

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

В.А. Лотов, профессор

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одним из наиболее эффективных направлений преодоления экономического кризиса в России является резкая интенсификация строительной индустрии, которая будет выполнять роль своеобразного локомотива, инициирующего движение и поступательное развитие машиностроения, энергетики и добычи различных видов минерального сырья. Наличие этих трех составляющих является необходимым условием при организации любой из многочисленных технологий получения строительных материалов или изделий, и особая роль принадлежит сырью.

В технологии строительных материалов широко используются не только коренные породы месторождений минерального сырья, но и отходы добычи рудных и нерудных минералов, а также различные техногенные отходы. Эффективное и рациональное использование этих сырьевых материалов является основным направлением исследований, проводимых на кафедре технологии силикатов и наноматериалов ТПУ в течение более 50 лет.

Например, установлено, что на основе покровных суглинков и карбонатных пород Каменского месторождения можно получать портландцемент марки М400 и выше, а также первосортную известь, так как в известняке содержание оксида кальция составляет 53–54 %, при небольшом (до 2 %) содержании оксида магния и алюмосиликатов (2–8 %). Студентами кафедры выполнен комплексный проект строительства цементного завода вблизи месторождения и недалеко от станции Межениновка. Конечно, строительство современной технологической линии на этом месторождении не совсем целесообразно, однако постройка минизавода с производительностью до 500 тыс. тонн цемента в год с использованием спекательных решеток, шахтных печей или флоат-способа вполне осуществимо.

Вызывает сожаление крайне нерациональное использование такого известняка в настоящее время, из которого готовят щебень для отсыпки дорог и железнодорожных путей. Аналогично обстоят дела и с использованием глинистых сланцев Семилуженского месторождения, которые являются уникальным природным сырьем для производства керамзита мелких (5–8 мм) и средних (8–15 мм) фракций с плотностью 200–400 кг/м³. Сланцы этого месторождения содержат достаточное количество органических веществ, обеспечивающих вспучивание и увеличение объема исходных зерен в 3–4 раза при термообработке.

Весьма перспективным сырьем для производства белого и цветных цементов является кальцит-воластонитовые породы Слюдянского месторождения, являющиеся побочным продуктом добычи воластонита, а также доменные гранулированные шлаки Кузнецкого металлургического комбината (КМК). Химический состав этих материалов, сырьевой смеси и синтезируемого клинкера представлен в табл.

Таблица

Химический состав сырьевой смеси и синтезируемого клинкера

Материал	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Δmпр	Прочие
К-В порода	37,02	40,02	0,43	-	1,08	-	13,44	-
Шлак КМК	38,35	42,38	4,81	13,16	0,82	0,24	-	0,24
Сырьевая смесь	23,43	65,60	2,00	5,22	0,56	0,09	2,98	0,09
Клинкер	24,13	67,57	2,06	5,38	0,58	0,09	-	0,09

Кальцит-воластонит представляет собой кристаллическую породу белого цвета с небольшой прочностью. Минералы доменного шлака представлены анортитом, псевдоволластонитом, окерманитом и геленитом.

Сырьевая смесь оптимального состава получена при следующем содержании компонентов: К-В порода – 22,20 %, шлак – 39,67 %, добавка CaO – 38,13 %. Такой состав обеспечивает содержание жидкой фазы в клинкере – 20,86 %, которая необходима для образования основного клинкерного минерала 3CaO·SiO₂. Обжиг тонкодисперсной (Суд = 300 м²/кг) брикетированной сырьевой смеси проводили при температуре 1450 °С в течение 60 мин. После обжига брикеты резко охлаждались в воде и затем клинкер измельчался в шаровой мельнице совместно с гипсом (5 %) и доменным шлаком (15 %) до дисперсности частиц менее 80 мкм.

Выбранный состав сырьевой смеси обеспечивает получение клинкера со следующим содержанием минералов: 3CaO·SiO₂ – 54,64 %, 2CaO·SiO₂ – 27,97 %, 3CaO·Al₂O₃ – 13,16 %, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ – 1,75 %. Белый цемент на основе этого клинкера (степень белизны – 78 %) имеет марку 400, что подтверждает целесообразность использования отходов при производстве весьма дефицитного материала.

Доменные гранулированные шлаки являются прекрасным исходным сырьем для производства плотных и ячеистых шлакощелочных бетонов, обладающих существенными преимуществами по прочности и долговечности по сравнению с цементными бетонами. При затворении тонкомолотого шлака ($S_{уд} = 350\text{--}400 \text{ м}^2/\text{кг}$) растворами каустической или кальцинированной соды, а также раствором жидкого стекла с модулем 1,2–1,5 получены плотные бетоны с прочностью (28 сут.) от 40 до 75 МПа и ячеистый газобетон с плотностью $400 \text{ кг}/\text{м}^3$, прочностью до 2,5 МПа и коэффициентом теплопроводности $0,087 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{град}$.

Весьма перспективно использование при получении теплоизоляционных газобетонов так называемых «корольков», образующихся при производстве базальтового тонкого волокна. При затворении тонкодисперсных ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$) порошков раствором жидкого стекла с модулем 1,5 получен ячеистый бетон с плотностью $400 \text{ кг}/\text{м}^3$.

В последнее время в технологии строительства активно внедряется пенополистиролбетон, обладающий достаточно хорошими строительно-техническими характеристиками. Но этот материал обладает одним существенным недостатком – носителем структуры бетона являются гранулы вспененного полистирола, которые при нагреве до температуры $150 \text{ }^\circ\text{C}$ начинают плавиться и терять свою форму, пористую структуру, что приводит к значительному увеличению теплопроводности изделий. Кроме того, наличие цементно-песчаной матрицы в пустотах между полистирольными гранулами, не позволяет получать изделия с плотностью менее $800\text{--}900 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Этих недостатков нет у предложенного нами материала, в котором вместо пенополистирольных гранул используются гранулы силипора размером 5–6 мм. Эти гранулы имеют неорганическую природу и получены на основе растворимого силиката натрия. Свободное поровое пространство между гранулами заполняется цементным тестом, наполненным золой или зольными микросферами, что позволяет получать легкие бетоны с плотностью $500\text{--}600 \text{ кг}/\text{м}^3$ и хорошей прочностью.

Ценным сырьем для производства строительных теплоизоляционных материалов являются породы, содержащие кремнезем в высокодисперсном состоянии – диатомиты, трепелы, опоки, маршалиты и микрокремнезем (отход производства ферросилиция). Эти материалы используются при производстве высокопрочных бетонов и получении жидкого стекла методом прямого синтеза путем растворения кремнезема в растворе щелочи в автоклаве при давлении 1,0–1,2 МПа.

Полученное жидкое стекло используется при приготовлении стеклобисера или формовочных смесей, которые после подсушки помещаются в металлические формы с замкнутым объемом. В этих формах при $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит поризация гранул и они заполняют весь объем формы, в результате чего получается термопеносиликат – теплоизоляционный материал с плотностью $150\text{--}200 \text{ кг}/\text{м}^3$, прочностью 1,0–1,5 МПа и коэффициентом теплопроводности $0,07\text{--}0,08 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{град}$, имеющий жесткую структуру и заданную геометрическую форму и размеры.

Из всех известных теплоизоляционных материалов наилучшими эксплуатационными свойствами обладает пеностекло. Производство этого материала при нашем непосредственном участии организовано на Томском ДСК, которые используют в своей технологии отходы стеклобой Томского электролампового завода.

Узким местом этой технологии является исходное сырье – стеклобой. Для решения этой проблемы на кафедре ТСН проводятся работы, связанные с использованием горных пород и техногенных отходов для варки стекла. Установлено, что такие материалы как суглинки, цеолитовые породы, нефелиновые сиениты, горельники, отходы добычи гранита, золы ТЭЦ и др. можно использовать в качестве основного компонента стекольной шихты (до 65 %) и варить стекло при $t = 1100\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$, вместо $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Длительность варки стекла значительно сокращается, так как нет необходимости проводить осветление и гомогенизацию стекла. После помола такого стекла до $S_{уд} = 400\text{--}500 \text{ м}^2/\text{кг}$ совместно с углеродистым газообразователем получается пеностекольная шихта, из которой получено мелкоячеистое (2 мм) пеностекло с замкнутыми порами и плотностью $175\text{--}300 \text{ кг}/\text{м}^3$, низкой теплопроводностью и повышенной прочностью.

Объектом наших исследований являются и нефелиновые шламы – отходы производства глинозема на Ачинском глиноземном комбинате. В последнее время объем этих отходов постоянно увеличивается, так как цементное производство комбината находится в критическом состоянии. Исследованиями установлено, что нефелиновые шламы можно использовать при получении нефелинощелочных ячеистых бетонов по технологии, аналогичной технологии шлакощелочных ячеистых бетонов.

Приведенные примеры показывают, что на основе природного и техногенного минерального сырья можно получать широкий спектр самых разнообразных строительных материалов и изделий, а более тесное сотрудничество геологов, химиков-технологов и производственников позволит существенно расширить сырьевую базу строительной индустрии, повысить эффективность использования месторождений рудного и нерудного сырья.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

А.В. Аверкова

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

В связи с постоянным повышением стоимости энергоресурсов актуальным является снижение энергозатрат как в производстве эффективных строительных материалов, так и при эксплуатации зданий. Уменьшение теплопотерь в зданиях обеспечивается за счет использования новых эффективных, в том числе и зернистых, теплоизоляционных материалов на основе отходов промышленности. Утилизация отходов особенно актуальна в регионах и городах с большой концентрацией промышленных предприятий. В восточносибирском регионе особого

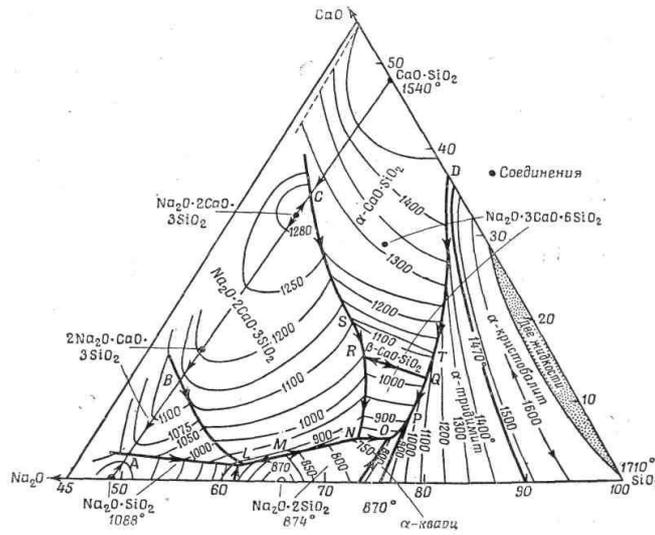
внимания заслуживают отходы, содержащие активный микрокремнезем, ежегодный объем которых достигает 18 тыс. т [2].

Целью настоящей работы является исследование микрокремнеземистых отходов Братского завода ферросплавов и разработка технологии получения теплоизоляционного материала на его основе.

Радиометрические исследования, выполненные ранее [1], свидетельствуют, что микрокремнеземистые отходы, в том числе в виде пыли, нетоксичны, отвечают гигиеническим требованиям по содержанию радионуклидов и являются, таким образом, экологически безопасным сырьем.

По данным рентгенофазового анализа, промышленные отходы представлены преимущественно аморфным микрокремнеземом и включают в незначительном количестве кристаллический кремний, карборунд и графит.

В результате оценки химического, минерального и гранулометрического состава отходов, определены вид и количество минеральных добавок для формирования пористой и одновременно достаточно прочной структуры материала. На основе анализа диаграммы состояния и построения кривой плавкости определен базовый температурный режим вспенивания шихт.



Фиг. 456. Частная система метасиликат натрия — метасиликат кальция — кремнезем (Morey, Bowen).

Рис. 1. Диаграмма состояния $Na_2O-CaO-SiO_2$

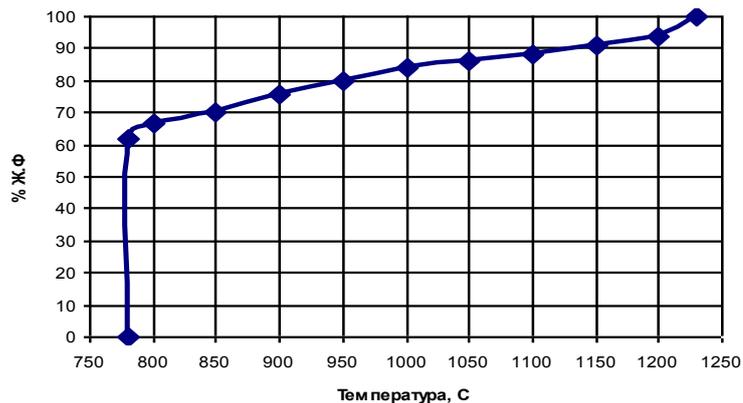


Рис. 2. Кривая плавкости диаграммы $Na_2O-CaO-SiO_2$

Для шихт разработанных составов, включающих дополнительно природный доломит и синтетическую соду, разработаны режимы гранулирования и выполнены исследования физико-химических превращений, происходящих в гранулах при термообработке, определяющих процессы структурирования гранул.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Δтпрк
Микрокремнезем (г.Братск)	92,06	0,84	0,46	0,72	0,82	0,39	3,49
Сода (г. Стерлитамак)	–	–	–	–	–	57,2	42,8
Доломит (Шерегеш)	1,5	1,0	0,25	32,0	18,0	–	47,25

Таблица 2

Компонентный состав шихты

Сырьевые материалы	Вес. части	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
Микрокремнезем (г.Братск)	78,2	72,0	0,65	0,36	0,56	0,64	0,30
Сода (г.Стерлитамак)	24,5	–	–	–	–	–	14,0
Доломит (Шерегеш)	21,8	0,327	0,218	0,054	6,97	3,92	–
Σ	124,5	72,327	0,874	0,41	7,53	4,56	14,3

Установлен температурный режим получения гранулированного материала, при котором образуется до 70 % жидкой фазы, что является достаточным для упрочнения гранул при сохранении высокого уровня пористости. При этом достигается значение объемной массы до 150 кг/м³, а водопоглощение соответствует требуемым значениям по ГОСТ 9758-86 Заполнители пористые неорганические для строительных работ.

Таблица 3

Свойства гранулированного продукта и пеностекла

	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Водопоглощение, %
Гранула пеностеклокристаллического материала на основе микрокремнезема	182	0,9	8,86
Пеностекло	150–200	0,5–1,0	до 10

Показано, что в качестве газообразователя рационально использовать сажу, которая обеспечивает получение однородной мелкопористой структуры при минимальном введении в шихту – до 1 % и является самым дешевым и недефицитным из промышленных газообразователей.

