа. Суммарный объем пор гранул также возрос с 0,013 см³/г до 0,022 см³/г. Это объясняется тем, что термическая обработка влияет на состояние поверхности, увеличивая удельную поверхность порошков, и, следовательно, адсорбционную активность гранул.

Литература

1. Каменчук Я. А. Отработанные нефтяные масла и их регенерация: Автореферат. Дис. канд. хим. наук. – Томск, 2007. – 23 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГАРДИСТОНИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО ВОЛЛАСТОНИТА****Е.О. Клименко****Научный руководитель доцент М.Б. Седельникова
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

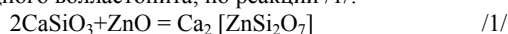
Волластонит - природный силикат кальция с химической формулой CaSiO_3 . Это исключительно интересный материал, благодаря комплексу ценных, иногда уникальных свойств. Волластонит образует таблитчатые, игольчатые кристаллы. Игольчатая форма зерна волластонита определяет основное направление его использования в качестве микроармирующего заполнителя. Волластонит обладает низкой теплопроводностью, что позволяет использовать его при получении теплоизоляционной керамики. Еще одной особенностью волластонита является то, что в процессе получения изделия из него не претерпевают объемных изменений [1].

Волластонит добавляют в состав масс при изготовлении облицовочных плиток. Введение в керамическую массу на основе используемой глины до 20 % волластонита позволяет снизить усадку в 2 раза, а также уменьшить деформацию плиток и повысить их механическую прочность. Применение волластонита способствует уменьшению водопоглощения, обеспечивает высокую термостойкость и постоянство объема изделий. Использование его для получения глазурей обеспечивает их химическую стойкость, термостойкость, устойчивость к образованию трещин, отслаиванию и появлению других дефектов, а также повышению блеска.

Наиболее крупным зарубежным поставщиком природного волластонита являются США. В нашей стране известен ряд волластонитовых месторождений в Сибири, на Урале, в Карелии.

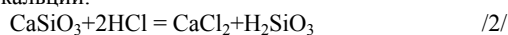
Природный волластонит можно использовать для синтеза керамических пигментов с различными кристаллическими структурами: волластонитовой, диопсидовой, анортитовой. При введении в структуру волластонита ионов-хромофоров можно получить волластонитовые керамические пигменты, а при дополнительной подшишковке волластонита оксидами MgO , Al_2O_3 получают производные кристаллические структуры – диопсида и анортита [2].

В представленной работе целью исследований было получение гардистонитовых керамических пигментов с использованием природного волластонита, по реакции /1/:



Природные кристаллические структуры имеют ограниченную способность к изоморфным замещениям, что снижает количество красящих ионов, внедряющихся в структуру минерала. При превышении определённой концентрации красящие ионы выделяются в виде свободных оксидов, которые ухудшают цвет пигментов и не всегда устойчивы к растворяющему действию глазурей при высоких температурах.

При переходе к производным кристаллическим структурам (волластонит → диопсид, волластонит → анортит, волластонит → гардистонит) может участвовать большее количество ионов – хромофоров, соответственно улучшаются и цветовые качества пигментов. Также можно повысить число красящих ионов, встраиваемых в структуру пигмента, если проводить синтез с применением стадии гелеобразования. При небольших добавках соляной кислоты структура волластонита переходит в гелеобразное состояние, так как образуется кремнегель и хлористый кальций:



В этот момент можно добиться высокой степени гомогенизации и усреднения компонентов смеси. В процессе обжига происходит восстановление кристаллической структуры волластонита (уже при температуре 1050°C), синтез гардистонитовой структуры, внедрение красящих ионов.

Для получения гардистонитовых керамических пигментов в качестве сырья для приготовления шихты использовали волластонит Синюхинского месторождения. Природный волластонит подвергали тонкому измельчению до остатка на сите №0063 не более 2%. Для получения стехиометрического состава гардистонита смешивали природный волластонит в количестве 74 мас. % и оксид цинка 26 мас. %. Пигменты получали путем введения солей хромофоров в смесь волластонита и оксида цинка. В качестве хромофоров использовали соединения кобальта, хрома, железа, никеля. Концентрация каждого хромофора в пересчете на оксид изменялась от 3 до 20 мас. %. В смесь волластонита, оксида цинка и хромофоров добавляли соляную кислоту при интенсивном перемешивании для обеспечения процесса гелеобразования. Высушенные смеси подвергали обжигу при температурах $1000-1100^\circ\text{C}$.

В результате получили пигменты насыщенных и ярких цветов. Наиболее яркие оттенки пигментов получены при оптимальной температуре обжига – 1100°C . Пигменты опробовали в качестве подглазурных красок для декорирования майоликовых изделий, которые обжигали при температуре 1050°C . Опробование показало, что пигменты разработанных составов пригодны для подглазурной росписи, так как они устойчивы к растворяющему действию глазури и не изменяют своих оттенков.

В ходе эксперимента керамические пигменты исследовали с помощью рентгенофазового анализа. В результате установили, что при оптимальной температуре обжига 1100°C в пигментах образуется кристаллическая структура гардистонита, о чем свидетельствуют характерные дифракционные пики ($d = 0.308, 0.288, 0.248$ нм), а также присутствуют пики, характерные для волластонита ($d = 0.386, 0.354, 0.333$ нм).

Проведенные исследования показали, что использование гель-метода при получении гардистонитовых керамических пигментов оправдано, так как позволяет улучшить их цветовые свойства без дополнительного

введения хромофора. Разработанные составы пигментов можно рекомендовать для промышленного использования – получения надглазурных и подглазурных красок, окрашивания керамических масс и глазурей.

Литература

1. Демиденко Н.И., Тельнова Г.Б. Микроструктура и свойства материала на основе природного волластонита // Стекло и керамика.-2004.- №6.- С.13-15
2. Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Получение керамических пигментов со структурами диопсида и анортита с использованием геля метода // Стекло и керамика.-2006.- №8.- С.26-28

ОКРАШЕННЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛЕВОШПАТОВОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О.О. Колесникова, А.И. Мезенцева

Научный руководитель профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в стоматологической практике при зубопротезировании широко распространено применение металлокерамики. Этот материал сочетает в себе технологичность металла с биологической безопасностью и эстетикой керамического покрытия. При окончательной доработке зубных протезов одним из немаловажных показателей успешно выполненной работы является эстетическое соответствие готового зубного протеза.

Эстетический результат протезирования передних зубов зависит в основном от точности критериев, влияющих на "основные факторы" - форму и цвет. В то время как форму легко определить и воспроизвести в мельчайших деталях, изучая другие характеристики зуба (размер, контур, макро- и микрорельеф поверхности), цвет определить сложнее, так как его оттенок, насыщенность и яркость часто неуловимы. Поэтому при зубопротезировании необходимо получить протез с учетом особенностей цвета и формы зубов пациента.

Целью исследования является разработка окрашенного стеклокерамического материала на основе полевошпатового сырья с применением соединений редкоземельных элементов, не оказывающего побочных воздействий на организм.

Для реализации данной проблемы необходимо решить следующие задачи:

- синтезировать стеклокристаллический материал на основе калиевого полевого шпата;
- подобрать безвредные для организма и устойчивые к агрессивной среде пигменты, придающие изделию необходимый внешний вид и подходящие по стандартной шкале цветности;

Лейцитовая керамика на основе полевого шпата широко используется в стоматологической технике. Полевые шпаты – главные породообразующие минералы большинства изверженных горных пород, а также многих метаморфических пород (гнейсов и др.). Тип и состав полевого шпата в значительной мере определяют название породы. Полевые шпаты слагают большую часть объема пегматитов и могут встречаться в гидротермальных жильных месторождениях. Они подвержены выветриванию (химическому воздействию атмосферных агентов и просачивающихся грунтовых вод), приводящему к разложению полевого шпата с образованием разных глинистых минералов. Щелочные полевые шпаты, особенно калиевые, в меньшей степени альбит, широко используются в промышленности [1-2].

Калиевый полевой шпат – необходимый ингредиент тонкой керамики и электрокерамики, так как входит в состав фарфоровой шихты, широко потребляется стекольно-керамической промышленностью, в производстве фарфоровых изделий (включая сами изделия и глазури), а также эмалей.

Ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) является алюмосиликатом калия и не содержит в своем составе вредных веществ. Продуктом разложения калиевого полевого шпата при температуре 1170 °С является лейцит ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), который и составляет стекловидную матрицу в стоматологическом материале, также особенностью ортоклаза является высокая вязкость расплава, что обеспечивает формоустойчивость, необходимую при зубном протезировании. Кроме того, лейцитовое стекло хорошо окрашивается.

Керамические массы, применяемые для изготовления зубных протезов, обычно имеют белый цвет, и для их тонирования необходимо применять специальные пигменты. Основная сложность – это синтез пигментов, не изменяющих цвет при высокой температуре, мало растворяющихся в расплаве [3].

Главное требование для используемых в стоматологии керамических пигментов - их химическая устойчивость, нетоксичность и постоянство цвета. При введении различных пигментов в керамические массы, необходимо учитывать влияние добавок этих пигментов на термический коэффициент линейного расширения керамических масс - во избежание преждевременного разрушения готовых изделий.

Цвет естественного зуба определяется взаимодействием эмали и дентина со светом в процессе рефракции и отражения световой волны. Естественные зубы определенную часть падающего светового потока пропускают. Свет может проходить сквозь материал прямолинейно или рассеяно вследствие дифракции, отражения или преломления на границах неомогенных участков, каковыми могут являться кристаллики апатита, лейцита, шпинели или корунда, располагающиеся в стеклообразной матрице стеклокерамических зубных протезов. В первом случае говорят о равномерном или правильном продвижении света. Второй случай касается неправильного или рассеянного продвижения света.

Цвет зуба описывается "основным оттенком", который определяется средним значением насыщенностей цвета, распределенных по всей поверхности зуба. Различные насыщенности "основного оттенка" присутствуют в определенных участках зуба - пришеечной, средней и рецезовой областях. Эти участки

составляют "карту цветности" зуба (на которой необходимо определить и разместить различные цветовые выражения "основного оттенка", в зависимости от их интенсивности).

Для удобства воспроизводства цвета ведущие стоматологические фирмы разработали ряд цветовых шкал, одна из которых - шкала Хромаскоп.

Силикатное стекло окрашивается при добавлении небольшого количества избранных оксидов металлов.

Как показали исследования, применение оксидов железа и марганца в качестве хромофоров дает интенсивную окраску материалу, однако перемена режимов обжига приводит к изменению окраски, что связано с образованием бесцветных комплексов. Также широко распространено применение РЗЭ, которые являются более устойчивыми, в качестве хромофоров для тонирования стоматологического фарфора.

Так, введение Nd_2O_3 в качестве хромофора в пигмент придает последнему нежную сиреневую окраску.

Оксид церия в качестве хромофора обеспечивает окраску пигмента в светло-коричневый цвет. Тон окраски такого пигмента зависит от степени окисления церия: Ce^{3+} придает оливковый оттенок, Ce^{4+} — более темный тон.

Сочетанием нескольких РЗЭ можно получить пигменты темно-коричневого, желтого, соломенного и нежных пастельных тонов, соответствующих цвету натурального зуба.

В данной работе использовался калиевый полевой шпат Красноярского месторождения в качестве основного сырья (в количестве 78 %) для стеклокерамического стоматологического материала.

Исследовалось два способа введения окрашивающих оксидов в керамические массы: в сырую шихту и готовую фритту, условно названные: сырой и готовый вид сырья соответственно. В первом случае при варке в составе происходит различные реакции с непосредственным участием оксидов-хромофоров. Во втором - смесь компонентов, отдельно спекается в корундовых тиглях, затем в остывшую массу добавляют красящие оксиды.

Смесь оксидов церия и неодима вводилась в шихту в количестве 5% и 10%. Смеси компонентов, состав которых представлен в таблице, спекались в печи при температуре 1250°C с выдержкой 15 мин при конечной температуре, после чего гранулировались в холодной воде.

Далее полученные массы измельчались до состояния пудры, прессовались таблетки и образцы обжигались в стоматологической печи в вакууме при температуре 900 ° С в условиях, близких при нанесении стоматологического материала при зубопротезировании.

Таблица

Химический состав исследуемых образцов, мас. %

№ образца	Вид основного сырья	КПШ	B_2O_3	BaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	ZnO	$CeO_2 + Nd_2O_3$	Т варки, °С
			H_3BO_3	$BaCO_3$	NaF	K_2CO_3	LiF			
1	Сырой	79	4	4	3	3	6	1	5	1250
2	Готовый	79	4	4	3	3	6	1	5	1250
3	Сырой	79	4	4	3	3	6	1	10	1250
4	Готовый	79	4	4	3	3	6	1	10	1250

*- Ce+ Nd вводится сверх 100%

Сочетание оксидов церия и неодима придает материалу бежевую окраску, соответствующую цвету А4 по шкале Хромаскоп.

Сканированные изображения образцов исследовались на компьютере с помощью программы Adobe Photoshop, строились гистограммы распределения цветов.

При анализе образцов установлено, что при содержании в образцах смеси оксидов церия и неодима в количестве 10%, цвет наиболее насыщенный и более темный. Причем, если вид основного сырья - готовый, то цвет более светлый и менее насыщенный.

Таким образом, при введении оксида церия в исходную шихту сохраняется его высшая валентность (+4), что вызывает усиление окраски материала.

При совместном введении оксида церия с оксидом неодима тон окраски более чистый и приближен к стандартной шкале цветности (оттенок А4).

Литература

- Кулинич Е.А., Хабас Т.А., Верещагин В.И. Влияние нуклеаторов на качество поверхности стеклокристаллических покрытий зубных протезов// Стекло и керамика, 2005 №10. С. 29-31
- Луцкая И.К. Эстетическая стоматология: Справ. пособие. - Мн.: Беларуская наука, 2000.-248с.
- Лоренцо Ванини. Свет и цвет при композитных реставрациях фронтальных зубов. Адрес доступа: <http://www.dentalsite.ru>
- Майстренко А.А., Толчек Л.Г. Принципы определения цвета //Зубной техник.-2001.-№1.-С.44-46.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ**М.И. Кравченко**Научный руководитель доцент О.В. Казьмина
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Силикаты щелочных металлов находят широкое применение в различных отраслях промышленности, например, строительной, химической, металлургической, машиностроительной, нефтеперерабатывающей и других. Чаще всего силикаты производят и применяют в виде жидкого стекла, представляющего собой водный раствор силикатов натрия или калия. Использование жидкого стекла требует определенных условий хранения, вследствие его высокой химической активности и различных свойств в зависимости от области применения. Поэтому во многих технологических процессах силикаты щелочных металлов удобнее использовать не в виде раствора, а в виде твердых порошкообразных или гранулированных концентратов, способных растворяться в воде достаточно быстро при обычных условиях. Порошки силикатов более экономичны при транспортировке и в отличие от жидких стекол могут эксплуатироваться в широких температурных пределах [1].