Совокупность полученных данных позволяет сделать заключение, что использование экологически чистых промышленных отходов производства ферросплавов, содержащих активный микрокремнезем, позволяет получить теплоизоляционный материал, аналогичный высококачественному пеностеклу, без энергоемкой технологической стадии – варки стекла.

Литература

1. Гершанович Г.Л. Добавка микрокремнеземистых отходов ЭТЦКК Братского алюминиевого завода в строительные растворы и другие цементные композиции.// Отчет о научно-исследовательской работе по теме №7. Инв.№ ОИСМ УП-1068. - Братск, 1990. - 768 с.
2. Лохова Н. А. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема. - Братск.: Братский ГТУ. – 2002. – 163 с.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОБОГАЩЕНИЯ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ

К.В. Адамчук, А.А. Решетова

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

На месторождениях Западной Сибири для интенсификации добычи нефти широко используют гидравлический разрыв пласта (ГРП). 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 (пропант), закрепляющий трещины в раскрытом состоянии после снятия избыточного давления [1].

Известно использование в качестве пропантов кварцевый песок, ореховой скорлупы, алюминия и его сплавов, деревянные стружки, измельченного кокса, стеклянные шарики, диоксид циркония, нитрид и карбид кремния. Из перечисленных веществ, предложенных в качестве пропанта, наиболее широкое практическое применение нашел кварцевый 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 возникла необходимость синтетических пропантов средней и высокой прочности. В настоящее время в России при проведении ГРП используют пропанты зарубежного производства, имеющие высокую стоимость.

Совокупность физико-механических и химических свойств пропантов в сильной степени влияет на эффективность проводимого гидроразрыва. Основное влияние на эти свойства оказывает состав шихты, из которой получают пропанты.

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

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 получить сферические гранулы для последующего упрочнения – муллитизации.

Эти компоненты вводят в шихту с помощью алюмосиликатного сырья с содержанием Al_2O_3 больше 28 % (глин, каолинов, бокситов и их смесей) 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. Традиционным сырьем для получения пропантов высокой прочности и низкой насыпной плотности являются каолины. Одним из перспективных месторождений каолинов на территории Сибири является Кампановское месторождение.

Кампановское месторождение каолинов расположено в 17 км от ст. Балай Красноярской ж.д. в районе п. Кампан. Генетически оно связано с наиболее мощным из месторождений каолинов и огнеупорных глин центральной Сибири – Краваль-Балайским. Каолин Кампановского участка залегает в кварцево-каолиновой толще гнездами мощностью от 1 до 2,3 м. Запасы каолинов определяются по категориям: В - 178 тыс. т, С - 48 тыс. т. По внешним признакам кампановский каолин однороден с краваль-балайским и подразделяется на 3 сорта: первый сорт, под названием «кристалл», представляет собой куски плотной каолиновой породы, трудно распускаемой в воде, второй сорт - менее плотный с содержанием до 10 % кварцевого песка и гравия, третий сорт каолина – с примесью до 20–25 % кварцевого компонента.

Особенностью каолина-сырца Кампановского месторождения является сосредоточение железистых и титаносодержащих примесей (до 2,5 %) преимущественно в тонкодисперсных фракциях, что независимо от способа обогащения (сухого или мокрого без химического обогащения) и степени обогащения определяет его бесперспективность для использования в технологиях керамики с белым черепком. Кроме того, присутствие в циклонных продуктах повышенного содержания (до 25 – 30%) измельченного кварца обеспечивает повышение температуры их полного спекания более 1400 °С.

На данный момент организовано промышленное обогащение каолина Кампановского месторождения по сухому способу, которое обеспечивает получение продуктов, с различным содержанием каолинита.

Воздушное обогащение каолина осуществляется путем избирательного измельчения каолиновой породы в дробилках и мельницах ударного действия и последующей воздушной классификацией измельченной породы в сепараторах различного типа. В настоящее время оно постепенно совершенствуется как в отношении аппаратуры, так и в отношении методов регулирования технологического процесса.

В первоначальный период работы фабрики по обогащению кампановского каолина степень обогащения была невысокой. Наиболее качественный продукт получали на рукавном фильтре, все остальные виды продуктов обогащения, получаемые в бункерах циклонов, оставались запесоченными, что сказывалось на снижении количества оксида алюминия, а также сохранялось повышенное содержание щелочей.

С целью получения обогащенных каолинов с максимальным возможным выходом готового продукта была проведена отработка режимов параметров технологической линии. В результате подбора режимов и параметров работы технологической линии обогащения удалось повысить степень извлечения каолинита и уменьшить запесоченность продуктов обогащения. Данные для сравнения химического составов продуктов обогащения кампановского каолина до и после отработки параметров и режимов обогащения представлены в табл. 1.

По данным рентгенографии продукты обогащения, полученные в бункере циклона-3 и на рукавном фильтре, не зависимо от режимов обогащения представляют собой полиминеральную породу, тонкодисперсная (глинистая) часть которой представлена каолинитом, о чем свидетельствуют интенсивные, хорошо разрешенные рентгеновские рефлексы с $d\alpha/n$ – 0,714; 0,357; 0,256 нм и др., с некоторым содержанием гидрослюда типа иллита ($d\alpha/n$ – 1,04; 0,448; 0,256 нм). Грубодисперсная (неглинистая) каолинов сложена, в основном, кварцем ($d\alpha/n$ – 0,424; 0,334; 0,229 нм).

Сопоставление данных химического и рентгенофазового анализов позволяет расчетным способом количественно оценить минералогический состав используемых каолинов (табл. 2).

Изменение параметров и режимов обогащения положительно сказалось на повышении выхода каолинита, особенно на пробе, полученной на рукавном фильтре.

Таблица 1

Химический состав каолина-сырца и продуктов обогащения до и после оптимизации режимов обогащения

Вид каолина	Содержание, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	ппп
Каолин-сырец	50,80-51,11	31,81-32,35	0,78-0,83	1,50-1,54	0,85-0,91	0,35-0,48	0,01	1,98-2,58	0,35-0,48	10,60-10,68
Продукты в первоначальном режиме обогащения										
БЦ-3	56,60	27,03	1,17	2,05	1,44	0,66	0,02	2,20	0,18	9,28
Р/Ф	50,18	32,13	1,04	2,31	1,43	0,68	0,03	1,37	0,13	11,36
Продукты после оптимизации режимов обогащения										
БЦ-3	53,4	30,8	0,71	1,72	0,17	0,16	-	1,95	-	10,5
Р/Ф	49,7	33,0	0,87	1,8	0,18	0,18	-	1,24	-	12,9

Примечание: под шифром БЦ-3 понимается продукт обогащения выделяемый в бункере циклона 3, под шифром Р/Ф понимается продукт обогащения, улавливаемый на рукавном фильтре.

Таблица 2

Минералогический состав продуктов обогащения кампановского каолина

Вид каолина	Фазовый состав каолина, мас. %:		
	каолинит	кварц	другие минералы
БЦ-3 до смены режима обогащения	68,4	24,8	6,8
БЦ-3 после смены режима обогащения	78,0	17,1	4,9
р/ф до смены режима обогащения	81,3	12,4	6,3
р/ф после смены режима обогащения	83,5	10,9	5,6

Из продуктов обогащения полученных на рукавном фильтре (шифр Р/Ф) до и после смены режимов обогащения, а также на продукте получаемый в бункере циклона 3 (шифр БЦ-3) были изготовлены пропанты по следующей технологической схеме, включающей операции брикетирования шихты, термообработку брикетов при температуре 850 °С, помол продукта термообработки до размера частиц менее 10 мкм, гранулирование до насыпной плотности 0,8–0,9 г/см³ (в сухом состоянии) с использованием в качестве увлажняющей и пластифицирующей добавки 0,3 % водного раствора органического связующего (карбоксиметилцеллюлозы), в количестве, обеспечивающим влажность материала 16–26 %, промежуточный рассев, спекающий обжиг при температуре 1450 °С, окончательный рассев на товарные фракции пропантов.

На полученных обожженных гранулах фракции 20/40 определялись прочность на сжатие, насыпная масса (табл. 3).

Таблица 3

Свойства и фазовый состав пропантов из исследуемых продуктов обогащения кампановского каолина

Шифр продукта обогащения	Температура обжига, °С	Насыпная плотность обожженных гранул, г/см ³	Доля разрушенных гранул при давлении 52 МПа, %	Содержание, %			
				Муллит d=0,54нм	Кварц d=0,425нм	Кристобалит d=0,054нм	Стеклофаза
р/ф до смены	1450	1,37	21,3	43,7	18,7	3,6	34,7
р/ф после смены	1450	1,49	10,4	51,5	17,0	4,1	27,4
БЦ-3 после смены		1,47	10,5	48,2	29,8	3,5	18,5

Примечание: По ГОСТ ГОСТ Р 51761-2005 для фракции 20/40 доля разрушенных гранул должна быть не более 10 %.

Из приведенной таблицы видно, что степень обогащения влияет на прочность пропантов. Пропанты, полученные из продуктов обогащения каолина, выделенного на рукавном фильтре при разных режимах работы, существенно отличаются по прочности. Прочность пропантов, полученных после смены режимов обогащения выше в 2 раза, по сравнению с пропантами, полученными до смены режима. Это можно объяснить более эффективным извлечением каолинитсодержащей фракции, которая в процессе обжига превращается в муллит. Наблюдается снижение содержания стеклообразующих оксидов K₂O+ Na₂O на 0,2 %, а также содержание Fe₂O₃ снижается до

1,7–1,8 %, что способствует уменьшению содержания стеклофазы, снижающей прочность пропантов. Содержание свободного кварца существенно не влияет на прочностные свойства.

Литература

1. Рябokonь С.Я. Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин. - Краснодар, 2002г. - 274с.
2. Снегирев А.И. Разработка составов муллито-кордиеритовой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. - №10 - с. 25-28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ БАКЧАРСКОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ ВЕРХОВЫМ ТОРФОМ ВАСЮГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.

Н.А. Баскакова, Н.В. Бичан

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

В настоящее время освоение Бакчарского железорудного месторождения рассматривается как наиболее перспективное направление развития сырьевой базы для металлургии Урала и Сибири.

Одним из вариантов переработки Бакчарской железной руды является полная или частичная металлизация обогащенного концентрата в процессах прямого восстановления с последующим металлургическим переделом в доменных или сталеплавильных печах. При этом появится возможность организации химико-металлургического комбината, где торф будет служить металлургическим топливом, а продукты его переработки (газ, смола)-химическим сырьем, источником энергии, минеральных удобрений, ядохимикатов и т. д.

Основной предпосылкой использования торфа для восстановления Бакчарской руды является близость Васюганского торфяного месторождения, расположенного непосредственно на площади залегающих Бакчарских железных руд. Площадь этого месторождения в пределах Бакчарского административного района составляет 985 тыс. га, а запасы торфа – 3365,7 млн т (при влажности 40 %). При коэффициенте извлечения торфа из залежи 0,5 этих запасов торфа хватит на сотни лет при полной металлизации по 5 млн т. Бакчарской руды в год.

Первоочередной сырьевой базой для обеспечения торфом потребностей потенциального металлургического производства может служить торфяной массив, занимающий водораздел р. Бакчар – Икса, протянувшийся на 150 км от истоков этих рек до их впадения в р. Чая (Бакчарское болото).

Особенностью стратиграфии залежи большинства массивов является двуслойность строения и соответственно распространение разнотипных залежей. В этом случае придонные слои залежи образованы низинными осоковыми, гипновыми, осоково-гипновыми, осоково-сфагновыми, древесно-осоковыми, древесно-гипновыми, древесно-пушицевыми, древесными видами торфа. Из переходных видов торфа чаще представлены сфагновый, осоково-сфагновый, пушицевый, древесный. Верхние слои залежи образованы верховым фускум или комплексным торфом. На долю верхового торфа приходится 40 %, низинного – 35 %, переходного 25 % их запасов в провинции.

Основные ресурсы торфа Бакчарской болотной провинции сосредоточены на протяженных водораздельных массивах Васюганского месторождения. На месторождениях водоразделов преобладают верховые залежи (фускум, магелланикум, комплексная), занимающие обычно центральную часть торфяного массива. Нередко верховые залежи содержат до 80 % всех запасов торфа на месторождении. Смешанные и переходные залежи разбросаны локально по периферии месторождения и на контакте с низинной залежью. Низинные залежи формируются вблизи болотных водотоков. В структуре запасов они обычно занимают не более 10 %. В случае, если водораздельное месторождение распространяется в долину реки низинные залежи могут преобладать в запасах месторождения (участок Югинское Васюганское месторождения). Среди низинных залежей преобладают осоковые, топяные, лесотопяные.

В строении залежей месторождений водоразделов принимают участие все типы торфа. Среди них преобладают верховые виды, содержание которых доходит до 50 % и выше. Наиболее распространены фускум, магелланикум и комплексный виды торфа. Доля переходных видов также довольно значительна. Нередко они составляют 30 % и более от общих запасов месторождения. Среди переходных видов торфа распространены осоково-сфагновые, древесно-осоковые, осоковые. Низинные виды торфа составляют обычно 20 % запасов, но иногда их содержание может быть значительно выше (участок Югинское Васюганское месторождения). Среди низинных видов преобладают осоковый, древесно-осоковый. Осоково-гипновые и гипновые виды нехарактерны для месторождений водоразделов.

Первоочередной базой обеспечения торфом потребностей металлургического производства может служить участок Большого Васюганского болота, протянувшийся по междуречью р. Бакчар – Икса от их истоков на север до впадения в р. Чаю (Бакчарское болото). О запасах и составе торфа на этом болотном массиве можно судить по данным [3] и детальной разведки участка № 5 у с. Красный Бакчар [1]. Северная половина этого массива, расположенная к северу от дороги Мельниково – Бакчар занимает площадь в границах промышленной глубины залежи (0,7 м) 85,4 тыс. га, а прогнозные запасы торфа 40 % влажности – 213 млн т [3]. В строение залежей уч. № 5 при с. Кр. Бакчар принимают участие 38 видов торфа всех типов [1]. Верховой торф, составляющий 24 % общих запасов, представлен фускум, магелланикум и ангустифолиум торфом. Преобладающий на участке переходный торф (52 % запасов) представлен осоково-сфагновым, осоковым, древесно-осоковым, древесно-сфагновым и сфагновым видами. Среди низинных торфов (18 % запасов) преобладают осоковый, древесно-осоковый и древесный виды. Среди верховых торфов преобладает торф низкой степени разложения. Переходный торф средней степени

разложения распространены по всей площади участка № 5. Это сырье преобладает в верхней, переходной и смешанной залежах, формируя средние и нижние слои.

Применение торфа как металлургического топлива изучалось в ТПИ в 1960–1970 гг. При этом применение торфа позволяло решить две технологические задачи: окисловых рыхлых руд и их концентратов и металлизацию руды. Эти задачи реализовались через получение торфорудных формовок или топливно-плавильных материалов (ТПМ), т. е. кускового материала, содержащего в своем составе топливо и железную руду в необходимых соотношениях. Введение в сырую торфомассу частиц минерального наполнителя оказывает существенное влияние на структуру торфорудного материала и величину усадки в процессе сушки.

Варьирование состава смеси, вида торфа и дисперсности руды позволяет оптимизировать металлургические свойства торфорудных материалов. В этих работах использовали в качестве руды магнетитовый концентрат с Абагурской аглофабрики (г. Новокузнецк) и низинный торф месторождения Таган (пос. Тахтамышево Томского района). Эти исследования показали принципиальную возможность использования торфа как металлургического топлива в процессах прямого восстановления.

Целью данной работы является изучение технологических показателей процесса получения торфорудных материалов и их последующей металлизации.

В качестве сырья использовали Бакчарскую железную руду, отобранную в октябре 2007 г. методом скважинной гидродобычи (пос. Польшанка Бакчарского района). Руда представляет собой бурый железняк, в основном, состоящий из округлых темно-коричневых зерен гидрогетита с размерами зерен 0,1–1,2 мм. Содержание железа в руде по предварительным оценкам составляет 39%. Топливом и связующим для получения ТПМ служил верховой магеланикум – торф, отобранный на участке Васюганского торфяного месторождения (Бакчарское болото) вблизи пос. Польшанка. Торф характеризуется средней степенью разложения $K = 20\%$ и низкой зольностью $Al = 1,2\%$.

Для получения ТПМ руду измельчали под сито 0,5 мм, а торф подсушивали до влажности 79 % и предварительно усредняли в шнековом измельчителе. Состав торфорудной смеси рассчитывали исходя из следующих предположений:

- восстановление окиси железа руды углеродом торфа протекает по реакции

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO;$$
- содержание в руде железа общего составляет 40 %;
- содержание в торфе нелетучего углерода – 30 %.

Исходя из стехиометрии реакции восстановления на полное восстановление 2-х молей окисленного железа до металлического требуется 3 г – моля углерода или для получения 112 г железа необходимо 36 г углерода, т. е. 120 г сухого торфа. Этот состав принимаем за стехиометрический. В процентном выражении он соответствует составу сухой смеси – руда 70 %, торф 30 %. В некоторых металлургических процессах используется частично восстановленное железорудное сырье. В таких случаях, соответственно, расход восстановителя будет ниже, чем в стехиометрическом составе.

Для испытаний выбраны 2 соотношения руда-торф:

- стехиометрическое, из расчета полного восстановления железа руды до металла (70 % руды в сухой смеси);
- с недостатком торфа 0,5 от стехиометрического (85 % руды в сухой смеси).

Перемешивание торфорудной смеси проводили в 2 приема: предварительное распределение порций руды в сырой массе торфа и окончательное интенсивное 2-х кратное перемешивание в шнековом смесителе. Из полученной массы формовали цилиндрические образцы диаметром 3,4 см и высотой 2–3,5 см.

Полученные образцы высушивали в мягких условиях естественной сушки в помещении лаборатории до воздушно – сухого состояния.

Восстановление образцов проводили при нагреве в реторте со скоростью 5 % мин. до температур 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 °С. Затем образцы охлаждали в атмосфере азота и определяли их размеры, вес и прочность на раздавливание. Кроме того, в восстановленных образцах определяли содержание золы (по ГОСТ 1136-83), выход летучих (по ГОСТ 6382-80) и степень восстановления окислов железа руды (по ГОСТ 23581.18-81; ГОСТ 26482-90: ГОСТ 23581.3-79).

При нагревании торфорудных материалов протекают 2 группы реакций: термическое разложение торфа и восстановление окислов железа. Судя по выходу летучих веществ в продуктах восстановления процесс коксования торфа завершается при температуре 600 °С. В этот период процессы восстановления протекают с низкой скоростью с участием летучих продуктов разложения торфа. За счет потери летучих и кислорода окислов железа содержащие общего железа в продуктах восстановления постепенно возрастает от 37–40 % (нагрев до 500 °С) до 50–55 % после нагрева до 1100 °С. Появление металлического железа наблюдается в интервале температур 700–900 °С. В зависимости от состава торфорудных материалов металлизация железной руды протекает полностью или частично.

Литература

1. Инишева Л.И., Архипов В.С., Маслов С.Г., Михантьева Л.С. Торфяные ресурсы Томской области и их использование. - Новосибирск: НГУ, 1995. – 88 с.
2. Лисе О.Л., Абрамова Л.И., Аветов Н.А. и др. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение. - Тула: Гриф и К, 2001. – 584 с.
3. Логинов П.Е. Дополнительные материалы к отчету по Васюганскому торфяному месторождению за 1962 год // Гипроторфразведка - М: 1962. – 307 с.

4. Смольянинов С.И. Комплексное использование торфа в химико-металлургическом процессе на базе Бакчарских руд // Итоги исследований по химии за 50 лет 1917 - 1967: Труды межвузовской научной конференции - Томск: Изд - во ТГУ, 1968. - С. 90-98.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАТОМИТА

А.Ю. Богомолова, Е.В. Тарунина, И.Б. Ревва

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

Применение теплоизоляционных материалов в строительстве позволяет снизить массу конструкций, уменьшить потребление конструкционных строительных материалов (бетон, кирпич, древесина и др.). Теплоизоляционные материалы существенно улучшают комфорт в жилых помещениях. Важнейшей целью теплоизоляции строительных конструкций является сокращение расхода энергии на отопление здания.

Современные жилые и общественные здания проектируются и строятся с применением многослойных стеновых изделий с эффективными утеплителями, дефицит которых отмечается практически во всех регионах России, в том числе и в Сибири. Поэтому проблема увеличения выпуска теплоизоляционных долговечных, экологически и пожаробезопасных материалов из минерального сырья является актуальной. Для получения строительной теплоизоляции вполне могут служить глинистые породы, являющиеся распространенным, недефицитным региональным сырьем.

Целью данной работы являлась разработка составов и отработка технологических режимов получения пористой строительной керамики на основе диатомитов с использованием глинистого сырья.

В качестве основного сырья использовался диатомит Инзенского месторождения (Ульяновская область). По результатам определения химического состава (табл.) видно, что данное сырье сложено преимущественно оксидом кремния с некоторым содержанием Al_2O_3 . Незначительное количество красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) определяют возможность получения светлоокрашенного в объеме изделия.

Таблица

Химический состав используемого сырья

Сырье	Содержание оксидов, % мас.							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{пирк}
Инзенский диатомит	86,20	4,35	2,22	0,70	0,07	0,12	0,01	6,33
	92,02	4,64	2,37	0,75	0,08	0,13	0,01	-
Воронинская глина	62,64	14,77	4,76	3,48	2,92	1,36	0,75	9,32
	69,08	16,29	5,25	3,84	3,22	1,50	0,83	-

Определение минерального состава породы выполнено с помощью рентгенофазового анализа. На рентгенограмме диатомитовой породы имеется «гало» в области малых и средних углов, что свидетельствует о высокой степени аморфизации основных составляющих породы; подтверждением этому служит и характер дифракционных отражений – они имеют размытый «стертый» максимум, а в некоторых случаях полуширина отражения соизмерима с его высотой. При расшифровке рентгенограммы установлено, что основной кристаллической фазой является β-кварц, в качестве примесей присутствуют глинистые минералы – каолинит, монтмориллонит.

Гранулометрический состав диатомита проводился методом Б.И. Рутковского. Полученные данные свидетельствуют о преобладании пылевой фракции (0,06 до 0,005 мм) – 74,34 %, над песчаной (размер частиц от 1 до 0,06 мм) – 20,14 % с и глинистой фракцией (менее 0,005 мм) – 5,51 %, что отрицательно будет сказываться в процессе сушки полуфабриката. В соответствии с диаграммой Охотина исследуемый диатомит (согласно классификации глинистого сырья) относится к группе пылеватых супесей.

При проведении дифференциально-термического анализа установили, что при нагревании диатомита в интервале температур 75 – 230 °С наблюдается плавный эндотермический эффект с максимумом при 170 °С, соответствующий удалению основной массы адсорбционной и части межпакетной воды глинистого минерала. При дальнейшем нагревании пробы на термограммах отмечаются небольшие эндотермические эффекты при температурах 560 – 580 °С и 600 – 750 °С, которые связаны с фазовым переходом β-кварца в α-кварц и потерями кристаллизационной воды монтмориллонитом. Общие потери массы при прокаливании навески диатомита при температуре 1000 °С составляют 6 – 7 %.

Пластичность диатомита составила 3,7, что характеризует его как малопластичный материал, можно предположить. Результаты испытаний сушильных свойств диатомитовых образцов показали низкие значения коэффициента чувствительности к сушке – Кч = 0,3, что обуславливает возможность получения керамических изделий по пластичной технологии.

В качестве пластифицирующей добавки использовали легкоплавкую глину Воронинского месторождения (Томская область). Гранулометрический состав определялся седиментационным (пипеточным) методом. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что воронинская глина по содержанию тонкодисперсной фракции (размером менее 1 мкм) по ГОСТ 9169-75 относится к группе низкодисперсного глинистого сырья, а согласно диаграмме Охотина проба глинистой породы представляет собой пылеватую глину с содержанием глинистых частиц свыше 30 %.

В зависимости от содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 в прокаленном состоянии (табл. 1) исследуемая проба относится к группе полуокислого глинистого сырья с высоким содержанием красящих оксидов (4 % Fe_2O_3 и более).

Минералогический состав исследуемой воронинской глины выполнялся с помощью рентгенофазового анализа. Полученные данные указывают на полиминеральный состав, глинистая часть которых представлена смесью монтмориллонита, гидрослюда и каолинита. Грубодисперсная часть сложена преимущественно кварцем, кристобалитом и кальцитом.

Воронинская глина по числу пластичности (12,8) относится к умеренно-пластичному сырью, по коэффициенту чувствительности к сушке (0,7) – к малочувствительным к сушке глинам, что позволяет формовать изделия по пластичной технологии и провести бездефектную сушку изделий.

Связность глинистого сырья имеет весьма существенное значение для определения прочности сырца, необходимой при садке изделий на печные вагонетки и транспортировке в печи и выражается пределом прочности при сжатии образцов, высушенных при 105 °С. В данном случае связность оценивалась прочностью после сушки до воздушно-сухого состояния, которая составила 104,4 кг/м³. Воронинская глина обладает высокой пластичностью и связностью, обуславливающих способность образовывать пластичное, хорошо формуемое тесто, изделия из которого после сушки имеют высокую прочность.

При производстве диатомитовых теплоизоляционных изделий по пластичной технологии существует проблема получения прочного полуфабриката. В связи с чем были проведены исследования по подбору оптимального количества добавки, улучшающей прочностные характеристики без снижения теплоизоляционных свойств изделий. Количество используемой глины варьировалось от 10 до 40 % мас., с шагом в 10 %.

Образцы изготавливались по пластичной технологии. Смеси предварительно перемешивались в сухом состоянии, затем увлажнялись до формовочной влажности. Из масс формовали образцы кубики размером 25×25×25 мм и плитки 50×50×10 мм.

Результаты определения основных технологических свойств показали, что введение 10 % воронинской глины в состав смеси обеспечивает незначительное снижение воздушной усадки и коэффициента чувствительности к сушке. По мере увеличения доли глинистого компонента в смеси воздушная усадка практически не изменяется.

Сформованные образцы высушивались до постоянной массы. Обжиг проводили при температуре 900 и 950 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Установлено (рис.), что по мере увеличения доли глинистой составляющей в исследуемых смесях водопоглощение уменьшается с закономерным увеличением прочности и плотности обожженных изделий.

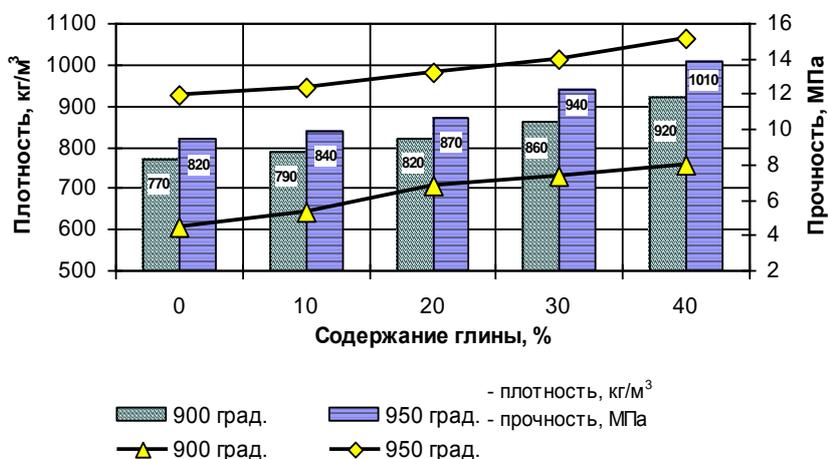


Рис. Керамические свойства масс

С ростом температуры обжига от 900 до 950 °С происходит интенсификация процессов спекания исследуемых масс, что приводит к упрочнению и уплотнению обожженного материала с закономерным уменьшением величины водопоглощения. При этом прочность материала увеличивается в 2 раза, а плотность – на 10 %, что позволяет получить прочный материал с хорошими теплоизоляционными свойствами.

Минералогический состав обожженных изделий оценивался рентгеновским методом. Установлено, что количество вводимой глины не оказывает существенного влияния на минералогический состав обожженных смесей. По мере увеличения доли глинистого компонента в смеси уменьшается область «гало», что связано со снижением количества аморфной фазы, вносимой диатомитовой породы. Во всех образцах фиксируется кварц, вносимый диатомитом и глиной, и анортит, как продукт взаимодействия продуктов разложения глины и кварца.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлена принципиальная возможность получения теплоизоляционной керамики с использованием в качестве основного сырья диатомита Инзенского месторождения с добавкой воронинской глины.

Оптимальным количеством вводимой добавки является 10 % воронинской глины. Такое содержание глины в смеси позволяет снизить воздушную усадку масс и увеличить его связность, что положительно скажется в процессе сушки и транспортировки полуфабриката. При этом плотность обожженных изделий изменяется незначительно по сравнению с изделиями из чистого диатомита (при обжиге при 900 °С – от 770 до 790 кг/м³, при 950 °С – от 820 до 840 кг/м³). Прочность полученных материалов увеличивается незначительно.

Введение большего количества глинистого компонента способствует увеличению прочности (при обжиге при 900 °С – от 4,5 до 8 МПа, при 950 °С – от 12 до 15,1 МПа) с закономерным уплотнением и снижением водопоглощения обожженных изделий.