Известно, что наибольшей растворимостью обладают гидратированные порошки щелочных силикатов, что объясняется ослаблением электростатических связей между катионами щелочных металлов и кремнекислородным каркасом этих силикатов, а также увеличением рыхлости их структуры, в процессе гидратации.

В работе исследована возможность получения силикатов щелочных металлов путем низкотемпературного синтеза, исключая процесс варки стекла, с последующей паровой гидратацией полученного порошка.

Наибольший практический интерес представляют натриевые и калиевые стекла, поэтому для исследования выбраны соответствующие составы систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Для синтеза силикатов использовали кальцинированную соду, поташ и различные виды кремнеземсодержащих материалов. В качестве последних опробованы аморфные и кристаллические формы кремнезема, а именно силикагель в прокаленном и не прокаленном состоянии, кварцевый песок в активированном и не активированном состоянии.

Из литературных данных известно, что реакции силикатообразования с избытком SiO_2 оказываются термодинамически возможными при более низких температурах, в то время как реакции с избытком щелочного компонента идут при повышенных температурах [2]. В частности, если реакция дисиликата натрия начинается при температуре 400-500 °С, то реакция ортосиликата при температуре 900-1000 °С. Максимальное значение силикатного модуля гидратированных щелочно-силикатных стекол, при котором достигается практически полное их растворение в горячей воде при нормальном давлении, соответствует для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ $M \leq 3,5$; для $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ $M = 4,5 \div 5$. На практике наиболее широкое применение находят трехмодульные силикатные стекла. Учитывая, что эвтектические составы не кристаллизуются и легче растворяются в воде, в силу мелкодисперсной структуры, для синтеза силикатов, с помощью диаграмм состояния систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ выбраны следующие составы (масс. %): SiO_2 -73, Na_2O (K_2O) -27 (составы, соответствуют модулю 2,8 (4,2)).

Силикатообразование относится к твердофазным реакциям, идущим с участием газа ($T_1+T_2 \rightarrow T_3+G \uparrow$), поэтому термогравиметрический анализ, позволяет с достаточной степенью точности определить температуру окончания данных реакций. Результаты термогравиметрического анализа показали, что максимальные потери массы приходятся на смесь механоактивированного песка и поташа, реакции силикатообразования заканчиваются при 840 °С, что соответствует температурам появления эвтектических расплавов. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при термообработке смесей исследуемых составов при данной температуре с различной выдержкой (10, 20, 30 мин) синтезируется кристаллическая фаза в виде дисиликата натрия, при наличии непрореагировавшего оксида кремния, карбоната калия. На дифрактограмме также присутствует незначительное количество стекловидной фазы, в виде аморфного гало. С целью получения хорошо растворимых порошков щелочных силикатов синтез необходимо проводить с полным переводом кристаллических силикатов в стеклообразное состояние, поэтому температура обработки была повышена до 900, 950 и 1000 °С. Результаты РФА показали, что с увеличением температуры, при одинаковой временной выдержке, количество стекловидной фазы возрастает. Оптимальной выбрана температура 950 °С, при которой на дифрактограмме присутствует один пик относительно небольшой интенсивности, соответствующий дисиликату натрия, количество стекловидной фазы составляет около 90 %.

Полученные силикаты измельчали до фракции размером 0,5 мм и путем паровой гидратации осуществляли синтез гидратированных порошков. Оптимальными были выбраны следующие условия гидратации: продолжительность 30 мин., температура 80 °С.

Дальнейшие исследования направлены на изучение растворимости полученных силикатов и определение основных свойств жидкого стекла, которые сравнивали с промышленными образцами гидратированных порошков щелочных силикатов марки «Моносил».

Литература

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. С-Пб.: Стройиздат. - 1996.-216 с.
2. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. Минск: Высшая школа. – 1984. – 256 с.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**В. А. Кутугин, К.П. Фоменкова**Научный руководитель профессор В.А. Лотов
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Отечественный рынок теплоизоляционных материалов испытывает острый дефицит легких теплоизоляционных материалов с жесткой ячеистой структурой и высокими эксплуатационными показателями. Огромное разнообразие волокнистых теплоизоляционных материалов не удовлетворяет всех потребностей строительной и теплоэнергетической отраслей. Легкие органические пенопласты, несмотря на очевидные недостатки, связанные с горючестью и биологической нестойкостью, заняли значительный сегмент на рынке теплоизоляции. Такая ситуация связана с тем что неорганические теплоизоляционные материалы представлены пеностеклом с плотностью 120-160 кг/м³, которое в силу дефицитности и высокой энергоемкости процесса весьма дорого и различными пено-, газобетонами с плотностью от 400 кг/м³, не являющихся эффективными утеплителями. Таким образом, на рынке отсутствуют в достаточном количестве эффективные неорганические теплоизоляционные материалы с жесткой ячеистой структурой и плотностью в диапазоне от 150-350 кг/м³ [1]. Достаточно давно известна возможность получения теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла, которые можно условно назвать пеносиликатами. Пеносиликатные материалы, характеризуются мелкопористой структурой (0,1-3 мм), которая формируется при удалении воды из структуры жидкого стекла в результате нагревания. Как правило, материал имеет интегральную структуру: равномерную пористость внутри изделия и более плотную и прочную корочку на поверхности. Пеносиликатные изделия могут применяться для тепловой изоляции жилых и промышленных зданий, любых трубопроводов, холодильных установок. Таким образом, потенциальная сфера применения этих материалов весьма широка: строительство жилья, теплоэнергетика, теплосбережение, холодильная техника. К сожалению эти материалы, в свое время, не нашли развития по ряду причин, основных из которых – ограниченная водостойкость получаемого изделия и дефицитность жидкого стекла [2, 3].

Проблема дефицитности щелочных силикатов сейчас решена: предприятия производящие силикат глыбу готовы поставлять ее в необходимом количестве по приемлемым ценам. Кроме того, использование природного сырья или техногенных отходов, содержащего аморфный кремнезем в сочетании с наличием щелочесодержащих отходов позволяет получать жидкостекляные композиции методом прямого синтеза, что значительно уменьшает себестоимость готового продукта.

Проблема ограниченной водостойкости решается двумя путями – гидроизоляцией материала в строительной системе и применением целевых добавок для повышения водостойкости.

Отсюда вытекает необходимость исследования влияния неорганических добавок на поризационную способность жидкостекляных композиций и разработки технологии производства пеносиликатных материалов, что и является целью данной работы.

В ходе наших исследований, пришли к выводу, что добавки по действию, оказываемому на жидкое стекло и получаемый материал можно разделить на несколько групп:

- инертные по отношению к жидкому стеклу, выполняющие роль наполнителя и каркаса в готовом изделии;
- гелеобразующие, провоцирующие реакцию гелеобразования жидкого стекла, разрушая, таким образом, его полимерную структуру;
- поверхностно-активные вещества, влияющие на поверхностное натяжение дисперсной среды и макроструктуру изделия.
- термореактивные добавки, которые взаимодействуют с жидким стеклом или разлагаются, выделяя газообразные продукты, при нагревании в указанном интервале температур.

Влияние каркасных наполнителей достаточно прогнозируемо, и вводимое количество зависит от природы вещества и дисперсности. Пока наполнитель корректно входит в состав ЖСК, не разрушая коллоидной структуры самого жидкого стекла, он будет оказывать упорядочивающее действие на макроструктуру материала и повышать физико-механические показатели изделия. Когда объемное содержание наполнителя превысит предельное для данного вещества значение, жидкое стекло деградирует, что негативно сказывается на вспучивающейся способности ЖСК и прочностных свойствах получаемого материала. Примером таких наполнителей могут служить тонкодисперсные кремнеземсодержащие, алюмосиликатные, карбонатные материалы.

Гелеобразующие вещества вводятся многими исследователями в состав ЖСК с целью увеличения начальной влажности вспучиваемого материала и повышения технологичности процесса – полученный гель проще гранулировать и укладывать в формы. Нашими исследованиями установлено, что при разрушении полимерной структуры жидкого стекла его поризационная способность значительно уменьшается, соответственно увеличивается плотность изделий, и падают их теплоизоляционные характеристики. Таким образом, введение добавок, разрушающих исходную структуру жидкого стекла, нецелесообразно.

Влияние ПАВ на процесс поризации еще не достаточно изучено и представляет широкое поле для исследований.

Термореактивные добавки – это еще одна группа, требующая более полного изучения. Нужно сказать, что многие вещества, используемые в качестве добавок в ЖСК, оказывают комплексное влияние и занимают промежуточное положение в данной классификации.

В технологии пеносиликата существует несколько основных стадий: приготовление исходной жидкостекляной композиции; сушка полученной дисперсной системы до необходимой влажности; термическое вспучивание в замкнутых формах при температурах 350-450 °С.

Жидкостекольные композиции, применяемые для изготовления поризованных материалов, получают при смешивании жидкого натриевого стекла с силикатным модулем 3 и целевых добавками. В качестве жидкостекольных композиций с успехом можно использовать, смеси образующиеся при прямом растворении в щелочи материалов содержащих аморфный кремнезем природного или техногенного происхождения.

Для пеносиликатных материалов перспективной является технология, включающая жидкостную грануляцию исходной ЖСК в растворах хлоридов двухвалентных и трехвалентных металлов (CaCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3). В результате такой грануляции образуется жидкостекольный бисер с размерами 2-5 мм. Поверхность гранулы представляет собой достаточно прочный слой из гидросиликатов кальция и кремнегеля, тогда как внутри гранулы содержится исходная жидкостекольная композиция. После сушки до необходимой влажности жидкостекольный бисер подвергается термической поризации в формах с замкнутым объемом при температуре 350–400 °С, либо может неограниченно храниться в упакованном виде. При использовании такой технологии получается материал, обладающий высокопористой жесткой структурой и имеющий заданные размеры и геометрическую форму, достигается равномерная пористость по всему объему изделия, кроме того, значительно упрощается технологическая схема процесса [4, 5].

Нами исследовано влияние многих природных минеральных наполнителей и добавок на поризационную способность жидкостекольных композиций. В итоге разработана технология, позволяющая получать конкурентоспособные теплоизоляционные материалы на основе жидкостекольных композиций, которые обладают низкой плотностью (150-350 кг/м³) соответственно и теплопроводностью, необходимой водостойкостью, являются негорючими и экологически безопасными, с температурой эксплуатации от -60 до +450°С.

В результате теоретических и практических исследований нами сделан вывод о том, что при формировании жидкостекольной композиции необходимо вводит такие добавки, которые не разрушают исходную структуру жидкого стекла, а при термической поризации оказывают положительное влияние на поризационную способность смеси и водостойкость получаемого материала. В итоге становится реальным получение изделий с хорошими эксплуатационными характеристиками [6].

Литература

1. Волокитин Г.Г., Лысак И.А., Ростовский Б.Н. Экономическое обоснование реализации инвестиционного проекта по организации производства теплоизоляционного материала при использовании не традиционной технологии. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады VI Всероссийской научно-практической конференции 31 мая – 2 июня 2006 г. (г. Белокуриха). – М.:ФГУП «ЦНИИХМ», 2006. – 276 с
2. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. – М.: Высшая школа, 1989г. – 384с
3. Патент RU № 2173674 Состав и способ получения вспученного силикатного материала. //Лотов В.А., Верещагин В.И., Стальмаков. Ю.А. //2001
4. Патент RU № 2268248 Вспененный материал и способ его изготовления. //Лотов В.А., Рудик К.А.//2006
5. Кутугин В.А. Теплоизоляционные материалы на основе диатомита. // Современная техника и технологии: XII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых. Томск 2006г., стр. 424-425.
6. Лотов В.А., Кутугин В.А. Применение жидкостекольных композиций в технологии теплоизоляционных материалов. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады VI Всероссийской научно-практической конференции, Бийск 2006 г.

БЕЗОБЖИГОВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ СВЯЗКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО ДИОПСИДА

Н.В. Могилевская¹, Т. М. Подузова²

Научный руководитель профессор В.И. Верещагин

¹Красноярский государственный торгово-экономический институт, г. Красноярск, Россия

²Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время ведутся работы по разработке технологии безобжиговых строительных материалов на основе суспензии измельченного кварцевого песка. Расширение областей применения высококонцентрированных суспензий на основе кремнезема находит все более широкое применение в производстве керамики и огнеупоров.

В данной работе исследовалась возможность получения безобжиговой строительной керамики на основе композиции природного диопсида и активированного мокрым способом микрокремнезема. В качестве исходного сырья использовались микрокремнезем Братского алюминиевого завода и диопсидовый концентрат Буртугуйского месторождения, Южного Прибайкалья. Химический состав исходного материала представлен в таблице 1.

Время измельчения в шаровой мельнице микрокремнезема 140 часов. В процессе измельчения происходит образование кремнегеля по схеме $\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Твердение активированных кремнеземистых масс обусловлено способностью кремнийсодержащих связей к полимеризации. Полимеризация связана с образованием силоксановых связей: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и последующим удалением воды.

Прочность продуктов твердения активированного кремнезема составляет 10-11МПа. После твердения суспензии, был проведен термический анализ экспериментальных образцов и получены кривые термогравиметрического и дифференциально-термического анализов продуктов твердения. По данным кривых видно, что удаление воды из продукта происходит в три этапа:

– 100 °С механически связанная вода;

- абсорбционная вода 250-300 °С;
- химически связанная вода 500±5 °С.

Таблица 1

Химический состав исходного сырья

Наименование	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Δm _{пр}
Микрокремнезем Братского алюминиевого завода	93,40	0,18	0,22	0,72	-	0,90	-	-	0,71	4,12
Диопсидовый концентрат Бурутайского месторождения	57,11	0,65	23,57	2,23	0,15	14,27	0,31	0,05	0,21	-

Прочность продуктов твердения обеспечивается при образовании продукта с химически связанной водой.

Далее были получены материалы на основе дисперсного диопсидового концентрата и с использованием кремнеземистой связки, полученной активированием микрокремнезема мокрым способом. В таблице 2 представлены свойства образцов после твердения композиций с различным содержанием кремнеземистой связки.