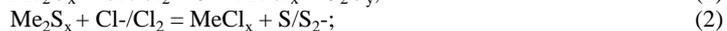
ХЛОРИРУЮЩИЙ АГЕНТ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ И ЦИНКОВЫХ РУД

В.А. Борисов, А.С. Кантаев

Научный руководитель старший научный сотрудник Р.И. Крайденко
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время окисленные медные и цинковые руды перерабатывают гидromеталлургическим способом [1], сульфидные обогащают, переводят в окисленную форму и перерабатывают также как окисленные. Для переработки смешанных руд применяют комбинированные способы переработки в зависимости от соотношения оксидов и сульфидов металлов. Методы хлорной металлургии подходят для окисленных и сульфидных руд, но применяются только для извлечения редких и рассеянных элементов таких как титан, цирконий, германий.

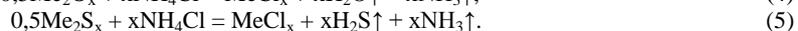
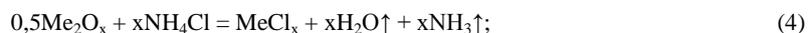
При хлорировании окисленных и сульфидных руд реакции, в самом общем виде протекают по схеме:



Me_2O_x – оксид хлорируемого металла; Me_2S_x – сульфид хлорируемого металла; Cl/Cl_2 – хлор или хлорид ион (хлорид щелочного или щелочноземельного металла, хлороводород), Э – вспомогательное вещество связывающее кислород (обычно восстановитель) – H_2 , C, S, CO, H^+ .

Вспомогательное вещество, применяемое при переработке окисленных руд для связывания кислорода. Процесс хлорирования окисленных руд металлов газообразным хлором в присутствии углерода ведут при температуре более 750 °С, необходимой для взаимодействия углерода с кислородом. При хлорировании окисленных руд расплавами хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов в присутствии восстановителя необходимо поддерживать температуру плавления смеси (600 – 800 °С). Хлорирование сульфидов металлов элементарным хлором протекает легче чем хлорирование оксидов; процесс осложнен образованием хлорида серы и в промышленности не применяется.

Необходимым условием протекания реакции (1) является одновременное столкновение трёх частиц – оксида металла, хлорирующего агента и вещества связывающего кислород; данное условие соблюдается только при тщательном перемешивании оксида металла с вспомогательным веществом. Хлористый водород несёт в своей молекуле хлорирующий агент – Cl и вспомогательное вещество связывающее кислород – H^+ ; реакция хлорирования идёт при более низкой температуре. Сульфиды металлов хлорируются до хлоридов металлов и сероводорода, технологии утилизации которого хорошо известны и используются в промышленности. При температуре выше 190 °С хлорид аммония начинает разлагаться на хлористый водород и аммиак. Поэтому его можно использовать для хлорирования оксидов и сульфидов металлов [2]:



Образующую смесь хлоридов можно переработать гидromеталлургическими методами. Но использование хлорида аммония безопаснее чем использование хлороводорода и хлорирование можно вести в расплаве хлороаммонийных комплексов металлов, что более эффективно чем реакция в газовой фазе.

Было проведено исследование процессов гидрохлорирования ZnO, ZnS, CuO, CuS, FeS и Fe₂O₃. Термодинамические расчёты показали возможность протекания реакций, были получены следующие результаты (табл.) Гидрохлорирование ZnO происходит при температуре 242 °С, ZnS не гидрохлорируется в интервале температур 30 – 800 °С, CuO гидрохлорируется при температуре 230 °С, CuS не гидрохлорируется в интервале температур 30 – 800 °С, Fe₂O₃ не гидрохлорируется в интервале температур 30 – 800 °С, FeS гидрохлорируется при температуре 272 °С.

Термогравиметрическое исследование было проведено в интервале температур 20 – 600 °С, в атмосфере воздуха, при скорости нагрева 5°/мин. в корундовых тиглях. Согласно данным термогравиметрического анализа оксид цинка начинает взаимодействовать с NH_4Cl при температуре 150 °С. При температуре разложения NH_4Cl – 190 °С степень реагирования оксида цинка достигает 71 % и дальше не увеличивается вследствие образования плотного слоя продуктов реакции состава – $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. До температуры 288 °С сублимируется избыточный NH_4Cl и образуется комплекс состава $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$. При температуре 307 °С $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ переходит в комплекс состава $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$, возгоняющийся при температурах от 320 до 514 °С. Остаток представляет собой не прореагировавший оксид цинка массой 29 % от исходной. Сульфид цинка начинает взаимодействовать с NH_4Cl при температуре 190 °С. До 320 °С возгоняется избыточный NH_4Cl и происходит реакция образования комплекса

$(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$. Данный комплекс начинает возгоняться при температуре 365 °С и возгоняется до 520 °С. Остаток представляет собой не прореагировавший ZnS массой 80 % от исходной. При гидрохлорировании сульфида меди, температура 190 °С, начинается разложение хлорида аммония с выделением газообразного аммиака и хлороводорода, а так же образование комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. При 270 °С комплекс начинает разлагаться и образуется хлорид меди CuCl_2 . По достижении 300 °С заканчивается основная реакция гидрохлорирования и начинается пирогидролитиз хлорида меди с образованием оксида меди. Оксид меди начинает гидрохлорироваться при температуре разложения хлорида аммония – 190 °С с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. При 285 °С сублимируется избыточный хлорид аммония в виде газообразных аммиака и хлороводорода. В результате нагревания $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ разлагается до CuCl_2 при 340 °С, который, в свою очередь при 405 °С подвергается пирогидролитизу с образованием оксида меди. При гидрохлорировании сульфида железа при температуре 190 °С начинается разложение хлорида аммония с выделением газообразного аммиака и хлороводорода, а так же образование комплекса $(\text{NH}_4)_3\text{FeCl}_5$. При 270 °С комплекс начинает разлагаться и образуется хлорид железа FeCl_2 . При 300 °С заканчивается основная реакция гидрохлорирования и начинается пирогидролитиз хлорида железа с образованием оксида железа. Оксид трёхвалентного железа начинает хлорироваться при 190 °С с образованием $\text{NH}_4\text{FeCl}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. До температуры 320 °С сублимируется избыточный NH_4Cl и образуется NH_4FeCl_4 , при нагревании выше 330 °С разлагающийся до FeCl_3 . При температуре выше 360 °С FeCl_3 подвергается пирогидролитизу с образованием оксида железа.

Таблица

Энергия Гиббса реакций гидрохлорирования сульфидов меди, цинка и железа (II) и оксидов меди, цинка и железа (III)

T, K	300	400	500	600	700	800
$\text{CuO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (до 600 K, включительно) $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (выше 600 K)						
ΔG , кДж/моль	110	66	22	-21	-25	-14
$\text{CuS} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (до 600 K, включительно) $\text{CuS} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (выше 600 K)						
ΔG , кДж/моль	217	167	119	72	63	70
$\text{FeS} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (до 600 K, включительно) $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (выше 600 K)						
ΔG , кДж/моль	121	71	22	-27	-37	-31
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (до 600 K, включительно) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (выше 600 K)						
ΔG , кДж/моль	507	374	244	116	104	138
$\text{ZnS} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (до 600 K, включительно) $\text{ZnS} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (выше 600 K)						
ΔG , кДж/моль	170	125	81	38	34	45
$\text{ZnO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (до 600 K, включительно) $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (выше 600 K)						
ΔG , кДж/моль	95	50	7	-36	-41	-30

Для определения лимитирующей стадии гидрохлорирования ZnO , ZnS , CuO и Fe_2O_3 были проведены кинетические исследования. Экспериментальные данные описываются уравнением сокращающейся сферы, математическая обработка показала, что константы скорости реакций и энергии активации равны для ZnO $k_0 = 1,29 \text{ c}^{-1}$, $E = 42,5$ кДж/моль, процесс лимитируется в кинетической области; для ZnS $k_0 = 0,0713 \text{ c}^{-1}$, $E = 35,6$ кДж/моль, процесс лимитируется в переходной области; для CuO $k_0 = 1,59 \text{ c}^{-1}$, $E = 51,9$ кДж/моль, процесс лимитируется в кинетической области; для Fe_2O_3 $k_0 = 0,09 \text{ c}^{-1}$, $E = 41,6$ кДж/моль, процесс лимитируется в кинетической области.

На основании результатов термодинамических расчётов, термогравиметрических анализов и кинетических экспериментов можно сделать вывод о том, что NH_4Cl можно применять в качестве хлорирующего агента для переработки медных и цинксодеждающих руд.

Литература

1. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. - М.: Металлургия, 1975.
2. Крайденко Р.И. Выделение ценных компонентов из медно-никелевого концентрата хлороаммонийным методом // Химическая промышленность сегодня. - М., 2008.-№ 11.- с. 13-17.

РАЗРАБОТКА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ИНСТРУМЕНТА**Е.Г. Борщева, Е.А. Кулинич**

Научный руководитель профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одним из определяющих требований при выборе покрытий для медицинских инструментов является нетоксичность металлов и их оксидов по отношению к крови и организму человека во всех случаях применения инструментов, даже при кратковременном соприкосновении с раневой поверхностью, жидкими и газообразными

выделениями организма. Эмали, используемые для изготовления покрытий медицинского инструмента, кроме высокой химической стойкости, должны выдерживать многочисленные перепады температур характерные для процесса стерилизации медицинского оборудования [1].

Целью данной работы является исследование эмалей, механизма взаимодействия системы металл-эмаль в зависимости от вида металлической основы для эмалирования (бронзы, сплавов медицинской стали, титана). При разработке эмалей были использованы стекла на основе полевых шпатов. Калийный полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$ (КПШ) и натриевый полевой шпат НПШ представляют собой минералы бело-розового цвета с примесями слюды – довольно крупных, до 5 мм, пластинок золотистого цвета (флогопит и мусковит).

Исходные стекла для изготовления эмалей (компонентный состав показан в табл. 1) отличались содержанием полевошпатовой основы (до 80 мас. %): в стекле № 1 применялся только КПШ, в стекле № 2 часть калиевого полевого шпата была заменена НПШ для регулирования вязкости расплава и улучшения смачивания металлической подложки. Кроме того в сложном составе второго стекла оксид бария был полностью заменен увеличенным содержанием оксидов натрия и цинка.

В табл. 1 показаны соединения, вводимые в состав шихты для легкоплавких полевошпатовых стекол для обеспечения их оксидного состава.

Таблица 1

Соединения, вводимые в состав легкоплавких стекол

Оксид	B_2O_3	BaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	ZnO
Вводимое соединение	H_3BO_3	$BaCO_3$	Na_2CO_3	K_2CO_3	Li_2CO_3	ZnO

Все компоненты стекол отвешивались на аналитических весах, тщательно смешивались в агатовой ступке, варка фритты проводилась в корундовых тиглях в электропечи до конечной температуры 1250 °С на воздухе. При достижении конечной температуры тигли извлекались из печи и опускались в холодную воду для грануляции готовой фритты. Охлажденный гранулят измельчался в агатовой ступке до состояния пудры для дальнейшей работы. По данным рентгенофазового анализа представляет собой стекло со слабовыраженным главным рефлексом лейцита. Лейцит является основной кристаллической фазой стеклокристаллического материала – продукта разложения калиевого полевого шпата:



При выборе модифицирующих добавок на данном этапе работы учитывалось, что для создания эмалей, согласующихся с титаном, необходимо, прежде всего, создать условия для снижения термического расширения стекла. При этом в составе композиций не должно быть вредных для организма человека соединений. По этим признакам хорошо подходит оксид титана, который кроме того повышает химическую стойкость стекол и эмалей. [1–3]. В состав эмалей оксид титана вводился в количестве от 0,5 до 5 мас. %.

Для изучения свойств стекол двух видов были приготовлено 12 образцов следующего состава (табл. 2).

Таблица 2

Компонентный состав образцов эмалей

Номер образца	Компонент: стекло 1(2), %	TiO_2 , %
1(7)	99,5	0,5
2(8)	99	1
3(9)	98	2
4(10)	97	3
5(11)	96	4
6(12)	95	5

Образцы формовались в виде цилиндров диаметром 5 мм в полимерной пресс-форме для предотвращения загрязнения металлом. Обжиг проводился в вакуумной электропечи модели СБ 007/008. Параметры обжига приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры обжига образцов

Температура при закрывании печи, °С	320
Скорость нагрева, °/мин.	100
Температура начала вакуумирования, °С	500
Температура охлаждения печи, °С	870

На рис. 1 показано фотографическое изображение образцов в натуральную величину, из которого видно, что после спекания они имеют правильную неискаженную цилиндрическую форму, цвет образцов меняется по мере увеличения содержания оксида титана от белого до светло бежевого. Устойчивость формы при спекании стелопорошка достигается в данном случае применением калиевого полевого шпата, образующего расплав высокой вязкости.

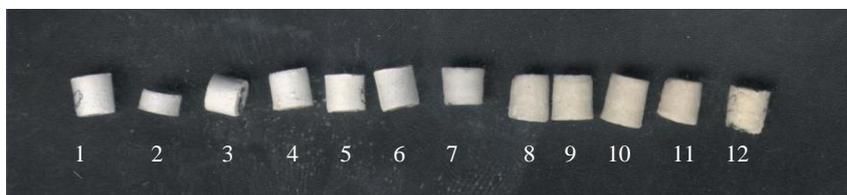


Рис. 1. Образцы на основе легкоплавких стекол с добавкой диоксида титана после обжига

Изменение линейных размеров, т. е. послеобжиговая усадка образцов показана на рис. 2. Оксид титана при введении до 5 мас. % слабо влияет на усадку, несколько уменьшая её при введении в стекло № 2.

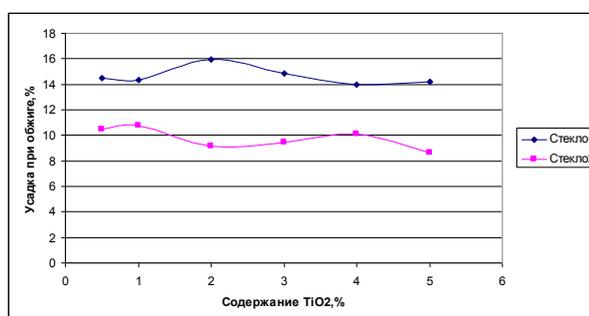


Рис. 2. Зависимость усадки при обжиге от количества добавки TiO₂

Химическая растворимость свидетельствует о химической стойкости керамического материала. Сущность метода заключается в выдерживании образцов в 4 % растворе уксусной кислоты в течение суток и оценке изменения их массы. Полученные данные приведены на рис. 3.

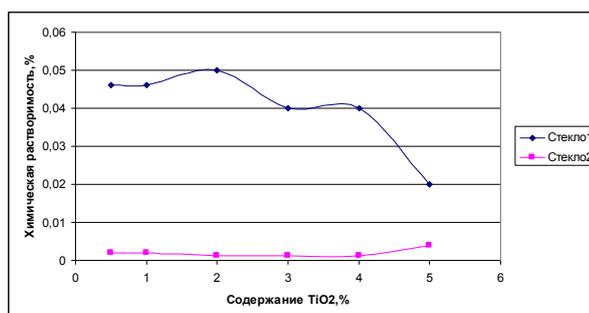


Рис. 3. Зависимость химической растворимости от количества добавки TiO₂

Нанесение сырьевой смеси на металл проводилось следующим образом. Измельченное до состояния пудры базовое стекло с добавкой диоксида титана в количестве от 0,5 до 5 %, смоченное небольшим количеством дистиллированной воды в ступке, с помощью кисточки наносилось на металл (сталь, бронза и титан) предварительно обезжиренный спиртом. Далее металлическая подложка с покрытиями подвергалась обжигу в вакуумной электропечи модели СБ 007/008 с повышением температуры 850 °С. При визуальном осмотре выявлено, что качество покрытий, нанесенных на сталь и титан, удовлетворительное.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

При исследовании образцов материала для изготовления стеклокерамических покрытий на медицинский инструмент установлено, что с увеличением содержания в образце добавки диоксида титана усадка при обжиге уменьшается. Объясняется это тем, что оксид титана – тугоплавкое соединение (Тпл. – 1870 °С) и при увеличении его содержания повышается температура спекания стеклокерамики.

Покрyтия исследуемых составов более подходят для нанесения на хирургическую сталь. С увеличением содержания в составе образцов добавки TiO_2 водопоглощение и химическая растворимость стеклокристаллических материалов уменьшается.

Для медицинского инструмента подходят покрyтия на основе стекла 2, так как обладают химической стойкостью (среднее значение химической растворимости составляет менее 0,05 %, что соответствует ГОСТу).

Литература

1. Петцольд А. Эмаль и эмалирование / А. Петцольд. – М.: Металлургия, 1990. - 11с.
2. Ситникова А.Я., Аппен А.А. Прикладная химия / А.Я. Ситникова, - Москва, 1972. – 473с.
3. Аппен А.А. Температуроустойчивые неограниченные покрyтия / А.А. Аппен, - Ленинград: Химия, 1976. - 125с.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

О.В. Глазырина

Научный руководитель профессор В.А. Лотов
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с высокой стоимостью цемента, возникает вопрос его рационального использования в строительстве. Уменьшить расход цемента можно при помощи увеличения его активности. Одним из способов активации является тонкое измельчение цемента, но данный процесс требует специального оборудования с большой материалоемкостью и энергоемкостью, что в настоящее время не эффективно. Кроме того, такие цементы требуют больших дозировок суперпластификаторов (до 2–3 % от массы цемента по сухому веществу), а высокая стоимость существующих суперпластификаторов резко их удорожает. Излишне высокая дисперсность клинкерной части таких цементов быстро снижает их активность в процессе хранения, а также непредсказуемо изменяет свойства бетонов на основе цементов в процессе их эксплуатации, и такой бетон становится неспособен к самозалечиванию возникающих в нем дефектов. Все это заставляет весьма скептически относиться к идее организации ширококомасштабного производства механоактивных цементов. Наряду с этим существует более дешевый и эффективный способ – химическая активация, с помощью добавок, которые позволяют более полно использовать химический потенциал цемента. Такая технология производства цемента характеризуется значительной экономией портландцементного клинкера (до 30 % и более), и значительно меньшим расходом дорогостоящего суперпластификатора.

Процесс твердения цемента представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений [1]. Любые воздействия на систему – химические, физические, электрофизические, прежде всего, оказывают влияние на первичные процессы гидратации цемента и перекристаллизацию первичных продуктов.

Все химические добавки можно разделить на 3 группы: 1) ускорители твердения; 2) замедлители твердения; 3) добавки – регуляторы технологических свойств. Применяя добавки-ускорители схватывания и твердения, следует учитывать, что они, уменьшая электрические заряды частиц цемента и, сокращая сроки их схватывания, ускоряют процессы гидратации и уплотняют структуру цементного камня в ранние сроки ее формирования [2].

В качестве ускорителей твердения в настоящей работе были использованы: K_2SO_4 ; $CaCl_2$; Na_2CO_3 ; KNO_3 ; $NaNO_3$; K_2CO_3 . Каждая из этих добавок выполняет самостоятельную роль, позволяет получить плотный, прочный и долговечный цементный камень, структура которого характеризуется повышенной однородностью состава гидратов и их распределения в массе материала [3].

Ионы, вводимые в водный раствор, делятся на две группы: ионы вызывающие положительную гидратацию воды, и ионы вызывающие отрицательную гидратацию воды.

Ионы, имеющие высокую поверхностную плотность заряда, т. е. ионы с большим зарядом и малым радиусом, такие как Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , которые прочно связывают молекулы воды в гидратной оболочке, характеризуются положительной гидратацией. В этих случаях среднее время жизни молекул воды в гидратной оболочке иона больше, чем в « свободной» воде, не участвующей в гидратации. Ионы с положительной гидратацией способствуют увеличению в растворе содержания «структурированной» воды [1]. Ионы с малой поверхностной плотностью заряда: K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , I^- , Br^- , HPO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , и слабо притягивающие молекулы воды, имеют в гидратной оболочке тонкий плотный «структурированный» слой и толстый рыхлый «деструктурированный» слой и характеризуются отрицательной гидратацией. Ионы с отрицательной гидратацией способствуют уменьшению в растворе содержания «структурированной» воды.

Целью настоящей работы являлось определение влияния различных солей на процессы гидратации и твердения цемента.

Работу выполняли в следующей последовательности. Из Топкинского цемента марки 400 изготавливали тесто нормальной густоты с водотвердым отношением равным 0,25, затем сформовывали образцы размером $20 \times 20 \times 20$ мм. Образцы помещались в ванну с гидравлическим затвором. Через 24 часа образцы извлекали из форм и хранили до момента испытания во воздушно-влажностных условиях. Предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) определяли через 3, 7, 14 и 28 суток твердения. Результаты проведенных исследований приведены в таблице.

Из табл. видно, что образцы при концентрации химических добавок 0,25 % обладают высокими прочностными характеристиками. Уже на 3 суток твердения наблюдается интенсивный рост набора прочности цементного камня с добавками $NaNO_3$, $CaCl_2$, K_2SO_4 . При увеличении концентрации солей до 3 %, наблюдается

монотонное снижение прочности цементного камня. Таким образом, можно сделать выводы, что при небольшой концентрации, химические добавки выступают в роли ускорителей твердения, а при более высоких концентрациях – замедлителями твердения.

Процессы гидратации минералов, входящих в состав цементного клинкера, протекают в присутствии K_2SO_4 , $CaCl_2$, $NaNO_3$ интенсивнее, т. е. начинают образовываться гелеобразные, коллоидные первичные продукты гидратации, интенсивней происходит перекристаллизация первичных продуктов гидратации, образуются кристаллические сростки. Эти процессы способствуют уплотнению гелей, и тем самым, увеличению прочности цементного камня.

Таблица

Влияние химических добавок на прочность образцов

концентрация, добавка, %		Прочность при сжатии (МПа) образцов при разных сроках твердения			
		3 суток	7 суток	14 суток	28 суток
K ₂ SO ₄	0	17	25	32	41
	0,25	42	78	48	60
	1,0	42	60	40	40
	2,0	36	50	40	50
	3,0	30	38	40	40
CaCl ₂	0,25	68	60	60	50
	1,0	40	56	50	40
	2,0	28	30	50	52
	3,0	22	60	30	20
Na ₂ CO ₃	0,25	36	50	50	30
	1,0	30	30	40	46
	2,0	20	44	32	38
	3,0	16	20	10	20
K ₂ CO ₃	0,25	40	40	40	50
	1,0	30	30	30	30
	2,0	30	30	20	20
	3,0	24	24	30	20
KNO ₃	0,25	40	40	38	40
	1,0	38	38	44	40
	2,0	30	30	40	50
	3,0	28	28	60	50
NaNO ₃	0,25	70	70	50	50
	1,0	44	44	40	38
	2,0	40	40	30	38
	3,0	26	26	40	30

При растворении в воде соединений с ионной связью происходит их диссоциация, а образующиеся ионы окружаются гидратной оболочкой, содержащей плотный и рыхлый слои «связанной» воды. В плотном гидратном слое молекулы воды в значительной степени поляризованы и удерживаются сильным ион-дипольным взаимодействием, а их пространственная структура определяется свойствами иона (катиона или аниона). Между плотным гидратным слоем и «свободной» водой, не участвующей в гидратации ионов, находится рыхлый «деструктурированный» слой гидратной оболочки, состоящий в основном из одиночных молекул воды и мелких ассоциатов. Подвижность молекул воды в рыхлом слое больше, чем в «свободной» воде. Рыхлый слой гидратной оболочки обеспечивает сродство между «свободной» водой и плотным слоем вокруг иона, имеющую специфическую структуру в зависимости от природы иона. Толщина плотного и рыхлого слоев, а также среднее время жизни молекул воды в гидратной оболочке зависят от природы иона электролита, его концентрации и температуры.

Из выше сказанного можно сделать выводы, что образцы с растворами солей $NaNO_3$, Na_2CO_3 вызывающие положительную гидратации, обладают низкими прочностными характеристиками, а образцы с растворами солей K_2SO_4 , K_2CO_3 вызывающие отрицательную гидратацию, обладают высокими прочностными характеристиками.

Предел прочности при сжатии контрольных образцов без добавок составил: через 3 суток 17 МПа; 7 суток 25 МПа; 14 суток 32 МПа; 28 суток – 41 МПа.

На основании проведенных исследований установлено, что эффективность действия добавок ускорителей твердения, зависит от количества вводимых добавок, их вида и сроков твердения образцов.

Таким образом, ускорители твердения, интенсифицируют процессы гидратации и оказывают положительное влияние на формирование структуры цементного камня. Такая технология производства цемента характеризуется значительной экономией портландцементного клинкера (до 30 % и более).

Литература

1. Лотов В. А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. –192 с.
2. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ УГЛЕЙ АДУН-ЧУЛУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Д.А. Даулетбаков, С.С. Шелудченко

Научный руководитель доцент С.Г. Маслов

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Адун-Чулунское месторождение бурого угля расположено в аймаке Дорнод на востоке Монголии. Месторождение открыто в 1951 г. и обрабатывается с конца 50-х годов прошлого века. Отработка угля ведется прямой экскавацией. Годовая производительность разреза не превышает 200 тыс. т. В связи с благоприятными условиями отработки и большими запасами угля добыча может быть существенно повышена.

Месторождение представлено одним мощным пластом угля. Мощность пласта на разных участках колеблется от 8 до 35,5 м. Угольный пласт залегает среди угленосных отложений верхней подсвиты дзунбаинской свиты. Угленосные отложения представлены переслаиванием темно-серых и серых аргиллитов, песков и слабо сцементированных песчаников. Значительную часть разреза свиты занимают угли. В районе Адун-Чулуна отмечен один пласт до 40 м мощности, на других участках распространены 2–3 пласта от 1 до 10 м мощности. Угли месторождения бурые марки Б1, средняя зольность Ad = 13,7 % выход летучих 49,14 %, содержание серы Sобщ от 0,68 до 2,0 %. Сульфидная и сульфатная сера не определялись [1].

Среднее содержание элементов-примесей в целом для углей месторождений близки к угольному кларку (табл. 1). Вышекларковые содержания характерны для Co, Ge, As, Br, Sr, Ba, Au и U. Содержания Au и U на порядок превышают кларковые.

В настоящее время угли Адун-Чулунского месторождения используются в качестве энергетического топлива на местной ТЭЦ г. Чойбалсан. Сжигание углей крайне негативно сказывается на экологической обстановке. Проблема токсичности отходов требует специального изучения и разработки комплексных мер по её разрешению.

Для снижения выбросов в атмосферу вредных веществ необходима установка эффективных фильтров для очистки дымов, кроме того, может быть проведено предварительное облагораживание топлива. В качестве методов облагораживания используются методы химической деминерализации и термические методы. Использование процесса полукоксования (термический метод облагораживания) позволяет получить бездымное топливо, а выделившиеся микроэлементы могут быть уловлены с помощью специальных методик.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей в углях, золах углей Адун-Чулунского месторождения, г/т

Элемент	Уголь	Зола	Кларк*		Элемент	Уголь	Зола	Кларк*	
			уголь	зола				уголь	зола
Be	1	8,7	1,2	6,7	Cs	0,07	0,59	0,98	5,2
Sc	0,8	7,6	4,1	22	Ba	574	5181	150	900
Ti	267	2412	700	4000	La	8,6	77,9	10	62
V	1,20	10,1	22	140	Ce	10,3	93	22	120
Cr	6,8	61,6	15	82	Sm	0,67	6,08	1,9	11
Mn	64	578	100	550	Eu	0,28	2,6	0,5	2,3
Co	23,9	216	4,2	26	Tb	0,18	1,6	0,32	2
Ni	1,8	16,4	9	52	Yb	0,71	6,4	1	5,5
Cu	0,6	5,7	15	74	Lu	0,061	0,55	0,19	1,1
Ge	5,7	51,6	2	11	Hf	0,37	3,38	1,3	7,5
As	16,5	149	7,6	48	Ta	0,1	1,06	0,26	1,4
Br	10,2	н.о.	4,4	32	Au	0,043	0,392	0,003	0,02
Rb	3,6	32	10	48	Th	1	9	3,3	19
Sr	380	3437	120	750	U	32,8	296	2,9	16
Y	1,3	12	8,6	46	A, %	11,1			
Mo	0,1	1,1	2,2	14	Wa, %	17,8			

Примечание: *- по Я.Э.Юдовичу и М.П.Кетрис, 2006; н.о. – содержание элемента не определено.

Другая не менее важная проблема – это избыточная концентрация некоторых токсичных элементов в золошлаковых отходах, получаемых в процессе сжигания углей. Отходы без предварительной очистки не могут использоваться в традиционных схемах утилизации углетоходов (строительная индустрия), ввиду значительного содержания урана. Значительные концентрации (превышающие промышленно значимые) Au, U и Yb позволяют осуществить их попутное извлечение. Исходя из данных об их содержании в неокисленных и окисленных углях (табл. 2) можно предложить раздельное извлечение углей. Неокисленные угли содержат небольшое количество

токсичных элементов, и поэтому могут перерабатываться по обычной технологии. Окисленные угли, с высоким содержанием токсичных и радиоактивных элементов должны перерабатываться по технологиям, позволяющим улавливать максимальное количество золы с минимальным уносом. В качестве таких технологий может использоваться плазмокаталитическое сжигание.