Таблица 2

Свойства образцов после твердения композиций на основе кремнеземистой связки

Состав композиции	Время измельчения, часы	Воздушная усадка, %	Прочность, МПа	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %
микрокремнезем	140	10	6,75	1,98	-
Микрокремнезем 35% Диопсид 65%		2	9,6	3,24	8,8
Микрокремнезема Диопсида, 50%		2	12,08	2,01	8,0

Таким образом, с использованием кремнеземистой связки полученной активированием микрокремнезема, можно получать безобжиговые керамические изделия на основе высококонцентрированных кремнеземистых суспензий, в том числе облицовочной плиты, так как усадка после сушке при 100 °С не превышает 2 %, а прочность составляет 10-12 МПа, при водопоглощении менее 8 %.

ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

А.В. Мухортова, Н.Б. Барсагаева

Научный руководитель доцент О.В. Казьмина

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время, несмотря на большое разнообразие теплоизоляционных материалов на рынке, российская строительная промышленность испытывает значительную потребность в этих изделиях. Одним из универсальных видов высокоэффективных тепло- и звукоизоляционных материалов является пеностекло, обладающее такими преимуществами, как влагонепроницаемость, огне- и биостойкость, достаточно высокая механическая прочность [1]. Традиционная технология получения пеностекла порошковым методом относится к достаточно сложным и энергоемким производствам и предполагает использование вторичного стеклобоя или процесс варки специального стекла. Из-за отсутствия стеклобоя и высоких энергозатрат на стекловарение актуальными остаются вопросы получения материалов аналогичных по свойствам пеностеклу, производство которых менее энергоемкое [2].

В данной работе исследована возможность получения стеклогранулята, заменяющего стеклобой, на основе распространенного кремнеземсодержащего сырья путем низкотемпературного синтеза, исключающего процесс варки стекла. Рассмотрены природные материалы, такие как маршаллит, диатомит, опока, трепел, химический состав которых приведен в табл. 1. Данное сырье является тонкодисперсным, с размером частиц менее 0,15 мм, что может послужить предпосылкой интенсификации процессов силикато- и стеклообразования, удельная поверхность маршаллита, диатомита, опоки и трепела составляет 5950, 2300, 2554, 3230 см²/г соответственно.

Для изготовления стеклогранулята использовали кремнеземсодержащий материал, смешанный в определенном соотношении с технологическими добавками, регулирующими необходимые параметры по температуре и вязкости в процессе получения стеклофазы с заданными свойствами. Полученную смесь компактировали с целью достижения тесного контакта тугоплавких и легкоплавких компонентов шихты и подвергали термообработке. Компактированная шихта обладает повышенной химической активностью на стадии силикато- и стеклообразования, что позволило получить стеклогранулят при температурах ниже 1000 °С. По

данным рентгенофазового анализа фазовый состав стеклогранулята представлен стекловидной фазой и незначительным количеством остаточного кремнезема.

Таблица 1

Химический состав кремнеземсодержащих материалов

Кремнеземсодержащий материал	Химический состав, масс. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Δm _{нр}
Маршаллит	95,70	2,10	0,27	1,00	0,40	0,53
Диатомит	86,44	5,30	1,60	0,74	0,53	4,80
Опока	83,00	5,25	2,72	2,05	1,47	5,90
Трепел	76,60	16,32	1,59	1,40	0,40	2,76

Таблица 2

Свойства пеностеклокристаллических материалов

Кремнеземсодержащий материал	Свойства пеностеклокристаллического материала		
	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, масс. %	Прочность, МПа
Маршаллит	500	1,4	0,9
Диатомит	450	1,5	0,5
Опока	250	1,5	0,48
Трепел	360	1,8	0,3

В результате помола полученного стеклогранулята с газообразователем, формования изделий и вспенивания при температуре 850 °С получены пеностеклокристаллические материалы. В зависимости от степени измельчения стеклогранулята и вида применяемого газообразователя плотность изделий может меняться от 200 до 500 кг/м³. Образцы с более равномерной структурой получены с использованием в качестве газообразователя сажи, некоторые характеристики образцов пеностеклокристаллических материалов приведены в табл. 2.

Таким образом, использование распространенного тонкодисперсного кремнеземсодержащего сырья, а именно таких пород как маршаллит, диатомит, опока, трепел, позволяет расширить сырьевую базу для получения пеностеклокристаллических материалов и снизить энергетические затраты на их производство, за счет исключения процесса варки стекла.

Литература

1. Демидович Д.К. Производство и применение пеностекла. – М: Промстройиздат, 1953. – 80 с.
2. Казанцева Л.К., Верещагин В.И., Овчаренко Г.И. Вспененные стеклокристаллические теплоизоляционные материалы из природного сырья // Строительные материалы. – 2001.- № 4. – С. 33-34.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ МЕДИЦИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д.А. Никитина

Научный руководитель профессор В.И. Верещагин
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Для восстановительной костной хирургии и ортопедии в настоящее время используются разнообразные синтетические материалы, которые применяют для частичной или полной замены кости. К имплантатам предъявляются достаточно жесткие требования, основные из которых – биосовместимость, нетоксичность и способность выдерживать нагрузки, характерные для конкретного участка кости. К таким материалам прежде всего относится гидроксиапатит (ГА) – Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, соответствующий по составу естественной костной ткани и обладающий в связи с этим свойством резорбируемости (способности имплантата прорасти костными клетками). Гидроксиапатит в виде порошка, гранул, покрытий, плотной и пористой керамики используют в ортопедии и травматологии для замещения костных дефектов, а также в стоматологии для изготовления искусственных зубов. Применение того или иного материала зависит от рода костного дефекта и конкретного клинического случая [1, 2, 4].

В природе встречается три изоморфных разновидности апатита: гидроксиапатит, фторапатит, хлорапатит, – отличающиеся друг от друга расположением ионов OH⁻, F⁻ и Cl⁻ соответственно в кристаллической структуре апатита.

Природный гидроксиапатит представляет собой кристаллы гексагональной сингонии от удлиненнопризматических до игольчатых, собранных в агрегаты. В структуре может присутствовать небольшое количество хлора и фтора. По кристаллической структуре природный гидроксиапатит неотличим от фторапатита и искусственного гидроксиапатита. Цвет: белый, восково-желтый, зеленый [6].

Синтезировать гидроксиапатит можно либо растворными методами, либо в ходе твердофазного синтеза.

При осаждении из водных растворов образуется мелкокристаллический порошок с соотношением Ca:P, отличающимся от идеального (1,67), и только в течение длительного периода, часто занимающего несколько дней, происходит кристаллизация собственно гидроксиапатита [3].

Твердофазный синтез позволяет получать крупнокристаллический материал с заданным соотношением Са:Р, но требует длительного нагревания при температуре 1000 – 1300 °С. Кроме того, существенным условием получения однофазного гидроксиапатита является использование высокочистых исходных реагентов [5].

Кроме перечисленных методов синтеза гидроксиапатита существует способ получения порошка обжигом костей крупнорогатого скота.

Гидроксиапатитовую керамику получают горячим прессованием, обжигом прессованных порошков, методом несмешивающихся жидкостей, формованием из суспензий с последующим обжигом и другими способами.

Керамические имплантаты на основе одного гидроксиапатита не обладают необходимыми механическими характеристиками, так как $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ весьма тугоплавкое соединение, а для получения спеченных изделий требуется достаточное количество стеклофазы. Для спекания такой керамики применяют различные добавки, в том числе стекла на основе полевых шпатов. Полевые шпаты – это безводные алюмосиликаты калия, натрия или кальция с температурой плавления 1180-1200 °С. При высокой температуре полевой шпат превращается в вязкую аморфную стеклоподобную массу, придающую пластичность массе во время обжига и связывающую составные части материала. Калиевый полевой шпат – ортоклаз – $(\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2)$ при термическом разложении переходит в кристаллический лейцит $(\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 4\text{SiO}_2)$ с образованием стеклофазы. Кристаллическая фаза (лейцит) обладает высокой вязкостью расплава и придает керамике необходимую формоустойчивость при обжиге. Добавление стекла, фосфатов щелочных металлов и прочих спекающих компонентов также улучшает прочностные свойства материала. Однако особенности спекания при введении таких добавок и их влияние на другие свойства керамики в данное время достаточно не изучены. В связи с этим целью настоящей работы было исследование продуктов спекания гидроксиапатита при добавлении полевошпатового стекла и фосфата натрия, а также определение влияния этих добавок на свойства полученных материалов.

В работе использовался гидроксиапатит, полученный обжигом костей КРС в муфельной печи при 1000 °С. В качестве добавок вводились фосфат натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), готовые стекло и стеклокристаллический материал на основе калиевого полевого шпата (см. таблицу). Стекла варили при температуре 1250 °С с выдержкой 15 минут с резким охлаждением. Сырьевые смеси измельченных до состояния пудры гидроксиапатита и добавок формовались в виде таблеток массой 1 г и диаметром 10 мм, задаваемым размером отверстия пресс-формы. Содержание добавок варьировалось от 1 до 10 % мас. Таблетки прессовались на гидравлическом прессе при $P = 5$ МПа без выдержки. В качестве связки использовался поливиниловый спирт.

Таблица

Компонентный состав добавок на основе калиевого полевого шпата

Компонент, %	КПШ	B_2O_3	BaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	ZnO
эмаль	80	4	4	5	–	6	1
дентин	79	4	4	3	3	6	1

Обжиг полученных образцов проводили в воздушной среде при температуре 1100 °С без выдержки с медленным охлаждением.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основной кристаллической фазой всех исследованных материалов является гидроксиапатит ($d = 0,281; 0,271; 0,226$ нм), интенсивность рентгеновских рефлексов гидроксиапатита с увеличением доли спекающей добавки снижается. Кроме того, в некоторых образцах присутствуют другие фазы в зависимости от введенной добавки: в образце, содержащем 10 % стекла, идентифицируется лейцит $(\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 4\text{SiO}_2)$ с основными рефлексами: $d = 0,284; 0,239$ нм; в образце, содержащем 10 % $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – фосфат натрия ($d = 0,261$ нм).

Также на всех рентгенограммах регистрируются отдельные рефлексы, характерные для фосфата кальция ($d = 0,361; 0,366$ нм), причем с повышением количества добавки интенсивность его рефлекса возрастает.

В процессе обжига образцы не дали усадки, что связано с незначительным содержанием стеклофазы в готовых образцах и их неполным спеканием. Степень спекания материала оценивали по величине водопоглощения и открытой пористости. Так, с повышением содержания полевошпатового стекла в образцах величина их водопоглощения и открытая пористость возрастают, что можно объяснить выделением газа, образующегося в процессе получения стекла. Для керамики с добавкой фосфата натрия наблюдалась обратная зависимость. По сравнению с другими исследуемыми составами такой материал обладает наиболее низким водопоглощением – 8,9% и открытой пористостью – 20%.

Химическая стойкость обожженных образцов, характеризуемая величиной химической растворимости, определялась путем их выдерживания в 4%-м растворе уксусной кислоты в течение суток. Значение величины химической растворимости для различных составов находится в пределе 1,1 – 1,6%, что свидетельствует о возможности взаимодействия материала со средой организма. При снятии с поверхности образцов более плотного запрессованного слоя были открыты внутренние поры, и значения химической растворимости резко возросли (для материала с добавкой стекла – до 4,146 %; для образцов, содержащих фосфат натрия – до 3,572 %). Такое различие в результатах имеет практическое значение при замене участка костной ткани на керамический имплантат. Для обеспечения несущей способности и надежности имплантата на начальном этапе необходимы жесткая фиксация и целостность протеза, чему способствует высокая химическая стойкость в среде организма. Однако низкая биоактивность обуславливает медленное прорастание имплантата костной тканью и тем самым удлиняет процесс восстановления кости. На этом этапе важно, чтобы химическая растворимость внутренней части протеза была выше растворимости его поверхностного слоя.

С целью определения предела прочности при сжатии исследуемые образцы разрушили на разрывной машине 2167 Р-50. Результаты испытания показали, что увеличение содержания спекающей добавки повышает прочностные свойства образцов (до 500 МПа для керамики, содержащей 10% стеклокристаллического материала в качестве добавки; до 720 МПа – 10% добавки фосфата натрия). Наиболее четкая зависимость в изменении предела прочности от содержания спекающей добавки прослеживается для состава “гидроксипатит – фосфат”. Этот материал отличается от образцов с добавками на основе полевого шпата более высокими значениями прочности, что связано с низкой пористостью образцов, содержащих фосфат натрия.

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать выводы:

1. Изучение спекания гидроксипатита с добавками стекла, стеклокристаллического материала на основе полевого шпата и фосфата натрия показывают, что снижению пористости материала при спекании в большей мере способствуют добавки фосфатов щелочных металлов.
2. Введение в состав керамической массы полевошпатового стекла и фосфата натрия упрочняет обожженные изделия пропорционально количеству вводимой добавки.
3. Для получения прочных и плотных материалов необходимо проведение обжига при температуре 1150 – 1200 °С, а также увеличение времени выдержки при конечной температуре.
4. Изучение поведения материалов в растворах электролитов свидетельствует о возможном взаимодействии со средой организма, что может быть перспективным при создании резорбируемой биокерамики.

Литература

1. Биокерамика на основе фосфатов кальция / Под ред. С. М. Баринаова. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
2. Биомедицинское материаловедение / Под ред. С. П. Вихрова. – М.: Горячая линия – Телеком, 2006. – 383 с.
3. Власов А. С., Луданова О. В. Влияние параметров синтеза на свойства гидроксипатита // Стекло и керамика. – М., 1994. – № 7. – С. 30 – 31.
4. Комлев В. С., Баринов С. М., Орловский В. П. Пористые керамические гранулы из гидроксипатита // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2001. – № 5. – С. 18 – 20.
5. Путляев В. И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. – М., 2004. – Т.8. – № 1. – С. 44 – 50.
6. Чайкина М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, филиал «ГЕО», 2002. – 223 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ЛЕЙЦИТОВОЙ ЭМАЛИ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т.В. Никитина, Е.А. Кулинич

Научный руководитель профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Стоматологические материалы используются для восстановления как формы, так и функции зубов, заменяя естественные минерализованные ткани, которые были повреждены в результате патологического процесса, травмы или оперативного вмешательства. Сочетание керамики с металлом позволяет создать почти идеальный протез целого зуба. Металлокерамика в стоматологии представляет собой коронку, которая состоит из металлического каркаса, придающего конструкции прочность и стабильность, и из облицовки - специальных керамических масс, которые маскируют этот каркас и имитируют естественный зуб.

Современная ортопедическая стоматология все еще широко применяет сплавы неблагородных металлов, однако их применение будет сокращаться, поскольку они могут вызывать воспалительные процессы и аллергические реакции. В настоящее время одним из наиболее перспективных конструкционных материалов является титан и его сплавы, которые обладают высокой биосовместимостью с костной тканью и тканями полости рта. Титан имеет резистентность к коррозии, обладает прекрасными механическими свойствами [1-3]. Для покрытия металлических коронок наиболее распространена керамика на основе полевых шпатов.

Полевые шпаты – это безводные алюмосиликаты калия, натрия или кальция. Температура плавления 1180-1200 °С. При высокой температуре полевой шпат обеспечивает развитие стекловидной фазы, в которой растворяются и другие компоненты (кварц и каолин). Стекловидные фазы придают пластичность массе во время обжига и связывают составные части. Полевой шпат создает блестящую глазурованную поверхность зубов после обжига. При расплавлении он превращается в вязкую аморфную стеклоподобную массу. Чем больше в смеси полевого шпата, тем прозрачнее фарфоровая масса после обжига. При обжиге фарфоровой массы полевой шпат как более легко плавкий компонент, понижает температуру плавления смеси, в связи с этим его рассматривают в роли плавня. Содержание полевого шпата в фарфоровой смеси достигает 60-70 % [4].

Калиевый полевой шпат ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) – основной материал для получения стоматологического фарфора. При термическом разложении ортоклаз превращается в кристаллический лейцит ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) с образованием стеклофазы. Кристаллическая фаза (лейцит) обладает высокой вязкостью расплава и придает стоматологической керамике необходимую формоустойчивость при обжиге в отличие от эмалевых масс, которые при расплавлении не содержат кристаллической фазы и расплавляются настолько сильно, что заданная форма полностью искажается. Кроме того, лейцит упрочняет керамику. В состав стоматологического фарфора могут также входить каолин, кварц и красители.

Каолин – белая или светлоокрашенная глина, которой содержится в фарфоровой массе от 3 до 65 %. При этом чем больше в смеси каолина, тем меньше прозрачность и тем выше температура обжига фарфоровой массы. Основной частью каолина (99 %) является алюмосиликат – каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Температура

его плавления равна 1800 °С. Каолин оказывает влияние на механическую прочность и термическую стойкость фарфора, кроме того, выполняет главную роль связующего вещества.

В нашей работе в качестве основы для изготовления легкоплавких покрытий на титановый сплав использовался калиевый полевоый шпат - ортоклаз. В исходные шихты не вводились традиционно применяемые в производстве стоматологического фарфора каолин и кварц. Для снижения температуры плавления материал модифицировался значительным (до 20 % мас.) количеством добавок плавней. В качестве таких добавок применялись фториды натрия, лития и калия, а так же оксид бора. Исследовались две фритты условно названные «дентин» и «эмаль» (таблица 1) Компонеты сплавлялись при температуре 1200 °С с последующим резким охлаждением в холодной воде. Готовые стекла измельчались до состояния пудры в агатовой ступке. Далее изготавливались образцы на основе эмали и дентина с добавкой гидроксиапатита в количестве от 1 % до 10.

Таблица 1

Состав легкоплавких стекол, %

компонент	КПШ	B ₂ O ₃	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	ZnO
Дентин	79	4	4	3	3	6	1
Эмаль	80	4	4	-	3	6	1

ТКЛР полученных материалов оценивался на кварцевом dilatометре ДКВ-4. Образцы изготавливались в виде балочек длиной 36-37 мм, показания прибора фиксировались в интервале температур 20-500 °С. Значения ТКЛР варьируются в пределах $9,7-14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, причем серия фритты дентина имеют ТКЛР $9,7-12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а ТКЛР фритты эмали составляют $11,5-14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это объясняется тем, что образцы эмали содержат большее количество стеклофазы, которая, как правило, имеет более высокий ТКЛР, чем ТКЛР закристаллизованных материалов – за счет своей неупорядоченной структуры. Установлено, что при введении модифицирующих добавок (например, гидроксиапатита) и подбора соответствующего режима термообработки фритты можно добиться оптимального для применяемого в каждом индивидуальном случае титанового сплава коэффициента термического линейного расширения: $8,2-8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 2

Обжиговые свойства исследуемых образцов ($T_{\text{обжига}}=800^\circ\text{C}$)

Состав образцов	Величина водопоглощения, В, %	Открытая пористость П, %	Плотность (кажущаяся) ρ_k , кг/м ³
99Д-1ГА	7,095	13,9748	1969,7
97,5Д-2,5ГА	7,887	14,9631	1897,2
95Д-5ГА	8,397	16,1917	1928,3
92,5Д-7,5ГА	9,480	17,5549	1851,7
90Д-7,5ГА	11,870	21,9659	1850,6
99Э-1ГА	8,884	16,4868	1855,7
97,5Э-2,5ГА	9,390	17,4600	1859,3
95Э-5ГА	12,007	21,7400	1810,6
92,5Э-7,5ГА	10,525	19,7657	1878,0
90ДЭ-7,5ГА	9,041	17,1632	1898,5
100Э	7,204	14,7949	2053,6
100ГА	0,950	2,1744	2287,8

Для оценки других характеристик пригодности применения полученного материала для изготовления стеклокристаллического покрытия на титановые сплавы из него изготавливались образцы-цилиндры диаметром 5 мм, высотой 3-4 мм. Образцы спекались при температурах 800-850-900-950 °С в вакуумной печи. При изучении поверхности спеченных образцов под микроскопом установлено, что спекание керамических масс, в основном, заканчивается уже при 850-900 °С, т. к. поры на поверхности образцов имеют правильную шестигранную форму. О завершении процесса спекания свидетельствует так же практически постоянные значения водопоглощения, усадки спеченных образцов и их плотности. Химическая стойкость всех исследованных образцов соответствует ГОСТ Р 1735-2001 (таблица 2).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основной кристаллической фазой всех исследованных материалов является лейцит и ортоклаз, с присутствием небольших единичных рефлексов гидроксиапатита, причем с повышением содержания ГА в образце интенсивность рефлексов лейцита возрастает, что говорит о том, что гидроксиапатит является добавкой-инициатором кристаллизации.

Чтобы оценить возможность нанесения полученных стеклокристаллических материалов на сплавы титана, использовали проволоку из сплава ВТ 1-00. Из тонкоизмельченных стекол изготавливалась спиртовая суспензия, покрытие наносилось на титановые стержни методом окунания. Температура закрепления покрытия на металле 850-870 °С. При визуальном осмотре полученные покрытия гладкие, блестящие, без сколов.

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать определенные выводы:

Благодаря низким температурам нанесения (870 °С и менее) полученные стеклокристаллические материалы на основе калиевого полевого шпата при повышенном содержании плавней (до 20% мас.) и добавкой гидроксипатита (1-10% мас.) подходят для изготовления покрытия для титановых каркасов в зубопротезировании.

Добавки гидроксипатита в композицию лейцитового стоматологического фарфора способствуют кристаллизации из расплава основных кристаллических фаз: лейцита и ортоклаза.

Литература

1. Теория соединения металлов и керамики / Станислав Дропаль // Новое в стоматологии. 2002. – №1. – с. 51 – 55.
2. Прочность связи керамики с благородными, неблагородными и титановыми сплавами / Е. Е. Дьяконенко // Новое в стоматологии. 2005. – №5. – с. 92 – 99.
3. Тарасов А. В. Металлургия титана.– М.: ИКЦ «Академкнига», 2003.–328с.
4. Трезубов В. Н., Штейнгарт М. З., Мишнёв Л. М. Ортопедическая стоматология.– СПб.:Специальная литература, 1999.–324с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕАВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА АРМИРОВАННОГО ДИСПЕРСНЫМ ВОЛОКНОМ

А.И. Плотникова, Н.А. Митина

Научный руководитель профессор В.А. Лотов

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с особенностью географического расположения и суровыми климатическими условиями Россия вынуждена расходовать огромные энергетические ресурсы на отопление зданий и сооружений различного назначения. С целью энергосбережения возникает необходимость в создании новых эффективных материалов, а также в совершенствовании технологии получения известных.

Все выпускаемые теплоизоляционные материалы по характеру их структуры можно разделить на 3 группы:

- материалы с жесткой, ячеистой структурой;
- материалы с зернистой несвязной структурой;
- материалы с волокнистой структурой.

Выбор материалов для проведения теплоизоляционных работ предопределяется характером объекта тепловой защиты, наличием материала и удобством его использования при проведении работ, при этом потребитель отдает предпочтение материалам, имеющим определенную геометрическую форму.

Материалами наиболее применимыми для тепловой защиты зданий являются ячеистые пено- и газобетоны автоклавного и неавтоклавного твердения. Из них наименее энергоемким является производство неавтоклавных бетонов со значительным содержанием портландцемента в исходной поризуемой смеси, что обеспечивает ее твердение при температурах 40-80 °С за счет высокого химического потенциала системы цемент-вода.

Неавтоклавный способ производства газобетона имеет весьма существенный недостаток – это усадка в процессе эксплуатации (2-3 мм/м). Это объясняется слабой закристаллизованностью продуктов гидратации цемента в поризованном массиве. Структура ячеистого бетона состоит из пор ячеикового вида и плотных межпоровых перегородок, прочность которых определяет прочность изделий из ячеистого бетона.

По данным некоторых ученых чтобы обеспечить необходимую прочность массива газобетона, межпоровая перегородка должна иметь плотную монолитную структуру без трещин с прочностью порядка 30 МПа. Если применить эту характеристику к плотному бетону, то она соответствует достаточно высокой марке бетона. В настоящее время в практике производства бетона возрастает интерес по выпуску высокопрочных и особовысокопрочных бетонов с повышенной трещиностойкостью. Одним из способов улучшения структуры бетона и повышения стойкости к трещинообразованию является армирование дисперсным волокном. Получение так называемых фибробетонов.

В общем случае фибробетоном называют композиционный материал, состоящий из цементной, плотной или поризованной, матрицы с равномерным или заданным распределением по ее объему ориентированных или хаотично расположенных дискретных волокон (фибр) различного происхождения. Само по себе дисперсное армирование имеет давнюю историю. Так египтологи утверждают, что сложный по составу бетон со следами шерсти, меда и других компонентов использовался еще при возведении пирамид, а спустя несколько тысячелетий в раствор при кладке Пятницкой церкви под Черниговом добавляли яичный белок, молоко и рубленную шерсть.

Для дисперсного армирования бетонов в настоящее время применяется металлическая, полимерная и минеральная фибры. По данным многих ученых наиболее эффективной фиброй для изготовления высокопрочных плотных и поризованных бетонов является базальтовое волокно, которое по сравнению с металлической фиброй обладает высокой гибкостью, лучшей распределяемостью в бетонной смеси, не требует специальных технологических приемов изготовления и укладки, а по сравнению с полимерной обладает повышенным модулем упругости, что обеспечивает более высокую прочность и жесткость бетона.

Предыдущими исследованиями закономерностей влияния дисперсной арматуры на свойства ячеистобетонных смесей установлены математические зависимости, определяющие необходимую и достаточную длину волокон. Однако наибольшее влияние на формирование прочного структурного каркаса как плотных, так и поризованных бетонов оказывает количество введенных дисперсно-армирующих волокнистых материалов [1].

Так учеными Санкт-Петербургского университета путей сообщения установлено, что в плотных бетонах при малых насыщениях цементной матрицы волокном, до 0,6 %, когда волокна удалены друг от друга на

значительные расстояния, прочность фибробетона лимитируется прочностью матрицы и практически не отличается от нее, то есть влияние дисперсной арматуры не значительно. При увеличении содержания дисперсного волокна порядка до 1 % происходит значительное увеличение характеристик цементного камня, в данном случае число точечных контактов волокон увеличивается и происходит образование фиброцементного каркаса.

Таблица

Результаты испытаний газобетонных образцов

№	Количество добавки, %	$\rho_{ср}$, кг/м ³	$R_{сж}$, кгс/см ²
1	0	500/466	3,8
2	0,5	500/456	3,58
3	1	500/501	6,5
4	1,5	500/521	6,1
5	2	500/534	5,3

Дальнейшее увеличение содержания фибры приводит к интенсивному повышению прочности фибробетона, что является результатом существенного уплотнения цементного камня между волокнами, структурообразование которого происходит в стесненных условиях, обеспечивающих более совершенный состав новообразований при твердении цемента [2].

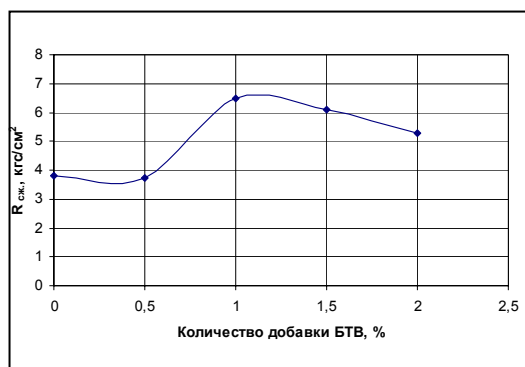


Рис. Зависимость прочности газобетонных образцов от количества волоконистой добавки при средней расчетной плотности 500 кг/м³

Данные теоретические положения экспериментально подтверждаются учеными Казанского государственного архитектурно-строительного университета, которые проводили исследования по установлению влияния базальтовых и полимерных волокон на прочностные свойства плотных бетонов в зависимости от количества их введения в смесь. Так установлено, оптимальное количество фибры, при которой достигается максимальная прочность при сжатии следующие: полимерные волокна – 1-1,5 %, базальтовые волокна – 2-3 %. При этом наблюдается монотонное возрастание водотвердого отношения, а при введении волокон в цементную матрицу в количестве выше указанных установлено резкое увеличение водопотребности смеси. Резкое увеличение водотвердого отношения отрицательно сказывается на прочности образцов [3].

Целью настоящих исследований, проводимых на кафедре Технологии силикатов Томского политехнического университета было установление характера влияния количества добавки базальтового тонкого волокна на прочностные свойства неавтоклавного газобетона. Выбор объекта исследования – базальтового тонкого волокна связан с его высокой стойкостью к выщелачиванию в щелочной среде твердеющей цементной матрицы.

Результаты испытаний представлены в таблице и на рисунке.

При проведении исследований для приготовления газобетонной смеси использовался Топкинский цемент марки М400, газообразователь – алюминиевая пудра, гипсовая суспензия и щелочные компоненты. Для исследований использовали базальтовые волокна длиной 3-5 мм и диаметром 10-80 мкм (БТВ) Томского завода минераловатных изделий ООО «Томскизоляция». Были изготовлены образцы с одной средней плотностью 500 кг/м³. Расчет состава газобетонной смеси производился с помощью объемных фазовых характеристик. Прочность на сжатие оценивалась испытанием до разрушения образцов-кубиков размером 70×70×70 мм. Испытания проводились после тепловлажностной обработки образцов в пропарочной камере при температуре 85-90°С по режиму 2-8-2.