Таблица 2

Содержание Au, U и Yb в углях, золах углей; промышленно значимые концентрации

Элементы	Содержание элементов, г/т				Минимально возможно промышленно значимое, г/т [2]	
	Неокисленный уголь	Окисленный уголь	Зола неокисленного угля	Зола окисленного угля	для угля	для золы
Au	0,03	0,18	0,31	1,65	0,02	0,1
U	9,5	393,9	85,3	3554,8	-	1000
Yb	0,39	3,5	5,8	51,9	1,5	7,5

Среднее содержание гумусовых кислот составляет 47 %. Поэтому другим направлением использования углей может быть предложена их химическая переработка с получением гуминовых кислот, которые в свою очередь используются в качестве стимуляторов роста растений.

Около 50 % U, Co, Cr содержится в гуминовых кислотах, поэтому гуминовые кислоты могут применяться в ограниченном количестве.

Литература

1. Арбузов С.И., Машенькин В.С. Зона окисления угольных месторождений - перспективный источник благородных и редких металлов (на примере месторождения Центральной Азии). // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири.: Материалы межрегиональной научно-практической конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – С. 26-31.
2. Жаров Ю.Н., Мейтов Е.С., Шарова И.Г. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России.: Справочник. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА СУПЕРТОНКОГО БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А.Н. Денисюк

Научный руководитель профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Базальтовое супертонкое волокно (БСТВ) – один из самых лучших теплозвукоизоляционных материалов, существующих на сегодняшний день, оно представляет собой слой перепутанных штапельных волокон, скрепленных силами естественного сцепления.

Отличительной особенностью БСТВ является его малый диаметр (1–3 мкм), поэтому волокна достаточно прочные, неломкие, а вата на их основе весьма долговечная (срок службы – 50–80 лет). Так как волокно получено из природного неорганического материала – базальта, то оно абсолютно негорючее и имеет широкий интервал температуры применения (табл. 1). Качество ваты настолько высоко, что она широко используется даже в авиационной и оборонной промышленности [3].

Исследуемое в работе БСТВ производится в ООО «Томскизоляция» методом раздува первичных нитей (дуплекс – процесс) высокоскоростным и высокотемпературным пламенем. В ванной печи базальт (табл. 2) плавится при температуре 1450 – 1500 °С, затем расплав вытягивается в виде нитей, толщиной 0,5 – 2 мм из металлической фильерной пластины. Пластина имеет электроподогрев (40–60А), далее первичные нити перпендикулярно раздуваются в волокно пламенем [4].

Таблица 1

Основные характеристики БСТВ

Диаметр волокна	мкм	1 – 3
Коэффициент теплопроводности	Вт/м·К	0,03 – 0,04
Температура применения	°С	-180 - +700
Долговечность	годы	50 – 80
Горючесть		негорючий

При изучении причин, приводящих к появлению брака, выявлено, что проблема связана с корольком первичных нитей. Нити с корольками постоянно обрываются и дают очень мало ваты.

Поэтому целью работы был сравнительный анализ состава и структуры нитей с корольками и без корольков, а так же подбор технологических параметров для ликвидации корольков и повышения выработки супертонкого волокна.

На кристаллизацию силикатного расплава влияют: температурный режим варки и выработки стекломассы; химический состав сырья и наличие примесей или активных кристаллических центров и зародышей [1, 2]. Повышенное содержание оксидов титана и алюминия (табл. 2) приводит к ускорению процесса кристаллизации расплава.

Таблица 2

Используемое сырьё

Химический состав, мас. %						
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O
52,00	2,18	15,07	14,83	8,00	3,61	1,76

Изначально предполагалось, что корольки первичных нитей – это кусочки хромомagneзитового огнеупора, появляющиеся из-за растрескивания и разъедания огнеупора при быстрой выводке печи.

Рентгенофлуоресцентный анализ стекла, дающего нити с корольками («плохое стекло»), и стекла, дающего нити без корольков («хорошее стекло»), показал превышение Mg и Cr в «плохом стекле» (рис. 1).

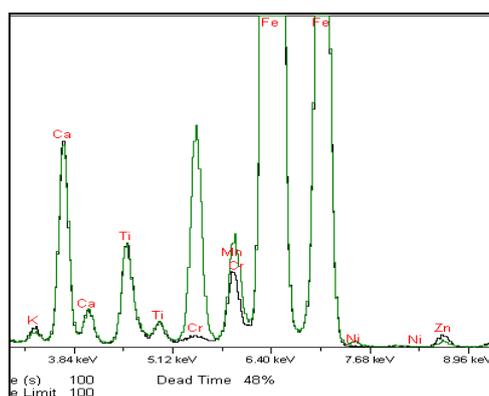


Рис.1. Фрагмент спектра РФА.
Верхняя кривая – спектр стекла, образующего корольки,
нижняя кривая – спектр стекла без корольков

Очевидно, что при быстром подъеме температуры и даже незначительном разрушении огнеупорной кладки печи изменяется химический состав стекломассы, что неизбежно ведет к кристаллизации некоторого количества стекла. Однако, было установлено также, что на процесс образования корольков на нитях волокна отрицательно влияют и другие технологические параметры. Такие как:

1) температура фильерного поля, так как для базальтовых расплавов верхняя температура кристаллизации 1250 °С; а выше 1250 °С подъем температуры невозможен, так как фильерная пластина изготовлена из нержавеющей стали, и есть опасность её деформации (прогорание);

2) сила тока, подаваемого на фильерную пластину, так как ток не только прогревает стекломассу, но и увеличивает интенсивность конвективных потоков, что приводит к лучшему растворению и аморфизации материала;

3) уровень расплава стекломассы над фильерной пластиной. Тепло в стекловаренной печи передаётся в основном излучением, поэтому посередине уровня температура падает на 200 – 300 °С, снизу же стекломасса подогревается током фильерной пластины, и поэтому посередине объема стекломассы может наблюдаться процесс кристаллизации. Возможно эти микро-, нано- кристаллы не успевают стать стеклом и попадают в первичную нить.

Рентгенофазовый анализ нитей с корольками и без, нитей давших много и мало ваты показал наличие кристаллической фазы в нитях с корольками (рис. 2).

Рефлекс, регистрируемый на рентгенограммах материала первичных нитей с корольками, свидетельствует о формировании кристаллической фазы SiO₂. Присутствующая на первичных нитях кристаллическая фаза не дает возможности получить волокно. Соответственно, выход готовой продукции при этом резко снижается.

Выводы.

Изучение первичных нитей показало, что в них может содержаться нежелательная кристаллическая фаза.

Для увеличения общего содержания аморфной фазы, не изменяя химический состав сырья, необходимо соблюдать следующие технологические параметры: температура фильерного поля должна быть выше температуры верхнего предела кристаллизации базальта – 1250 °С.

повышение силы тока, подаваемого на фильерную пластину для прогрева и интенсификации потоков стекломассы; понижение уровня расплава в ванной печи так же для прогрева дна и интенсификации потоков.

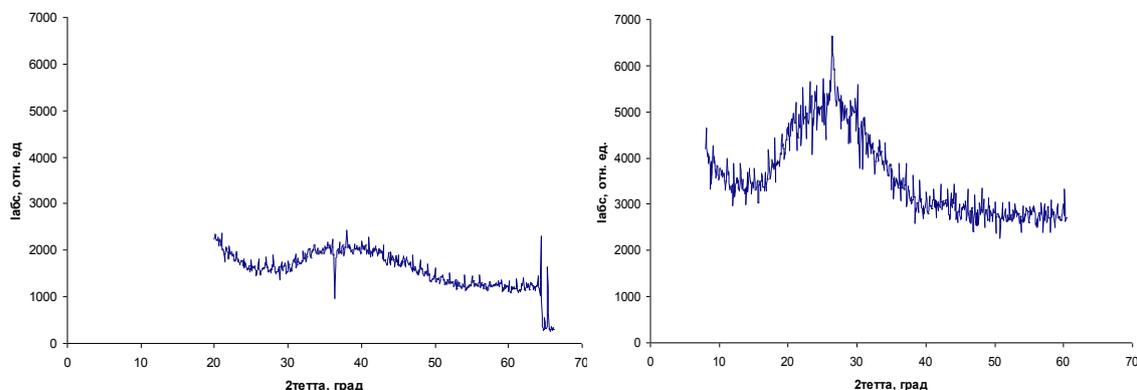


Рис. 2. Рентгенограммы материала первичных нитей стекла хорошего качества (слева) и стекла, образующего коволяки (справа)

Литература

1. А.А. Аппен. Химия стекла. – Л: Химия, 1984. – 200 с.
2. Земцов, А. Н. Базальтовая вата как объект минералогического исследования // Базальтовая вата: история и современность. — Пермь, 2003. — с. 22-29.
3. Юдин А. А., Косяков В. В., Кузовкова Е. И., Рушкарева М. В. Исследование свойств супертонких штапельных базальтовых волокон, полученных по технологии РПВ // Базальтоволокнистые материалы: Сборник статей исполнителей "Комплексной программы по применению новых базальтоволокнистых материалов и изделий в городском хозяйстве Москвы в 1998-2000 гг. и до 2005 г. - М., 2001. - С. 246-250.
4. Амбросиенко В. В., Гужавин О. В., Мясников А. А. Использование базальтовых пород в качестве сырья для получения непрерывного волокна // Использование в стекольном производстве недефицитных материалов — М.: ВНИИЭСМ, 1971. —С. 268-271.

МИКРОКОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ДОБАВКОЙ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ КАЗАНСКОЙ ТЭЦ-2

Е.С. Егорова²

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

¹ Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

² Казанский государственный университет, г. Казань, Россия

Керамические изделия, в том числе и кирпичи, считаются наиболее экологичной продукцией, поскольку при высокотемпературном обжиге, предусмотренным технологией производства, все токсичные вещества либо выгорают, либо капсулируются в аморфную матрицу, образующуюся в результате термических преобразований глинистых минералов. Использование различных отошающих и модифицирующих добавок практически не сказывается на экологических показателях изделий, так как концентрация содержащихся в них токсичных элементов, как правило, не превышает $n \cdot 10^{-3}$ весовых процентов.

Золошлаковые отходы в отличие от природных отошителей характеризуются более высокими содержаниями токсичных веществ, многие из которых способны оказывать аддитивное воздействие на живые организмы [1, 2]. В совокупности с аналогичными элементами, присутствующими в глинистом сырье, они могут существенно снизить экологические показатели керамических изделий.

Исходя из этого предположения, было проведено изучение микроэлементного состава керамических кирпичей, изготовленных из природной глины без каких либо добавок и с добавкой золошлаковых материалов в количестве 30 % от массы шихты. Чтобы оценить, как меняется содержание микроэлементов при обжиге, одновременно проводилось аналогичное изучение природной глины и золошлаковых отходов. Микроэлементный состав определялся на спектрографе ДФС–458 в лаборатории ФГУП «ЦНИИгеолнеруд». Результаты эмиссионного спектрального анализа приведены в табл.

Как следует из табл., природная глина и золошлаковые материалы содержат примерно одни и те же концентрации микроэлементов. Исключение составляют Ва, Р, Pb, Li, Cu, Zn и Sr, содержание которых в золошлаках примерно в 2 раза больше, чем в глине. Подобное отличие, очевидно, обусловлено структурно-генетическими особенностями угля и глины. Глина является продуктом биохимического преобразования силикатных пород. Количество содержащихся в ней микроэлементов зависит главным образом от сорбционной способности глинистых минералов. Уголь – это продукт метаморфизации растительных остатков. Он содержит не только сорбированные

вещества, но и химические элементы, ранее накопленные растениями. Учитывая, что при сжигании угля большая часть этих элементов остается в золе, нет ничего удивительного в их повышенных концентрациях.

Анализ микроэлементного состава исследуемых керамических кирпичей показывает, что в изделиях содержатся примерно одинаковые количества примесных элементов. Отличие заключается лишь в соотношениях Ва, Р, Рb и Zn. Кирпич с золошлаковой добавкой характеризуется несколько завышенным содержанием этих элементов по сравнению с кирпичом без добавки. Это обусловлено суммированием концентраций Ва, Р, Рb и Zn, присутствующих в глине и золошлаках. Однако, несмотря на подобное повышение значений весовых процентов этих элементов, в целом их содержание в изделиях не превышает кларковых величин. Другими словами их концентрация в изделии столь незначительна, что сопоставима с фоновыми значениями, принятыми для региона.

Таблица

Результаты полуколичественного химического анализа (значения в вес. %)

Элементы	Природная глина	Золошлаковые отходы	Глина, обожженная при 980 °С	Глина с 30 % золошлаков, обожженная при 980 °С
La	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$15,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Ba	$10,0 \cdot 10^{-2}$	$25,0 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Be	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
As	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Ca	5,0	4,0	4,5	4,5
Co	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
B	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$
Sc	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
P	$0,8 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$0,8 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Sn	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	0,8	0,8	0,8	0,8
V	$18,0 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-3}$	$18,0 \cdot 10^{-3}$	$18,0 \cdot 10^{-3}$
Ga	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Mn	$10,0 \cdot 10^{-2}$	$10,0 \cdot 10^{-2}$	$10,0 \cdot 10^{-2}$	$12,0 \cdot 10^{-2}$
Ti	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
Nb	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Cr	$15,0 \cdot 10^{-3}$	$15,0 \cdot 10^{-3}$	$18,0 \cdot 10^{-3}$	$18,0 \cdot 10^{-3}$
Ge	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Ni	$12,0 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-3}$
Mo	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Li	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$25,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Yb	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Y	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Zn	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Ag	$0,15 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
Sb	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	$<3,0 \cdot 10^{-3}$
W	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Bi	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Zr	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Sr	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$25,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Fe	3,8	3,8	4,0	4,0
Si	>20,0	>20,0	>20,0	>20,0
Al	12,0	15,0	12,0	12,0
Na	1,8	0,7	1,8	1,5
K	2,8	3,5	2,5	3,0

Таким образом, на основании результатов проведенного полуколичественного химического анализа можно сделать следующие выводы:

1. При обжиге керамической шихты микроэлементный состав практически не меняется, т.е. каким он был в глине так и остался и в кирпиче;
2. Введение в состав керамической шихты до 30% золошлаковой добавки не приводит к существенным изменениям микроэлементного состава;
3. Содержание токсичных элементов в керамическом изделии с 30% золошлаковой добавки не превышает допустимой нормы.

Литература

1. Кизильштейн Л.Я. Геохимия тяжелых металлов в углях. Экологический аспект // Геохимия. - 1998. – №8. - С. 848 – 853.
2. Радомский С.М., Миронюк А.Ф., Радомская В.И., Лукичев А.А. Экологические проблемы золошлакоотвала Благовещенской ТЭЦ//Экология и промышленность России. - 2004. – №3. - С. 28-32.