По представленным результатам исследований зависимости прочности при сжатии газобетонных образцов от количества дисперсного волокна можно сделать следующие выводы:

- максимальная прочность газобетонных образцов наблюдается при введении в смесь 1,0-1,2 % базальтового тонкого волокна. Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к снижению прочностных характеристик связанному с резким увеличением водотвердого отношения.

Для снижения водопотребности газобетонной смеси в присутствии упрочняющего дисперсного армирования и поддержания ее оптимальных реологических свойств необходимо вводить пластифицирующие добавки.

Литература

1. Митина Н.А., Лотов В.А. Теплоизоляционные материалы на основе ячеистых бетонов с улучшенными характеристиками // Труды XIII Международного семинара Азатско-Тихоокеанской академии материалов «строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века» г. Новосибирск 19-21 сентября 2006 г. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2006. – С.64-66.
2. Пухаренко Ю.В. Принципы формирования структуры и прогнозирования прочности фибробетонов. // Строительные материалы. – 2004. - № 10. С.20-23.
3. Боровских И.В., Хозин В.Г., Морозова Н.Н. Физико-механические свойства цементного камня, армированного неметаллической фиброй. // Материалы международного сборника научных трудов «Материалы и изделия для ремонта и строительства». – Новосибирск: Новосибирский государственный аграрный университет, 2006. – С.10-73.

СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА СВЕТЛО-ЖЕЛТОГО ЦВЕТА ИЗ ЛЕГКОПЛАВКОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

И.Б. Ревва, Н.А. Айкина

Научный руководитель профессор Т.В. Вакалова

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Широко известен способ получения лицевого кирпича светлых тонов из обычных красножгущихся легкоплавких глин методом объемного окрашивания массы карбонатными породами – известняком, мелом, доломитом [1-3]. Механизм осветления кирпича на основе красножгущихся глин тонкодисперсными карбонатами состоит в синтезе в процессе обжига новых железосодержащих соединений, связывающих красящий оксид железа в новообразующиеся минералы с бесцветной или малоинтенсивной окраской, главным образом, двухкальциевый феррит ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) [4, 5].

В данной работе для решения поставленной задачи использовался вышеуказанный принцип осветления красножгущихся глин до желтых тонов карбонатсодержащими добавками, в качестве которой использовали глинистый мергель Каменского месторождения (Томская обл.) с содержанием известняка не менее 75 %. В качестве глиняного компонента использовали верховое красножгущееся глинистое сырье.

Одним из неперемных условий сущности технологии объемного окрашивания является необходимость тонкого измельчения красящих добавок до фракции, проходящей через сито № 008 в количестве не менее 90 %, с целью равномерного распределения цветообразующих добавок в массе.

Традиционно карбонатные добавки подвергают тонкому измельчению в шаровой или струйной мельнице сухим способом и тщательному смешению полученного порошка с пластичной глиномассой на эффективном глиноперерабатывающем оборудовании.

Недостатком такого способа является трудность достижения в производственных условиях гомогенного состояния при смешении порошкообразной тонкодисперсной добавки с глиной в тестообразном состоянии вследствие резкого расхождения компонентов по влажности и пластическим свойствам, что обуславливает постоянную опасность неоднородности смешения и, как следствие, неполноты реакции связывания оксида кальция, что резко отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах изделия, приводя в некоторых случаях даже к его к разрушению за счет гидратации свободного (не вступившего в реакцию) оксида кальция во время хранения либо при эксплуатации изделия в строительных конструкциях.

Поэтому в данной работе выбранная непластичная осветляющая добавка подвергалась операции первичного дробления в щековой дробилке до прохождения через сито с размером ячейки 2 мм, с последующим тонким помолом в шаровой мельнице мокрым способом с добавлением в качестве стабилизатора, предотвращающего расслоение суспензии, глины в количествах 5 – 8 мас. %. Продукт измельчения представлял собой шликер влажностью 30 – 32 %. Для регулирования вязкости карбонатной суспензии вводилась добавка безводной соды. Критерием качества помола мергеля служил остаток на сите № 008 не более 3 – 5 %. Для равномерности распределения добавки по всему объему керамической массы подготовленный мергель вводился в глину в виде шликера. Дозировка всех компонентов производилась весовым способом.

На первом этапе анализировались двухкомпонентные составы, представляющие собой комбинации глинистого сырья Верхового месторождения и каменского мергеля с содержанием известняка не менее 75 %.

Количество вводимой мергелистой добавки варьировалось от 15 до 30 мас. %. Образцы оформлялись по пластичной технологии. Увеличение доли мергеля (табл. 1) приводит к снижению коэффициента чувствительности к сушке и воздушной усадке, т.е. на стадии формования мергель выполняет роль отошающего компонента.

Поскольку в процессе обжига происходит термическое разложение мергеля с выделением значительного количества газообразных продуктов (CO_2) и, как следствие, повышение пористости обжигаемого материала и падение прочности, то для повышения плотности материала в технологиях керамического кирпича объемного окрашивания тонкодисперсными карбонатами рекомендуется повышать температуру обжига более 1050 °С. Поэтому в данной работе обжиг изделий производился при температурах 1050, 1070 и 1090 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

При введении 15 мас. % мергеля (табл. 2, рис.) снижается механическая прочность и увеличивается водопоглощение изделий относительно масс из чистой глины, что обусловлено выделением CO_2 при термодиссоциации кальцита. По мере повышения температуры обжига с 1050 до 1090 °С процессы протекают

интенсивнее. Начинает доминировать процесс спекания глиняной матрицы над процессом газовой выделением, тем самым, повышая прочностные характеристики изделий с закономерным снижением водопоглощения. Цвет черепка изменяется от красно-коричневого до светло-оранжевого.

Таблица 1

Влияние добавок мергеля на технологические свойства красножгущейся глины

Свойство	Глина без добавок	Количество мергеля, мас. %			
		15	20	25	30
Водозатворяемость, $W_{абс}$, %	22,8	23,5	23,6	23,9	24,2
Коэффициент чувствительности к сушке	2,4	1,23	1,12	0,89	0,85
Усадка воздушная, %	8,6	7,9	7,7	7,3	6,5

Таблица 2

Влияние добавок мергеля на керамические свойства масс на основе красножгущейся глины

Показатели свойств при температуре обжига, °С	Глина без добавок	Количество мергеля, мас. %				
		15	20	25	30	
Ориентировочная марка кирпича	1050	150	125	125	100	
	1070	150	150	150	150	
	1090	200	200	175	175	
	1090	200	200	175	175	
Цвет черепка после обжига	1050	Красный	Оранжевый	Св. оранжев.	Желтый	Желтый
	1070	Красный	Оранжевый	Св. оранжев.	Желтый	Св. желтый
	1090	Красный	Оранжевый	Желтый	Желтый	Св. желтый
	1090	Красный	Оранжевый	Желтый	Желтый	Св. желтый

Увеличение количества вводимого известкового компонента с 15 до 30 мас. % оказывает аналогичное действие на керамические свойства красножгущегося глинистого сырья с изменением цвета обожженной керамики от оранжевых до светло-желтых тонов. Изменение окраски обожженного кирпича связано с интенсификацией образования мелилита и двухкальциевого феррита в массах, о чем свидетельствуют изменение относительных интенсивностей этих соединений на соответствующих дифрактограммах.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об эффективности использования в качестве отбеливающей добавки тонкомолотого каменского мергеля в количествах от 25 до 30 мас. % как при температуре обжига 1050 °С, так и при более высоких температурах – 1070 и 1090 °С, обеспечивая желтый и светло-желтый цвет керамического кирпича прочностью не менее М 125 – М 150.

Поскольку, как было установлено, в случае использования мергеля в качестве отбеливающей добавки в технологиях керамического кирпича необходимо повышение температуры обжига с целью увеличения прочности черепка, то возникает необходимость изыскания путей активизации спекания и как следствие увеличения прочностных характеристик при практически применяемых температурах обжига.

В данной работе был разработан способ получения высокопрочного светложгущегося керамического кирпича из низкосортного красножгущегося сырья, суть которого состояла в использовании упрочняющей структурообразующей добавки, в качестве которой использовался волластонитовый концентрат как продукт обогащения волластонитовой породы Алтайского края (рудник «Веселый») (табл. 3).

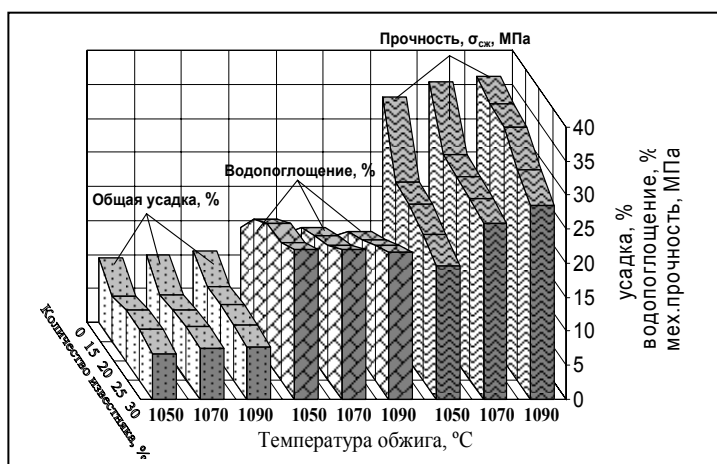


Рис. Керамические свойства масс с использованием мергеля

Введение уже 5 мас. % волластонитового концентрата позволяет получить изделия прочностью М 175 при обжиге 1020 °С, тогда как без добавки для обеспечения необходимой прочности изделия нужно обжигать при температуре не менее 1070 °С. По мере увеличения доли волластонитового концентрата до 20 мас. % прочность повышается, но незначительно (от 30,1 до 37,3 МПа), что связано со снижением содержания глиняной составляющей, выполняющей роль связующего компонента. Повышение количества вводимого мергеля практически не сказывается на свойствах получаемых изделий.

Таблица 3

Составы масс на основе красножгущегося сырья с использованием осветляющей добавки и структурообразующего компонента

компоненты	Содержание компонентов в составах, мас. %					
	В 0	В 1	В 2	В 3	В 4	В 5
Красножгущее сырье (глина верховая)	75	70	60	55	50	40
Осветляющая добавка (мергель)	25	25	30	30	35	40
Структурообразующий компонент (волластонитовый концентрат)	-	5	10	15	15	20

Массы подготавливались, как и в предыдущей серии, обжиг проводился при температуре 1020 °С (таблица 4).

Таблица 4

Керамические свойства трехкомпонентных масс, обожженных при температуре 1020 °С

Показатели свойств	Составы					
	В 0	В 1	В 2	В 3	В 4	В 5
Водопоглощение, %	18,5	12,1	13,5	13,9	13,9	14,3
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа	20,7	30,1	35,5	36,1	36,3	37,3
Марка кирпича	М 100	М 175	М 200	М 200	М 200	М 200
Цвет черепка	Желтый	Желтый	Светло-желтый	Светло-желтый	Светло-желтый	Светло-желтый

Проведенные исследования позволили разработать способ получения светлоокрашенного керамического кирпича из красножгущихся глинистых пород, согласно которому активизация процессов структурообразования и формирования окраски керамической массы на основе легкоплавкого красножгущегося глинистого сырья в сочетании с введением упрочняющей добавки – волластонитового концентрата – обеспечивается совокупностью следующих операций. Комплексная минеральная добавка, состоящая из мергеля и волластонитового концентрата с добавкой глины, подготавливается по шликерному способу. При этом мергель измельчается совместно с 8 – 10 % глины от массы добавки в шаровой мельнице до остатка на сите 0088 не более 2 – 3 % с последующим введением в суспензию упрочняющего волластонитового концентрата.

Подготовку комплексной минеральной добавки можно осуществлять вне пределов массозаготовительного цеха. Затем шликер плотностью 1,70 – 1,72 г/см³ смешивается с основной глиной, керамическая масса тщательно гомогенизируется и вылеживается. Вылеживание массы в шихтозапаснике в течение не менее 24 часов необходимо для обеспечения полноты протекания массообменных процессов в системе «глина влажная – глина сухая – известково - волластонитовый шликер», состоящих в перераспределении части свободной воды, вносимой с обводненной глинистой породой и шликером, в связанное состояние при переходе ее в гидратные оболочки по мере набухания сухой глины.

Поскольку комплексная добавка для равномерности распределения по всему объему керамической массы используется в шликероподобном состоянии, то для получения на производстве пластичной керамической массы с формовочной влажностью 19 – 21 % из глин с карьерной влажностью, которая зачастую более 20 – 22 %, необходимо введение разувлажняющего сырья. Поэтому подготовка глинистого компонента керамической массы предполагает сушку части глины в сушильном барабане до влажности 6 – 8 %, другая необходимая часть глины используется со складской (карьерной) влажностью.

Таким образом, шликерный способ подготовки и введения комплексной минеральной добавки обуславливает однородное распределение составляющих добавки по всему объему керамической массы и, как следствие, полноту протекания реакций синтеза железосодержащих соединений с бесцветной или малоинтенсивной окраской, обуславливающих равномерный светло-желтый цвет изделий. Использование в составе добавки волластонитового концентрата обеспечивает создание в керамической матрице пространственного каркаса из взаимно переплетенных игл и придает, тем самым, керамическому изделию постоянство размеров, высокую прочность и морозостойкость.

Литература

1. Альперович И. А. Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 5 – 9.

2. А.с. 874710 РФ. Способ изготовления лицевого кирпича / И. А. Рыбьев, А. А. Серегин, Д. К. Скрыльников. – Оubl. 23.10.81
3. Альперович И. А. Эффективность производства лицевого кирпича объемного окрашивания на основе легкоплавкой глины и тонкодисперсного мела//Строительные материалы. – 1991. – № 9. – С. 6 – 7.
4. Альперович И. А. Лицевой кирпич объемного окрашивания в современной архитектуре /И. А. Альперович, А. В. Смирнов//Стекло и керамика. – 1990. – № 12. – С. 4 – 7.
5. Гуров Н. Г. Производство керамического кирпича светлых тонов из красножгущегося глинистого сырья//Строительные материалы. – 2005 – № 9. – С. 58 – 59.
6. Патент РФ №2266878, МПК7 С 04 В 33/00. Способ изготовления строительной керамики желтого цвета и ее состав. / Вакалова Т. В., Погребенков В. М., Ревва И. Б. Опубликовано 27.12.2005 Бюл. №36

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ КАОЛИНА КАМΠΑНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ РАСКЛИНИВАТЕЛЕЙ (ПРОППАНТОВ)

А.А. Решетова, А.И. Алферова, Ю.С. Юрьева

Научный руководитель доцент Т.В. Вакалова

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

На месторождениях Западной Сибири для интенсификации добычи нефти широко используют гидравлический разрыв пласта (ГРП). К настоящему времени выполнено более 25 тысяч скважино-операций, при этом средняя дополнительная добыча нефти на одну операцию превышает 5 тыс. тонн.

Гидро разрыв пласта – механический метод воздействия на продуктивный пласт, при котором порода разрывается по плоскостям линии прочности благодаря воздействию на пласт давления, создаваемого закачкой в пласт жидкости разрыва (флюида). После разрыва под давлением жидкости трещина увеличивается, возникает связь с системой естественных трещин. В образованные трещины жидкостями разрыва транспортируется зернистый материал (проппант), закрепляющий трещины в раскрытом состоянии после снятия избыточного давления [1].

В качестве проппантов были предложены песок, ореховая скорлупа, алюминий и его сплавы, деревянная стружка, измельченный кокс, распыленный каменный уголь, муллит, стеклянные шарики, диоксид циркония, нитрид и карбид кремния. Из перечисленных веществ, предложенных в качестве проппанта, наиболее широкое практическое применение нашел песок. Экспериментальные исследования, проведенные в институте ВНИИКРнефть, показали, что кварцевый песок для закрепления трещин, образовавшихся при ГРП, допустимо применять до глубины около 2300 м (давление превышает 34,5 МПа). Для залегающих ниже этой глубины пластов использование такого материала может привести к смыканию трещин, снижению проницаемости пластов за счет разрушения частиц песка [2]. В связи с этим для больших глубин залегания нефти и газа были предложены синтетические проппанты средней и высокой прочности. В настоящее время в России при проведении ГРП используют проппанты зарубежного производства, имеющие высокую стоимость.

Совокупность физико-механических и химических свойств проппантов в сильной степени влияет на эффективность проводимого гидро разрыва. Основное влияние на эти свойства оказывает шихта, из которой получают проппанты.

Главной проблемой при разработке шихты для изготовления пропантов является наличие таких взаимоисключаемых параметров изделия, как требуемая высокая прочность при сохранении низких значений насыпной и кажущейся плотности.

Обычно в состав массы для получения пропантов входит глинозем и кремнезем, содержание которых влияет на качественные характеристики гранул. Глинозем увеличивает прочность, кремнезем влияет на эластичность материала, что позволяет позволяющие получить сферические гранулы для последующего отверждения – муллитизации.

Эти компоненты вводят в шихту с помощью алюмосиликатного сырья с содержанием Al_2O_3 больше 28 % (глины, каолины, бокситы и их смеси) и техногенные отходы (золы уноса) в виду доступности и низкой стоимости сырья. Хотя в настоящий момент ведутся разработки по расширению сырьевой базы (пропантов на основе волластонита, форстерита и т.д.)

Требования, предъявляемые к алюмосиликатному сырью для получения пропантов можно свести к следующим:

Проппант надлежащего качества можно получить при соотношении оксидов $SiO_2 \sim 50\%$, $Al_2O_3 \sim 40\%$, либо $Al_2O_3 / SiO_2 \sim 0,8$. При других соотношениях необходимо вводить добавки, чтобы получить гранулы необходимого качества, а следовательно увеличивается затраты на производство;

Ограничение по содержанию железа - менее 1,2 %, т.к. содержание свыше 1,2 % железа приводит к утяжелению гранул и уменьшению их прочности;

Содержание TiO_2 около 0,8%, поскольку увеличение количества TiO_2 свыше 0,8 % существенно не влияет на прочность гранул;

Содержание свободного кварца не более 5 % из-за полиморфных превращений в процессе обжига, что приводит к снижению прочности гранул;

Содержание K_2O предпочтительно менее 0,15 %, допускается до 0,2 %, т.к. с увеличением содержания более 0,2 % уменьшается прочность материала;

Водопоглощение материала менее 5 %, что свидетельствует о завершении процесса спекания в обжигаемом каолине.

В данной работе проведена оценка возможности использования алюмосиликатного сырья Сибирского региона с целью получения пропантов средней и высокой прочности на примере каолина Кампановского месторождения (Красноярский край).

Объектом исследования явились две пробы каолина-сырца. По гранулометрическому составу обе пробы каолина-сырца относятся к низкодисперсному глинистому сырью (с содержанием глинистой фракции не более 35-40%), характерному глинам пылеватым.

Каолин Кампановского месторождения по содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 в прокаленном состоянии относится к группе основного глинистого сырья (содержание Al_2O_3 изменяется от 35,58 до 36,65 %) со средним содержанием красящих оксидов (содержание Fe_2O_3 варьируется от 1,64 до 1,78 %).

Повышенное содержание красящих оксидов (железистых и оксида титана – до 2,5%) в совокупности с низким содержанием глинистой фракции определяют необходимость обогащения кампановского каолина, одновременно при этом будет обеспечена стабилизация химического и минералогического составов продуктов обогащения.

Таблица 1

Химический состав каолина-сырца и его продуктов обогащения кампановского каолина в прокаленное состояние

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
Каолин-сырец									
1	56,39	36,65	0,94	1,74	0,96	0,54	0,01	2,24	0,54
2	57,17	35,58	0,87	1,68	1,02	0,39	0,01	2,89	0,39
Продукты обогащения									
БЦ-1	67,21	26,06	0,77	2,21	1,30	0,50	0,03	1,73	0,19
БЦ-2	61,38	30,17	1,29	2,29	1,63	0,64	0,02	2,40	0,19
БЦ-3	61,96	29,59	1,28	2,24	1,58	0,72	0,02	2,41	0,20
р/ф	56,19	35,98	1,16	2,59	1,60	0,76	0,03	1,53	0,15

Таким образом, с позиции специфики химического состава анализируемая порода в исходном состоянии перспективна в технологиях производства огнеупорных (шамотных) изделий и керамики с окрашенным черепком.

В настоящее время запущено производство по обогащению данного каолина по сухому способу. В результате обогащения получают четыре продукта, выделяемых в трех параллельно расположенных циклонах и на рукавном фильтре.

Повышенное содержание кремнезема и относительно невысокое содержание оксида алюминия в химическом составе продуктов циклонного обогащения при высоком содержании щелочей свидетельствует о невысоком качестве исследуемых продуктов сухого обогащения кампановского каолина (кроме продукта выделяемого на рукавном фильтре).

По данным химического анализа продуктов обогащения каолина видно, что с последующей ступенью обогащения содержание кремнезема уменьшается. В каждом последовательно полученном продукте обогащения уменьшается содержание песчаных частиц с размером более 0,06 мм.

По содержанию оксидов алюминия и кремния, а также количеству свободного кварца (менее 5%), согласно предъявленным требованиям каолин, выделяемый на рукавном фильтре, может быть использован для получения пропантов средней прочности без ввода корректирующих добавок, а малый размер выделяемой фракции способствует уменьшению времени измельчения каолина и, следовательно, уменьшению энергозатрат.

Определение спекаемости проб продуктов обогащения каолина оценивалось по значениям водопоглощения менее 5 %. Пробы каолина, обогащенного на первых трех ступенях, спекаются при температуре вплоть до 1400 °С (В=5-5,5 %). Проба каолина, выделяемого на рукавном фильтре, полностью спекается при температуре 1300 °С. Чтобы снизить температуру спекания продуктов обогащения необходимо вводить добавки способствующие образованию стеклофазы, что приводит к снижению прочностных характеристик гранул.

Таблица 2

Гранулометрический состав каолина-сырца и его продуктов обогащенного каолина

Шифр пробы	Содержание, %, фракции размером, мм					
	1-0,25	0,25-0,06	0,06-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001
БЦ-1	15,99	15,69	21,68	9,00	18,16	19,48
БЦ-2	0,68	19,91	44,57	2,84	13,20	18,80
БЦ-3	3,50	12,96	44,62	5,00	11,96	21,96
Р/ф	-	3,50	34,86	16,20	19,04	26,40
Каолин-сырец	3,67 - 5,78	1,68 - 12,78	37,22 - 41,47	7,64 - 14,88	16,04 - 20,36	18,40 - 20,08

Таким образом, исходя из требований предъявляемых к алюмосиликатному сырью и технологических свойств продуктов обогащения каолина Кампановского месторождения для получения керамических пропантов наиболее перспективным сырьем является каолин, выделяемый на последней стадии обогащения - рукавном фильтре.

Литература

1. Кочетков Л.М. «Результаты применения технологии повторного ГРП на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз» - Сб.тр. НПО Бурение, 2001 г., вып.6, с. 277.
2. Юрченко А.А., Горлова З.А. Об использовании отечественных кварцевых песков для интенсификации добычи из низкопроницаемых пластов методом гидравлического разрыва пласта. – М.: ВНИИОЭНГ, Нефтепромысловое дело №1, 1998, с. 5-8.

ЯЧЕИСТЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛЕВОШПАТОВО-КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Г.С. Сайко, В.Ю. Голопольская, Р.Г. Долотова

Научный руководитель доцент В.Н. Смирнская

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В качестве основных компонентов ячеистобетонной массы для производства теплоизоляционных материалов традиционно используются вяжущие вещества, кремнеземсодержащие заполнители, порообразователи и технологические добавки. В работе изучались возможности использования нетрадиционного кремнеземсодержащего минерального сырья.

Объектом детальных исследований в данной работе являются пески Кызылского месторождения, которые по своим запасам, условиям залегания и транспортировки перспективны для организации производства ячеистобетонных изделий теплоизоляционного назначения на территории Республики Тыва, однако степень изученности свойств этих кремнеземсодержащих материалов остается все еще недостаточной.

Форма и характер поверхности зерен кремнеземистых материалов, выполняющих роль заполнителей ячеистобетонных масс, в значительной мере определяют степень и качество механического сцепления вяжущего компонента и заполнителя в ячеистобетонных изделиях. По данным петрографического анализа пески данного месторождения характеризуются полидисперсным зерновым составом и являются среднезернистыми, пески сложены зернами преимущественно остроугольной и полуокатанной формы, реже фиксируется обломочная форма с шероховатой и раковистой поверхностью. Зерна песка имеют размеры от 0,25 до 2,5 мм. Однако зерна заполнителя неправильной формы и с шероховатой поверхностью, обеспечивая хорошее сцепление вяжущего и заполнителя, имеют большие объемы пустот, отличаются более высокой водопотребностью и требуют увеличения расхода вяжущего (портландцемента), хотя вследствие их повышенной реакционной способности и упрочнения контактной зоны между цементным камнем и шероховатой поверхностью заполнителя прочность свежеформованного изделия увеличивается.

Вещественный состав песка Кызылского месторождения приведен в таблице 1.

Рентгенофазовым анализом установлено относительное содержание минералов в песке Кызылского месторождения: ортоклаз > β-кварц > альбит > анортит > кальцит, т.е. исследуемый песок по содержанию основных минералов относится к полевошпатово-кварцевой минерализации, что обуславливает особенности поведения такого кремнеземсодержащего заполнителя в составе ячеистобетонных масс, так как основным требованием, предъявляемым к заполнителю является активность его кремнеземистой составляющей по отношению к продуктам твердения портландцемента. В работе для определения показателя активности полевошпатово-кварцевого песка предложена формула: $Ка_{кт} = (CaO + R_2O) / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$, которая более полно определяет характер взаимодействия полевошпатовых песков с цементными составляющими с образованием гидросульфаталюминатных (ферритных) соединений калия, натрия и кальция, установленных методом рентгенофазового анализа, что определяет повышенную алюминатную (ферритную) активность пород полевошпатовой минерализации и коррелируется с результатами определения гидравлической активности полевошпатового сырья.

При изготовлении ячеистого бетона теплоизоляционного назначения важно обеспечивать заданную объемную плотность и наибольшую прочность при минимальных расходах вяжущего вещества, а структура ячеистого бетона должна характеризоваться равномерно распределенными мелкими порами сферической формы.

Таблица 1

Вещественный состав песка Кызылского месторождения

Содержание минерала и породы, % (мас.)			
Основные минералы и породы		Второстепенные примеси и включения	
Кварц	45-67	Глинистое вещество	0,42-1,5
Полевые шпаты	25-45	Слюда	0,35-1,7
Карбонаты	2-10	Железосодержащие соединения	До 0,5

Ячеистобетонная масса и образцы готовились по общепринятым методикам, которые включают дозирование, смешение компонентов до получения однородной массы с заданными технологическими свойствами, формование изделий, тепловлажностную обработку пропариванием.

Предварительная активизация химически инертных полевошпатовых песков обработкой раствором гидроксида кальция приводит к образованию на поверхности зерен заполнителя гидратной пленки, которая способствует интенсификации процессов газовспучивания ячеистобетонной массы и получения изделий с низкой объемной плотностью и, кроме того, гидратная пленка на поверхности заполнителя обеспечивает высокое химическое сродство и степень сцепления заполнителя с продуктами твердения портландцемента, что способствует повышению прочности изделий.

Таким образом, при использовании нестандартного песка полевошпатово-кварцевой минерализации в качестве заполнителя ячеистобетонных масс получены ячеистые бетоны теплоизоляционного назначения с объемной плотностью 300–500 кг/м³ и пределом прочности при сжатии до 4,5 МПа.

СМЕШАННЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.А. Сахарных, С.А. Антипина

Научный руководитель доцент В.Н. Смирнская

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в строительной практике в группе магнезиальных вяжущих и изделий на их основе более востребован ксилолит, используемый в различных направлениях: как конструкционный, декоративный или теплоизоляционный материал.

Для изготовления ксилолитов традиционно применяются магнезиальные вяжущие и древесный заполнитель или наполнитель. Однако, как известно, магнезиальные вяжущие характеризуются низкими значениями коэффициента размягчения – водостойкости, что ограничивает области их использования.

Поэтому целью данной работы является изучение возможностей повышения водостойкости магнезиальных вяжущих и получение смешанных магнезиальных вяжущих для изготовления ксилолитовых изделий теплоизоляционного назначения.

Важнейшим перспективным направлением повышения водостойкости магнезиальных вяжущих является введение добавок природных силикатных материалов, наиболее изученные из которых на современном этапе – диоксид и цеолит.