ПРИРОДНЫЙ ПЕРЛИТ КАК КОМПОНЕНТ ВЯЖУЩИХ**Ф.Е. Жерновой, Е.В. Мирошников**

Научный руководитель профессор В.С. Лесовик

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

Для успешного развития промышленности строительных материалов важнейшее значение имеют наличие надежной минерально-сырьевой базы, а также выбор и реализация основных направлений наиболее эффективного использования сырья [2].

Перлит – уникальное минеральное сырье, за последние годы завоевал важные области применения в строительной индустрии. Более широко применяется вспученный перлит. Варьируя особенности технологии вспучивания, из перлитового сырья можно получать материалы с широким диапазоном физико-механических и физических свойств – от суперлегкого перлитового песка (насыпная плотность 30–40 кг/м³) до крупного заполнителя с конструктивными свойствами. Вспученный перлит с успехом применяется в гражданском и промышленном строительстве как высокоэффективный тепло- и звукоизоляционный материал. На его основе делают сухие засыпки и штукатурные растворы, применяют в качестве заполнителя при производстве стеновых блоков и панелей, а также в качестве основного сырья для производства теплоизоляционных изделий.

Значительный интерес для технологии вяжущих материалов представляет природный стекловидный перлит – минеральное сырье, содержащее аморфный кремнезем, следовательно, проявляющее пуццолановую активность. Нами был исследован перлит крупнейшего в России Мухор-Талинского месторождения (Бурятия) как составная часть вяжущих композиций. Запасы сырья составляют 17 млн м³. В настоящее время добыча перлита осуществляется в весьма ограниченных объемах. Перспективы действующего горнодобывающего предприятия могут быть значительно расширены за счет комплексного освоения ресурсов месторождения. Стекловидные перлиты Мухор-Талы характеризуются относительно постоянным химическим составом, усредненный состав, мас. %: 70,4 SiO₂; 14,7 Al₂O₃; 0,7 Fe₂O₃; 0,4 FeO; 0,8 CaO; 0,3 MgO; 0,1 TiO₂; 3,9 K₂O; 3,4 Na₂O; 5,3 п.п.п.

Помол и механоактивацию перлита осуществляли в лабораторных шаровой и планетарной мельницах. В экспериментах использовали два вида перлита: 1) тонкодисперсный – Суд = 800 м³/кг, пуццолановая активность 185 мг/г (поглощение CaO из насыщенного раствора извести), размер частиц < 70 мкм; 2) ультрадисперсный – Суд = 2100 м³/кг, пуццолановая активность 250 мг/г, размер частиц < 20 мкм.

На основе портландцемента ЗАО «Белгородский цемент» марки ПЦ500–Д0 (Суд = 315, 5 м²/кг, нормальная густота 27 %, содержание SO₃ – 2,4 %) были приготовлены две серии составов смешанных цементов с широкой вариацией добавок перлита: 1-я серия – с добавками 1; 5; 10; 15; 20; 40 и 60 мас. % порошка перлита с удельной поверхностью 800 м²/кг; 2-я серия – с добавками 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; 20 мас. % ультрадисперсного перлита с удельной поверхностью 2100 м²/кг. Смешивание портландцемента с добавкой осуществляли в течение 20 мин. в 3-х литровой шаровой мельнице.

Прочность при сжатии смешанных цементов определяли на малых образцах размером 20×20×20 мм, которые формовали из теста нормальной густоты, режим твердения образцов – водный, температура 22 ± 3 °С.

Анализ результатов испытания композитов из смешанных цементов на сжатие (рис.) позволяет сделать следующие выводы:

- использование тонкодисперсных перлитов в составе смешанных цементов в количестве до 25 % приводит к повышению марочной прочности от 10 до 35 % в сравнении с прочностью цемента марки ПЦ500–Д0;
- степень упрочнения увеличивается с повышением дисперсности перлита, наиболее эффективна добавка ультрадисперсного перлита в количестве 3–4 %, при этом предел прочности при сжатии повышается на 35 % по отношению к ПЦ500–Д0;
- смешанные цементы, содержащие перлит в количестве до 20 мас. %, характеризуются быстрым набором прочности в ранние сроки твердения. Так, 3-х суточная прочность конгломератов, содержащих 3–5 % перлита, составляет 90 % марочной прочности бездобавочного цемента. В сравнении с цементом ПЦ500–Д0 прочность смешанных цементов в ранние сроки на 25–60 % выше;
- добавка перлита в смешанные цементы в количестве более 25 % приводит к снижению прочности.

Отмеченное повышение прочности камня из смешанного цемента является результатом влияния ультрадисперсной добавки на процессы гидратации клинкерных минералов, структурообразование поликомпонентной системы и, как следствие, на химико-минералогический состав цементного камня.

Существенную роль играет «химический фактор», связанный с химическим и минералогическим составом перлита. Выражается он в изменении баланса между гидратными фазами в составе цементного камня в сторону увеличения объема более прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция (ГСК) вместо первичных кристаллогидратов типа портландита и высокоосновных ГСК. Согласно одной из наиболее известных моделей пуццолановой реакции (ПР) между активным кремнеземом добавки и гидратом окиси кальция образуется

гидросиликат с основностью $C/S = 0,8-1,3$ и обводненностью $H/S = 0,6-0,9$, причем основность и обводненность продуктов ПР значительно ниже таковых для гидросиликатов, образующихся при гидратации клинкера [1, 3].

Рассмотренные два фактора воздействия перлита на структуру формирующегося камня приводят к довольно ощутимому приросту прочностных показателей.

Выполненный комплекс исследований позволяет отнести тонко- и ультрадисперсный порошок природного перлита месторождения Мухор-Тала к весьма активным минеральным добавкам смешанных вяжущих.

Использование различных минеральных добавок диктуется следующими обстоятельствами: необходимостью придания цементам специальных свойств, экономией клинкера и топливно-энергетических ресурсов, а также улучшением экологического баланса регионов за счет утилизации промышленных отходов. Долю перлита в смешанном цементе целесообразно устанавливать в каждом конкретном случае в пределах установленных содержаний экспериментально. Такой подход, обусловлен зависимостью эффективности действия добавки перлита от многих факторов, в том числе, от характеристик применяемого базового цемента. Вместе с тем могут быть различными цель и задачи получения смешанных цементов. Увеличение доли добавки в составе смешанного цемента приводит к экономии цемента и топливно-энергетических ресурсов. При введении же малых добавок (3–4 %) ультрадисперсного перлита можно получить специальные быстротвердеющие высокопрочные смешанные цементы. Наиболее эффективным вариантом является использование в качестве активной минеральной добавки техногенного продукта – ультрадисперсной пыли электрофильтров из системы аспирации помольного оборудования в производстве вспученного перлита, в настоящее время вывозимой в отвалы.

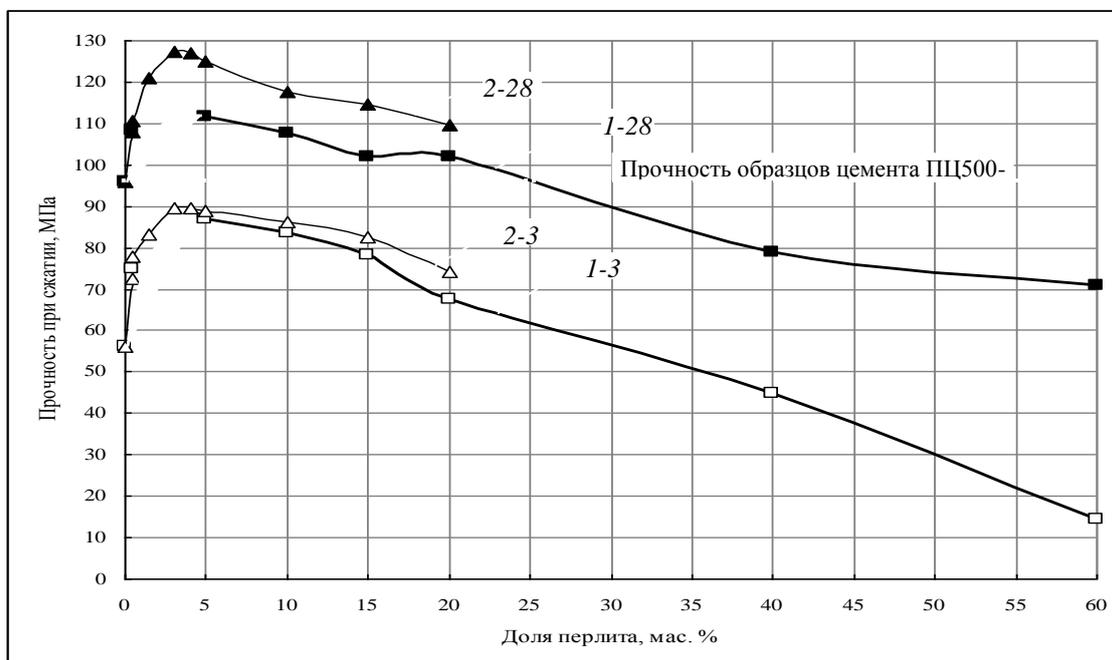


Рис. Зависимость прочности смешанных цементов от доли перлита в их составе.
 1-3, 1-28 – 3-х и 28-ми суточная прочность смешанных цементов с тонкодисперсным перлитом;
 2-3, 2-28 – то же с ультрадисперсным перлитом

Использование минерального сырья на предприятиях стройиндустрии актуально для всех регионов, в том числе не располагающих цементными заводами. Снижение цементопотребности может быть реализовано путем создания на предприятиях по производству бетона участков помола местного природного и техногенного минерального сырья (в частности, перлитового) и последующего смешивания минеральных добавок с портландцементом. Такой путь весьма актуален и перспективен с технологической и экономической точек зрения.

Литература

- Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов/ С.С. Каприелов //Бетон и железобетон. – 1995. – №6. – С. 16–20.
- Лесовик, Р.В. Состояние и перспективы использования сырьевой базы КМА в стройиндустрии / Р.В. Лесовик, А.М. Гридчин, В.В. Строкова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2004. - № 3. - С. 22–24.
- Этин, З.Б. Многокомпонентные цементы/ З.Б. Этин, Б.Э. Юдович:// Материалы II Международного совещания по химии и технологии цемента. – М., 2000. – С. 94–109.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ КАМНЕДРОБЛЕНИЯ ГРАНИТНОГО КАМНЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.А. Климош, С. К. Мачучко

Научный руководитель профессор И.А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

Рациональное, комплексное и экономное использование недр – одно из важнейших условий развития экономики. В настоящее время для Республики Беларусь весьма актуальным является максимальное вовлечение в производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых из-за рубежа. Как известно, промышленность строительных материалов принадлежит к числу наиболее крупных потребителей природного сырья, топлива, энергии и других ресурсов. В условиях острой конкуренции со стороны импортных строительных материалов и экономии топливно-энергетических ресурсов сырьевую базу необходимо формировать как единый комплекс на основе традиционного и нетрадиционного минерального сырья и техногенных продуктов. В решении задач снижения расхода сырьевых ресурсов особая роль отводится расширению потребления промышленных отходов в качестве вторичного сырья. С этим ресурсным источником, как показывает опыт развитых европейских стран, связаны крупные резервы дальнейшей интенсификации производства.

Особенно остро проблема комплексного использования сырья и утилизации отходов стоит в подотраслях промышленности строительных материалов, связанных с добычей и обработкой камня. Так, потери каменного сырья при добыче и обработке облицовочных материалов из природного камня составляют по различным подсчетам от 50 до 90 % перерабатываемой горной массы.

Невысокая степень утилизации отходов камнедобычи и камнеобработки обуславливает их постоянно растущее накопление в районах функционирования предприятий. В Республике Беларусь много отходов образуется при добыче гранитного камня в Микашевичах (Брестская область).

Микашевичское месторождение строительного камня эксплуатируется в настоящее время с целью добычи щебня, используемого преимущественно в дорожном строительстве. Между тем, вскрываемые карьером горные породы могут найти более широкое применение в качестве сырья для различных отраслей промышленности строительных материалов.

Усредненный химический состав отсевов камнедробления РУПП «Гранит» следующий, %: SiO_2 – 65,70; Al_2O_3 – 15,08; $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ – 5,36; Na_2O – 3,52; K_2O – 2,77; MgO – 1,60; CaO – 4,20; TiO_2 – 0,45; П.П.П. – 1,32.

Преобладающими породами, вскрываемыми Микашевичским карьером, являются гранитоиды Микашевичского комплекса нижнего протерозоя, представленные серией магматических пород от диоритов до лейкогранитов включительно. Среди основных пород преобладают мелко- и тонкозернистые метадиабазы, среднезернистые метагаббро-диабазы, изредка встречаются метагабброиды.

Главными породообразующими минералами гранитов являются плагиоклаз (олигоклаз-андезин № 20–35), щелочной полевой шпат (решетчатый микроклин), кварц, биотит, редко роговая обманка; среди акцессорных минералов преобладают магнетит, сфен, апатит, циркон, пирит; вторичные минералы представлены эпидотом, серицитом, хлоритом, лейкоксеном. Эта ассоциация минералов характерна для всех разновидностей пород формации, изменяются лишь их количественные соотношения.

Анализируя химический и минеральный состав отходов камнедробления, можно отметить, что они вполне пригодны для получения на их основе керамики строительного назначения с высокими эксплуатационными характеристиками. При этом существует реальная возможность использования указанного сырья одновременно как в качестве флюсующих, так и отощающих компонентов керамических масс, а также добавок, обеспечивающих объемную окраску изделий ввиду повышенного содержания красящих оксидов.

На блок-схеме приведены исследованные пути утилизации отходов камнедробления в силикатной промышленности.

Анализируя приведенные на схеме возможные пути утилизации отходов камнедробления, можно отметить, что наиболее крупнотоннажным потребителем является керамическая промышленность, в частности производство керамического кирпича и керамической плитки.

Целью работы являлось исследование возможности замены применяемых отощающих и флюсующих компонентов масс на отходы камнедробления РУПП «Гранит», а также их влияния на характеристики керамического кирпича и плиток для внутренней облицовки стен.

В качестве объекта исследования выбраны составы керамических масс, применяемые на ОАО «Брестский комбинат строительных материалов» и ОАО «Керамика» (г. Витебск) для производства керамического кирпича, а также составы масс для изготовления облицовочной плитки на ОАО «Керамин» (г. Минск). Сырьевой основой для производства кирпича на указанных предприятиях являются легкоплавкие полиминеральные глины месторождений «Щебрин» (Брестский район) и «Осетки» (Витебский район). Отощителями в массах являются дегидратированная глина, бой изделий и кварцевый песок.