Основой исследуемого смешанного магнезиального вяжущего являлся каустический магнезит, полученный умеренным (без спекания) обжигом природного магнезита Савинского месторождения, Иркутской области. В качестве силикатной добавки в смешанное магнезиальное вяжущее вводились серпентинитовые отходы Тейского горно-обогатительного комбината в количестве от 30 до 70 % (мас).

Смешанное магнезиальное вяжущее готовилось совместным тонким измельчением каустического магнезита и серпентинитовых отходов до остатка на сите № 008 5-7 % и удельной поверхности вяжущего 2700–3000 см²/г. Экспериментально установлено, что при получении ксилолитовых изделий теплоизоляционного назначения количество силикатной добавки в составе смешанного магнезиального вяжущего не должно превышать 30-40 %, т.к. использование больших количеств высокоплотных серпентинитовых отходов способствует увеличению плотности и снижению пористости изделий, а, следовательно, и понижению их теплоизолирующих свойств.

Для исследований ксилолитовых изделий составлялись сырьевые смеси с различными массовыми соотношениями смешанного магнезиального вяжущего и древесных опилок: 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 и 1:1. Для усиления эффекта поризации ксилолитовых масс использовалась добавка пенообразователя ПБ-2000 (ТУ 2481-185-05744685-01, изготовитель ОАО «Ивхимпром»). Затворение сухой сырьевой смеси для получения ксилолитовой массы необходимой удобоукладываемости осуществлялось раствором хлорида магния плотностью 1200 кг/м³, полученного растворением бишофита (MgCl₂·6H₂O). Уплотнение ксилолитовых масс при формовании изделий производилось штыкованием и трамбованием. Твердение ксилолитовых изделий происходило в условиях воздушно-сухой среды в течение 28 суток, причем первые сутки изделия затвердевали в металлических формах, закрытых с поверхности влажной тканью, затем изделия расформовывались и твердели до набора марочной прочности в течение 27 суток.

Увеличение массовой доли опилок в составе ксилолитовых масс приводит к закономерному снижению объемной плотности изделий от 1300 до 500 кг/м³, а дополнительная поризация масс при введении пенообразователя в количестве 3 % позволяет получать изделия с объемной плотностью 500-350 кг/м³.

Прочностные показатели ксилолитовых изделий изучались на стандартных образцах-балочках размерами 40x40x160 мм и установлено, что с уменьшением доли опилок в составе масс предел прочности при изгибе изменялся от 1,5 до 4,5 МПа, предел прочности при сжатии - от 1,5 до 15 МПа, а при дополнительной поризации масс введением пенообразователя предел прочности при сжатии снизился до 0,5 - 2 МПа.

Водопоглощение ксилолитовых изделий определялось методом насыщения их влагой в условиях повышенной относительной влажности воздушной среды, в которой выдерживались образцы, и составило 50-60 %, что соответствует открытой пористости изделий 30-60 %, а для дополнительно поризованных изделий открытая пористость увеличилась до 75 %; расчетные значения коэффициента теплопроводности исследуемых ксилолитовых изделий находятся в пределах 0,1-0,25 Вт/м·С.

Коэффициент размягчения ксилолитовых изделий рассчитывался как отношение предела прочности при сжатии стандартных образцов, твердеющих в условиях воздушно-влажной среды в насыщенном водой состоянии, к пределу прочности при сжатии образцов, твердеющих в условиях воздушно-сухой среды, и составил 0,7-0,75 для ксилолитовых изделий с минимальным содержанием древесных опилок в составе масс и 0,55-0,65 для дополнительно поризованных ксилолитовых изделий.

Таким образом, для изготовления ксилолитовых изделий теплоизоляционного назначения с объемной плотностью 350-600 кг/м³ на основе смешанного магнезиального вяжущего, состоящего из каустического магнезита и добавок природного силикатного материала в виде серпентинитовых отходов, содержание вводимых добавок не должно превышать 30-40 массовых процентов. Это позволяет получать теплоизоляционные изделия с повышенными значениями коэффициента водостойкости и прочностными показателями, удовлетворяющими требованиям на теплоизоляционные изделия по ГОСТ 5742-76 «Изделия из ячеистых бетонов теплоизоляционные» без применения дорогостоящего портландцемента.

РАЗРАБОТКА МИНЕРАЛОНАПОЛНЕННОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА ДЛЯ КАБЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С.А. Тагильцева¹, А.Н. Рыжакина²

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

¹ЗАО НПП «Полимер-Компаунд», Томск, Россия

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

Материалы, которые использовал человек в своей деятельности, всегда играли важную, а часто определяющую роль в прогрессе цивилизации. Они даже дали названия целым этапам развития человечества: каменный век, бронзовый век, железный век. Конечно, сейчас круг материалов, созданных и используемых в быту и технике, чрезвычайно широк. Однако с небольшой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров. Любая отрасль промышленности немислима без полимерных композитов. Чем больше развиваются отрасли промышленности, тем больше композитов используется, тем выше становится качество этих материалов. Многие из них легче и прочнее лучших металлических сплавов.

Таблица

Результаты испытаний опытных образцов минералонаполненного термоэластопластов для кабельной промышленности

Маркировка	ПТР, г/10мин (230 °С, 2,16 кг) (230 °С, 5,0 кг)	Твердость по Шору А, ед. шкалы Шора (5 сек / 15 сек)	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительная остаточная деформация при разрыве, %	Относительная остаточная деформация сжатия, % (после 24-часовой статической деформации сжатия при 70 °С)	Морозостойкость, °С	tg угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц / Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц	Электрическая прочность при переменном напряжении частоты 50 Гц, кВ/мм
Образец № 1	0,15 / 1,1	A ₅ :74 A ₁₅ :71	3,8	60	10	73,3	>-80	1,1×10 ⁻³ / 2,5	41
Образец № 2	0,10 / 0,65	A ₅ :77 A ₁₅ :73	3,3	60	20	77,5	>-80	1,1×10 ⁻³ / 2,5	37
Образец № 3	0,09 / 0,48	A ₅ :74 A ₁₅ :70	3,3	80	20	61,6	>-80	2,6×10 ⁻³ / 2,4	41
Образец № 4	0,30 / 2,2	A ₅ :73 A ₁₅ :69	3,4	85	10	57,1	>-80	1,2×10 ⁻³ / 2,5	40
Образец № 5	0,24 / 2,0	A ₅ :80 A ₁₅ :77	3,7	100	25	74,7	>-80	2,2×10 ⁻³ / 2,5	32
Образец № 6	0,70 / 5,7	A ₅ :87 A ₁₅ :85	4,9	280	100	68,4	- 60	1,4×10 ⁻⁴ / 2,3	44

Маркетинговые исследования говорят о существенных потребностях рынка кабельной продукции России в материалах для изоляции проводов и кабелей, заменяющих малотехнологичную и неспособную к вторичной переработке вулканизированную резину [1]. Резиновые изоляционные материалы на основе СКЭПТ имеют высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики. Однако в их производстве применяется энергоемкая и длительная по времени стадия вулканизации, во время которой образуются безвозвратные отходы. В последние годы за рубежом интенсивно развивается производство и применение так называемых «динамически» вулканизированных термоэластопластов, сочетающих свойства вулканизированных каучуков при эксплуатации и термопластов в процессе переработки. Термоэластопласт дает возможность создания полностью автоматизированного процесса производства, сокращения расходов энергозатрат, утилизации отходов, а также возможность многократной переработки материала без ухудшения свойств, что обеспечивает огромное снижение стоимости готовой продукции.

Как исходное сырье термоэластопласты дороже каучуков, однако затраты на переработку одного килограмма каучука намного выше, поскольку процесс переработки каучука в готовое изделие включает стадии смешения, формования и вулканизации, что требует высоких капитальных, энергетических и трудовых затрат.

В настоящее время разработкой и производством термоэластопластов за рубежом занимаются более 20 ведущих фирм, которые выпускают порядка сорока различных типов термоэластопластов [2]. Рецептуры изготовления термоэластопластов в литературе не описаны и являются «ноу-хау» фирм. Задачей исследователя, конструирующего композиционный материал, – найти компромисс, учитывая экологические, экономические, конъюнктурные и другие соображения.

На первом этапе было освоено производство динамически сшитого термоэластопласта на основе блоксополимера пропилена с этиленом и отечественного этилен пропиленового каучука СКЭПТ-50, и получен материал для оболочки и изоляции проводов и кабелей, заменяющий дорогие импортные материалы.

Важнейшей составляющей ускорения процессов внедрения новых материалов в кабельную промышленность является экономическая сторона. Одним из самых известных, простых и распространенных способов повышения экономических показателей полимерных материалов является введение в состав композиций относительно дешевых и доступных дисперсных минеральных наполнителей.

Задачей предстоящих исследований явилась разработка минералонаполненных композиций ДТЭП для кабельной промышленности, сочетающих относительную дешевизну с приемлемым комплексом свойств, насколько это возможно, приближающимся к характеристикам уже освоенного ненаполненного кабельного ДТЭП.

Термоэластопласты получали смешением блоксополимера пропилена с этиленом с полиолефиновыми каучуками (СКЭП и СКЭПТ) и наполнителями и стабилизаторами. С целью оптимизации эксплуатационно-важных технических свойств ТЭП и уточнения требований к исходным полимерам в широком диапазоне варьировались содержание каучука и свойства полиолефинов, а также содержание добавок и наполнителей.

Предварительный эксперимент показал, что при степени наполнения ДТЭП дисперсными минеральными наполнителями, такими, как тальк, мел, каолин, больше 30 % мас. резко ухудшается эластичность композиции (у материала появляется даже предел текучести при растяжении). В соответствии с результатами предварительного эксперимента были разработаны составы опытных композиций минералонаполненного термоэластопласты, отличающиеся от стандартного кабельного термоэластопластов повышенным содержанием каучуковой фазы (до 70 % мас.). На основании описанных в литературе способов удешевления каучука путем одновременного введения масла и усиливающего наполнителя, и, опять же в целях увеличения эластичности минералонаполненных композиций, был предложен образец термоэластопласта, часть каучуковой фазы которого, заменили на пластификатор – вазелиновое масло. В одном составе термоэластопласта был опробован вариант частичной замены СКЭПТ на сэвилен (сополимер этилена с винилацетатом), полярные группы которого должны были бы обеспечить снижение поверхностного натяжения на границах фаз: полимер–наполнитель, что могло бы вызвать улучшение физико-механических показателей такого материала без существенного ухудшения его эластичности.

Наработка вышеназванных составов осуществлялась на лабораторном смесителе типа «Бенбери» по стандартным режимам и методикам переработки пластмасс. Результаты лабораторных испытаний свойств полученных образцов композиций минералонаполненных термоэластопластов (таблица) свидетельствуют о том, что:

1) Составы с 70% содержанием СКЭПТ-50 (обр. 1÷3) имеют приемлемые показатели высокоэластичности (относительное остаточное удлинение при растяжении и сжатии), однако уровень их физико-механических показателей не высок;

2) Состав, содержащий мел «Nordkalk» (обр. 1), по сравнению с аналогичными композициями, содержащими тальк (обр. 2) и каолин (обр. 3), имеет лучшие показатели по технологичности (показатель текучести расплава), прочности и, в целом, неплохие диэлектрические характеристики. Состав, содержащий каолин (обр. 3), имеет лучшие показатели по относительному удлинению при разрыве и относительной остаточной деформации после сжатия. Состав с тальком (обр. 2) уступает обоим аналогам практически по всем показателям.

3) Замена в составе (обр. 1) части СКЭПТ-50 на пластифицирующий агент – вазелиновое масло, приводит к некоторому снижению прочности, но резко улучшаются показатели эластичности без заметного ухудшения диэлектрических свойств (обр. 4).

4) Замена в этом же составе (обр. 1) части СКЭПТ-50 на сэвилен, напротив, заметно ухудшает показатели высокоэластичности (обр. 5). Уровень диэлектрики также несколько снижается, уровень физико-механических характеристик не претерпевает существенного улучшения.

5) Характеристики наполнителей и их дозировка оказывают существенное влияние на свойства ТЭП. Показано, что дозировки наполнителя, оптимальные с учетом механических, технологических и др. показателей зависят от многих факторов – наличия пластификатора, строения цепи полиолефинов и их молекулярных характеристик. В зависимости от этих факторов оптимальные дозировки наполнителя изменяются в несколько раз.

Таким образом, из представленных выше материалов, наиболее предпочтительным выглядит состав, содержащий мел марки «Nordkalk» (обр. 4) с дополнительным введением пластификатора – вазелинового масла. Однако для повышения уровня его прочностных показателей требуются определенные корректировки в составе: понижение содержания в нем эластомера – каучука и пластификатора в пользу полипропилена.

В последующем был предложен новый состав минералонаполненной композиции ТЭП, осуществлена его наработка на лабораторном смесителе «Бенбери». Результаты испытаний подтвердили эффект улучшения прочностных характеристик без существенного ухудшения других параметров, за счет сделанных корректировок

в составе данной композиции (обр. 6). Данный состав был наработан на двушнековом экструдере и отослан для проведения расширенных испытаний во ВНИИКП.

Можно выделить ряд преимуществ полученного материала:

- материал относится к новому классу конструкционных материалов на отечественном рынке;
- обладает возможностью использования во всех отраслях промышленности;
- перерабатывается всеми известными способами с применением стандартного оборудования для пластмасс;
- имеет более низкий удельный вес, по сравнению с традиционными резиновыми техническими изделиями;
- перерабатывается по безотходной технологии с высокой скоростью изготовления изделий с возможностью многократной переработки материала без ухудшения основных технических характеристик;
- обладает высокой прочностью на разрыв, сопротивлением к истиранию, динамической усталости, стойкостью к воздействию агрессивных сред.

Высокие характеристики, сочетающие эластичные и эксплуатационные свойства вулканизованных резин, конструкционные свойства термопластов при переработке ставят динамически сшитые термоэластопласты в ряд наиболее современных и перспективных материалов для всего спектра экономики.

Литература

1. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // Соросовский образовательный журнал, 1995. - № 1. – С. 15-16.
2. Karlsson A. New analytical methods for silicon elastomers used in drug delivery systems. – Stockholm, 2003.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ЦИАНИДАМ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ БИООКИСЛЕННЫХ ТРУДНОБОГАТИМЫХ РУД

Т.А. Углова, Э.Г. Ковырева

Научный руководитель доцент М.З. Серебряная

Днепропетровский национальный университет, г. Днепропетровск, Украина

Географическое положение Украины и наличие в густонаселенном и промышленном Приднпровье перспективных для освоения месторождений золота ставит определенные требования как для размещения обогащательных фабрик так и относительно внедрения определенных технологий. Большинство существующих в настоящее время методов выщелачивания золота базируются на применении растворов цианидов. Эти методы технологичны, экономически целесообразны, но имеют один очень весомый недостаток – они экологически опасны. Цианиды – это токсичные вещества, которые в очень малых концентрациях вредят существованию растений, животных и людей. Известны примеры на золотодобывающих предприятиях, когда аварийные сбросы сточных вод приводили к многомиллионным потерям (в частности в Румынии). Поэтому при разработке способов выщелачивания золота из золотосодержащих руд месторождений Украины нужно иметь в виду, что технологии извлечения золота должны быть в первую очередь экологически безопасны.

В предыдущих работах показано, что необходимый при переработке золотосодержащих труднообогатимых руд Сергеевского месторождения этап окисления сульфидов может быть проведен с применением биотехнологического способа, который имеет значительные экологические преимущества перед другими (обжиг, химическое окисление, гидрометаллургическая переработка).

Второй этап переработки труднообогатимых руд – растворение золота – может быть осуществлен с применением целого ряда соединений, а именно растворов галогенов, сложных органических веществ, минеральных кислот, тиосульфатов и тиомочевин. Наше внимание было привлечено как раз к последним веществам. Этот выбор базируется на простоте технологического воплощения процесса, нетоксичности перечисленных веществ и экономической целесообразности.

Ниже приведены данные об условиях протекания процесса растворения золота из биоокисленных проб Сергеевской руды в растворах тиомочевин и тиосульфатов. По экспериментальным данным уровень биоокисления сульфидов в пробах составил 62 %.

Эксперименты по растворению биоокисленных проб проводили при соотношении твердое:жидкое=1:5; раствор тиосульфата (2 %; 10 %) доводился щелочью до pH=10,5; раствор тиомочевин (2 %; 10 %) подкислялся до pH=2,5 минеральными кислотами. В течение двух суток проводилось постоянное встряхивание смесей.

При контакте с рудой происходят изменения в реакционных смесях: pH раствора тиосульфата сдвигается в кислую сторону, а раствор тиомочевин – в щелочную. Это связано с растворением определенных минералов в кислой или щелочной средах. Принципиально отличаются показатели e_h : раствор тиосульфата приобретает отрицательные значения, а раствор тиомочевин – положительные.

Нами изучена целесообразность применения определенных минеральных кислот или щелочей для поддержания начального уровня pH в растворах тиосульфата и тиомочевин.

Полученные данные показывают, что с этой целью растворение тиомочевин в сульфатной кислоте более эффективно, чем в нитратной кислоте, а растворение тиосульфата в гидроксиде натрия эффективнее, чем в растворе гидроксида аммония.

Контроль за процессом растворения золота из биоокисленных руд осуществляли по падению его содержания в твердой фазе. Процесс биоокисления приводит к изначальному падению содержания золота в пробах, который не превышает на 7-е сутки 4,52-7,54 % и на 14-е сутки 13,20-16,98 % (табл. 1).

Эффективность применения растворов тиомочевины и тиосульфата изучалась в различных условиях. Обращалось внимание на концентрацию растворителей и влияние определенных щелочей или кислот, которые применялись для создания кислых или щелочных сред.

Таблица 1

Влияние биоокисления на содержание золота в пробах

Содержание золота, г/т	Условия биоокисления			
	среда К ₉ с содержанием 8 г/дм ³ Fe (II)		среда К ₉ без содержания Fe (II)	
	седьмые сутки	четырнадцатые сутки	седьмые сутки	четырнадцатые сутки
	2,53	2,30	2,45	2,20

Примечание. Начальное содержание золота в исследуемой пробе 2,65 г/т.

В табл. 2 приведены данные эффективности применения растворов тиомочевины и тиосульфата для выщелачивания золота.

Таблица 2

Влияние растворов тиомочевины и тиосульфата на извлечение золота из биоокисленных проб

Условия растворения проб	Содержание золота после эксперимента, г/т	Процент извлечения золота
Раствор тиомочевины (10%) в нитратной кислоте	1,22	53,96
Раствор тиомочевины (10%) в сульфатной кислоте	0,6	77,35
Раствор тиомочевины (2%) в сульфатной кислоте	1,4	47,16
Раствор тиосульфата (10%) в гидроксиде аммония	0,75	71,69
Раствор тиосульфата (10%) в гидроксиде натрия	0,92	65,28
Раствор тиосульфата (2%) в гидроксиде натрия	1,48	44,15

Примечание: Соотношение твердое:жидкое составляет 1:10, исходное содержание золота в пробе – 2,65 г/т.

Контроль полноты извлечения золота осуществлялся по содержанию золота в твердой фазе до и после эксперимента.

Анализ полученных данных показывает, что при растворении биоокисленных проб в тиомочевине (10 %-ный раствор в сульфатной или нитратной кислотах) может быть извлечено от 53,96 % до 77,35 % золота. Применение 2 %-го раствора дает результат в 1,64 раза хуже, чем в случае применения 10 %-го раствора. При подкислении растворов тиомочевины сульфатной кислотой, результаты выше, чем при применении нитратной кислоты.

Использование растворов тиосульфата также позволяет извлекать значительное количество золота (до 71,6 %). Наиболее эффективным является применение 10 %-го раствора тиосульфата в гидроксиде аммония.

Полученные данные свидетельствуют об эффективности использования растворов тиомочевины и тиосульфатов для растворения золота из биоокисленных проб Сергеевской руды.

Следует предположить, что при более полном окислении сульфидов будет достигнуто более эффективное извлечение золота.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

М.А. Феценко, Ю.С. Медведева

Научный руководитель доцент Э.Р. Бариева

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

Одной из основных проблем предприятий теплоэнергетического комплекса, работающих на твердом топливе, является хранение и утилизация золошлаковых отходов. Между тем золошлаковые отходы представляют собой вторичные минерально-сырьевые ресурсы для производства товарной продукции [1-3]. Одним из наиболее крупных потребителей золошлаковых материалов по праву является строительная индустрия. Существующие способы переработки данных отходов в этой сфере весьма разнообразны, что обусловлено различным вещественным составом, присутствующих в них зольных компонентов.

На территории Казани располагается лишь одна тепловая электроцентраль, периодически работающая на твердом энергетическом топливе – Казанская ТЭЦ-2. Большую часть года основным топливом для Казанской ТЭЦ-2 служит природный газ, уголь является резервным топливом, которое используется преимущественно в отопительный сезон. Однако, даже при таком ограниченном сроке сжигания угля образуется достаточно большой объем золошлаковых отходов.

Золошлаковые отходы Казанской ТЭЦ-2 складированы на золоотвалах, один из которых расположен на окраине г. Казани в пределах промышленной зоны Кировского района.

По результатам проведенного гранулометрического анализа золовые частички на золоотвале имеют средний размер от 0.01 до 0.1 мм, что соответствует алевритовой фракции природного терригенного материала.

Проведенный рентгенографический анализ показал, что золошлаковые отходы характеризуются относительно однородным вещественным составом. Во всех изученных образцах преобладающей фазой является аморфное вещество, представленное сферическими частичками кремнезема. На рентгеновских дифрактограммах аморфная фаза проявляется в виде широкого гало в области углов $10,0 - 40,0^\circ$. Кристаллические фазы находятся в меньшем количестве. По условиям образования минеральные вещества, обнаруженные на золоотвале, можно разделить на две группы. Первую группу представляют минералы, которые образовались в результате термического преобразования зольной компоненты углей в процессе их сжигания при температуре около 1200°C . К ним относятся кварц (SiO_2), муллит (Al_4SiO_8), гематит (Fe_2O_3) и магнетит (FeFe_2O_4). Вторую группу представляют минералы, образовавшиеся на самом золоотвале уже после складирования золошлаков. К этой группе относятся кальцит (CaCO_3) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Причем последний, скорее всего, является сезонным минералом, поскольку встречается локальными участками в виде белого налета вблизи водоемов-осветлителей только в сухую жаркую погоду. Все выявленные минеральные фазы в составе золошлаковых отходов являются химически и биохимически инертными веществами.

Учитывая состояние складированных золошлаковых отходов, их состав, однородность, физико-механические свойства, а также пространственное расположение золоотвала в пределах промышленной зоны г. Казани, исключая дорогостоящие транспортные перевозки, можно рассматривать золошлаки Казанской ТЭЦ-2 в качестве перспективного вторичного сырья для таких видов производств, как изготовление железобетонных конструкций, белого силикатного и красного керамического кирпича.

В данной работе рассматривается одна из возможностей рециклинга золошлаковых материалов в производстве железобетонных конструкций. Чтобы оценить возможность использования золошлаковых отходов Казанской ТЭЦ-2 в качестве минерального наполнителя в бетонные изделия были проведены серии модельных экспериментов.

Поскольку минеральный состав зол и шлаков существенно отличается от состава природного песчаного материала, то в первую очередь следовало установить, не приведет ли введение золошлаковых наполнителей в бетон к ухудшению физико-механических характеристик изделий. Кубики цементных камней, с различным содержанием золошлаковым отходов, испытывались на прочность путем сжатия под прессом в соответствии с ГОСТ 310.4-81. Результаты испытаний показали, что прочность изделий на сжатие существенно зависит от относительного содержания в них добавки золошлаковых отходов. При введении в цементный клинкер до 30% золошлаковой добавки наблюдается устойчивая тенденция увеличения прочности изделий, после 30% – прочностные характеристики снижаются (табл. 1). Подобная закономерность обусловлена следующими причинами. Твердые частички золошлаков за счет своей поверхностной активности являются своеобразными центрами кристаллизации, ускоряющими процесс формирования и роста новообразованных фаз цементного клинкера при затворении его водой. Именно за счет увеличения доли новообразований и возрастает прочность цементных камней. На определенном этапе, в данном случае при содержании золошлаковой компоненты в клинкере свыше 30%, твердых частичек становится слишком много. Они начинают агрегировать, т.е. слипаться между собой в крупные агрегаты, образуя локальные участки, в которых сила сцепления несколько меньше по сравнению с основной массой. По мере увеличения содержания золошлаковой добавки неоднородность структуры цементного камня постепенно возрастает, что приводит к прогрессирующему снижению их прочностных характеристик. Как видно из таблицы 1, наиболее оптимальное количество добавки золошлаковых материалов находится на уровне 25-30 % от массы цементного клинкера. Именно при таком ее содержании в цементной смеси наблюдается максимальное (на 20 %) повышение прочности цементных камней, изготовленных на основе портландцемента.

Таблица 1

Изменение прочности цементных изделий на сжатие в зависимости от содержания в них золошлаковой добавки

№п.п	Содержание золошлаковой добавки в цементном камне, %	Плотность изделий, $\text{кг}/\text{см}^3$	Прочность изделий на сжатие, МПа	Относительное повышение прочности, %
1	0	1760	44,0	100
2	10	2000	47,6	108
3	20	2210	52,6	120
4	30	2200	52,4	119
5	40	1540	35,8	81
6	50	970	23,1	53

В работе также была рассмотрена возможность повышения эффективности влияния золошлаковых материалов на физико-механические характеристики цементных камней путем их термической обработки. С этой целью в цементные клинкеры вводили золошлаковые добавки, отожженные при температурах 200, 400, 600 и 800°C . Из полученных композитов изготавливали цементные кубики, которые после положенной выдержки во влажной среде испытывались на сжатие. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2

Изменение прочности цементных изделий на сжатие в зависимости от температуры обжига золошлаковой добавки

№п.п.	Содержание золошлаковой добавки в цементном камне, %	Температура обжига добавки, °С	Прочность изделий на сжатие, МПа	Относительное повышение прочности, %
1	25	0	52,4	100
2	25	200	63,9	122
3	25	400	65,5	125
4	25	600	56,5	108
5	25	800	54,0	103

Как видно из таблицы 2 термическая обработка золошлаковых материалов существенно повышает их влияние на физико-механические свойства цементных камней. Наиболее лучшими прочностными свойствами характеризуются цементные камни, содержащие золошлаковые материалы, отожженные при температурах 200 и 400°С. Добавки, отожженные при температурах 600 и 800°С, по сравнению с ними оказывают менее активное влияние на прочность цементных изделий. Очевидно, это связано с термическими преобразованиями минеральных компонентов золошлаковых отходов. Как показывают исследования, при температурах свыше 600°С в золошлаках происходят две реакции. Первая – это разложение кальцита с образованием СаО и СО₂↑, вторая – переход магнетита в гематит за счет окисления Fe²⁺, входящего в кристаллическую структуру FeFe₂O₄. По всей видимости, в ходе этих реакций происходит частичная релаксация активных центров на поверхности более устойчивых минеральных компонентов золошлаковых материалов, что и приводит к постепенному снижению их эффективности.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Введение исходных золошлаковых материалов в количестве 20-30% в состав цементного клинкера увеличивает прочность изделий (цементных камней) в среднем на 20%.
2. Золошлаковые добавки, в отличие от природного песка, являются не инертными наполнителями, а активными минеральными добавками, которые оказывают существенного влияние на твердение цементного камня.
3. Эффективность влияния золошлаковых добавок на процесс твердения цементного камня можно регулировать путем термообработки золошлаковых смесей. Наибольшая эффективность наблюдается при обжиге золошлаковых материалов в диапазоне температур от 200 до 400°С. В этом случае они повышают прочность цементных камней на 40-45%.

Также можно сделать заключение, что золошлаковые отходы Казанской ТЭЦ-2 могут использоваться в качестве минеральных наполнителей в производстве железобетонных конструкций, заменяя более дорогой природный песчаный материал. Кроме того, золошлаковые смеси могут найти применение и в технологии приготовления вяжущих растворов на основе портландцемента в качестве активных минеральных добавок. Использование их в подобном качестве обеспечит сокращение расхода цемента, при обеспечении требуемого по нормативным показателям качества.

Литература

1. Боброва А.А., Трупилов М.Ю., Погребняк Е.В., Абакшин В.А. Физико-химические свойства и активность золошлаков Ивановской ТЭЦ-3 // Учен. Зап. Инж. – технол. Фак. Иван. Гос. Архит. – строит. Акад. – 1997. - №1. - С. 3-8.
2. Козлова В.К., Барсукова С.В., Карпова Ю.В. Отвальные золошлаковые смеси в качестве сырьевого компонента для производства портландцементного клинкера // Резервы произ-ва стр. мат-ов Алтайский гос.тех.ун-т. Барнаул. Изд-во АлтГТУ, 1999. –С.106-109
3. Тараканов О.В., Калашников В.И. Бетоны с добавками активаторов твердения на основе вторичного сырья // Пенза: Изд-во ПГАСА, 2001. – 318 с.