В ходе исследований установлены оптимальные сочетания компонентов масс, условия ее подготовки и режим обжига, что позволило получить опытные образцы керамического кирпича с более высокими физико-химическими свойствами по сравнению с заводскими изделиями: общая усадка составляет 6,9–8 %, водопоглощение – 11,2–12,4 %, кажущаяся плотность – 1930–1983 кг/м³, открытая пористость – 21,7–24,6 %, механическая прочность при изгибе – 8,1–9,2 МПа, коэффициент теплопроводности – 0,41–0,46 Вт/м·К, морозостойкость – более 75 циклов. Эффективная удельная активность радионуклидов ^{40}K , ^{226}Ra и ^{232}Th в синтезированных материалах находится в пределах до 90 Бк/кг и не превышает действующих норм содержания радиоактивных веществ (370 Бк/кг).

В условиях унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт строительных материалов» выпущена опытная партия керамического рядового пустотелого одинарного кирпича пустотностью 27 %, проведены испытания на механическую прочность и морозостойкость.

В результате проведенных испытаний установлено, что разработанные составы керамических масс позволяют получать материалы, соответствующие требованиям ТНПА марки М150 и М175 по механической прочности и F75 по морозостойкости.

Керамические облицовочные плитки, благодаря их эксплуатационным и эстетическим свойствам, являются в настоящее время одним из основных видов отделочных материалов, как в жилищном, так и в промышленном строительстве. Производство данных видов изделий связано с рядом технологических особенностей, обуславливающих их значительную стоимость: высокая температура обжига, повышенные требования к качеству исходных сырьевых материалов, использование дорогостоящих красителей.

Для определения возможности использования отходов камнедробления РУПП «Гранит» в составах керамических масс для производства плитки для внутренней облицовки стен нами был проведен синтез материалов в системе, включающей глинистые компоненты, отощающие материалы и плавни, с использованием местных сырьевых материалов.

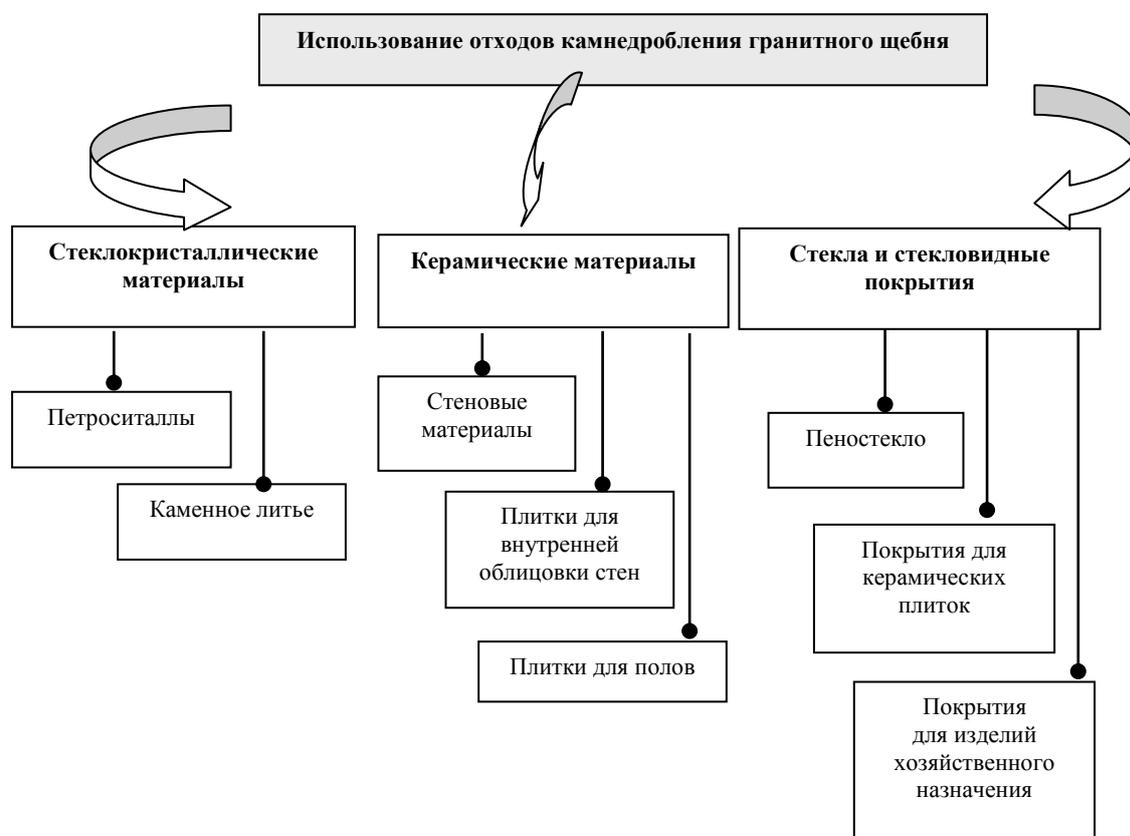


Рис. Использование отходов камнедробления гранитного щебня

Проведенные исследования показали целесообразность замены традиционных сырьевых материалов, применяемых в качестве флюсующих, на указанные отсеvy микашевичских гранитоидов, количество которых может достигать 45 мас. %. Следует отметить, что стоимость данного сырья значительно ниже, чем стоимость ранее применяемых материалов, что способствует снижению себестоимости готовых изделий на 15–20 %.

Изделия, полученные с использованием отходов камнедробления, характеризуются требуемым набором физико-химических и механических свойств. Замена традиционных флюсующих материалов на отходы камнедробления РУПП «Гранит» позволяет интенсифицировать процессы спекания за счет увеличения количества расплава, образованию которого способствуют оксиды CaO, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, содержащиеся в достаточном количестве в отсевах камнедробления.

Таким образом, анализ результатов исследований позволил сделать выводы о том, что использование отходов камнедробления РУПП «Гранит» безусловно является перспективным и позволит не только расширить сырьевую базу для производства керамических изделий, но и повысить эксплуатационные свойства выпускаемых материалов.

На сегодняшний день отходы камнедробления РУПП «Гранит» нашли применение на керамических заводах в составах масс для производства керамического кирпича и плитки для внутренней облицовки стен, как по традиционной технологии двукратного обжига, так и однократного обжига.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В.В. Корякина, А.Ф. Федорова, Л.П. Калачева

Научный руководитель доцент Е.Ю. Шиц

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Россия

Возросший в последние годы дефицит нефтяного сырья, ухудшение качества извлекаемых нефтей, а также интенсивная разработка газоконденсатных месторождений требуют развития новых технологий получения продуктов нефтехимической промышленности. Кроме того, применяемые в настоящее время технологии получения моторных топлив и продуктов нефтехимического синтеза основаны на сложных многостадийных процессах, которые осуществимы только на НПЗ.

В последние годы усилился интерес в области разработок технологий переработки нефтегазового сырья, основанных на нетрадиционных методах воздействия. Эти технологии характеризуются следующими выгодными показателями – простотой инструментального оформления, эффективностью и экологической чистотой. Известно, что компоненты природного газа, а также вода могут подвергаться различным химическим превращениям в результате механической обработки в энергонапряженных активаторах планетарного типа. Механохимические превращения природного газа, легких нефтяных фракций и индивидуальных углеводородов сопровождаются преимущественно процессом деструкции, в результате которого образуются низкомолекулярные углеводороды, а также водород и углерод [1–2, 4].

Таким образом, протекание химических превращений газообразных углеводородов и воды при механическом диспергировании позволяет предположить возможность осуществления механохимических превращений гидратов природного газа. Целью работы является исследование возможных направлений механоактивации гидратов природного газа.

Объектом исследований являлся гидрат, синтезированный из дистиллированной воды и природного газа Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) Республики Саха (Якутия). Для получения гидратов в камеру высокого давления при температуре 293 К загружали 20 мл дистиллированной воды и подавали природный газ до давления 2,0 МПа. После загрузки камеру помещали в криостат с температурой 263 К. Синтез гидратов осуществляли в статических условиях в течение 20 суток.

Компонентный состав газообразных продуктов механоактивации был исследован методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографическом программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М» по ГОСТ 23781–87 в аккредитованной лаборатории (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.516690; область аккредитации: «Количественный химический анализ природных горючих газов с содержанием сероводорода не более 0,02 %»). Для разделения углеводородов использовалась колонка из нержавеющей стали 2 м × 2 мм, наполнители – NaueSepN и цеолит CaA. В качестве газа-носителя использовался гелий со скоростью потока 15 мл/мин. Для разделения водорода и гелия использовалась колонка из нержавеющей стали 3 м × 3 мм, наполнитель – цеолит CaA. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 30 мл/мин. Для регистрации пиков компонентов использовались детекторы по теплопроводности, температура детектора 190 °С, подъем температуры со скоростью 10 °С/мин. Количественный анализ компонентного состава газа был рассчитан методом абсолютной калибровки.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование органической фазы проводилось на системе, включающей газовый хроматограф Agilent 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N (Agilent Technologies, США). Для разделения компонентов использовалась кварцевая капиллярная колонка 30 м × 0,25 мм, импрегнированная фазой HP-5MS. В качестве газа-носителя использовался гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя 320 °С, со скоростью подъема температуры 6 °С/мин. Ионизирующее напряжение источника – 70 эВ. Идентификация соединений осуществлялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с эталонными спектрами библиотеки системы.

ИК-спектры твердых продуктов исследовали на инфракрасном Фурье-спектрофотометре «Paragon-1000» (Perkin Elmer) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и скоростью сканирования 16 скан/мин. Образцы для съемки спектров готовили методом таблетирования с бромидом калия.

Механическую обработку полученных газовых гидратов, льда и воды осуществляли в центробежно-планетарной мельнице АГО-2С в присутствии воздуха. Барабаны и мелющие тела, в качестве которых использовались шары диаметром 0,008 м, изготовлены из стали. Исходный твердый гидрат загружали в барабаны реактора при температуре 298 К в количестве 40 г, соотношение масс загрузка/шары составляло 1/4. Механическую активацию гидрата осуществляли в течение 60 и 300 с, а механическую обработку воды и льда в течение 300 с.

В результате механической обработки гидратов природного газа были получены три фазы продуктов: газообразная (Г), жидкая (Ж) и твердая (Т). Полученную жидкую фазу разделяли на органическую и водную методом экстракции ундеканом.

Анализ состава газовой фазы, образующейся после механоактивации гидратов природного газа в течение 300 с, показал, что основным компонентом газовой смеси является водород, содержание которого составляет 58,0 мол. %. Для определения количества водорода, образующегося из природного газа, были проведены

исследования по механодеструкции воды. Установлено, что в продуктах разложения воды и льда концентрация водорода равна 18,7 и 20,8 мол. %, соответственно. Следовательно, при механическом диспергировании гидратов природного газа водород образуется не только из воды, образующей клатратный каркас, но также из газов-гидратообразователей. Причем механообработка льда приводит к небольшому увеличению выхода исследуемого продукта по сравнению с жидкой водой. Это говорит о том, что глубина механодеструкции зависит от структуры обрабатываемого вещества и разложение протекает интенсивнее при наличии жесткого структурного каркаса обрабатываемого материала [3].

Жидкая фаза, образующаяся при механоактивации гидратов природного газа, была разделена на органическую и водорастворимую. Исследование органической фазы, полученной при механоактивации газового гидрата в течение 60 с, показало наличие в ней углеводородов: циклогексана, 1-метил-3-пропилбензола и 1-бутилбензола, что свидетельствует об удлинении углеводородного скелета молекул гидратообразователей. При увеличении времени активации до 300 с концентрация циклогексана уменьшается до исходного содержания в экстрагенте, а остальных углеводородов – увеличивается. Следовательно, увеличение продолжительности активации гидратов природного газа приводит к дегидрированию циклогексана с образованием ароматических углеводородов.

Проведенный качественный анализ водорастворимой фазы показал наличие в продуктах механоактивации гидратов природного газа кислородсодержащих органических соединений: одноосновных карбоновых кислот, одноатомных спиртов, пероксидов.

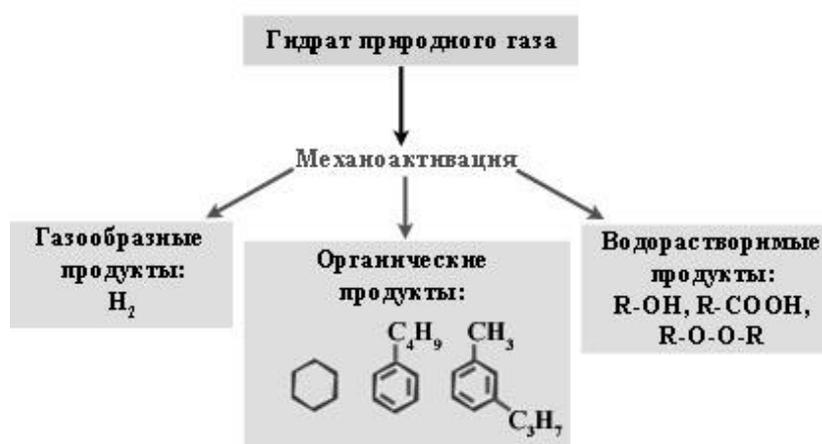


Рис. Основные продукты механоактивации гидратов природного газа

Таким образом, механическая обработка гидратов природного газа приводит к образованию водорода, ароматических углеводородов и продуктов оксосинтеза. Экспериментально обнаруженный факт образования ряда органических и неорганических соединений при механоактивации гидратов природного газа определяется сложным характером процесса. Вероятно, в качестве катализатора выступают соединения железа, образующиеся при механохимической коррозии материала мелющих тел реактора.

Установлено, что основным направлением механохимических превращений гидратов природного газа является процесс удлинения цепи углеводородов-гидратообразователей, которые становятся возможными только при переводе природного газа в гидратное состояние.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для разработки принципиально нового комплексного метода получения водорода и продуктов нефтехимического синтеза.

Литература

1. Gamolin O.E. The transformation of natural Gas Structure Under the Influence of Mechanical Energy // The Genesis of Petroleum and Gas. M.: Geos, 2003. – P.74.
2. Днепропровский К.С. Механохимические превращения углеводородов нефти: Автореф. дисс. канд. хим. наук. Томск, 2003. – 24 с.
3. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Д.А. Селивановский. Механохимическое разложение воды в жидкой фазе // ДАН. – М., - 1993. – Т. 329, - №2 – С. 186-188.
4. Orfanova M.N., Mitskan V.N. Mechanoactivation of Natural Gas // First Intern. Conf. On Mechanochemistry. Book of Abstracts. – Koshice, Slovakia, 1993. – С. 34.
5. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М.Е. Позина. – М.: Госхимиздат, 1951. – 475 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ОТСЕВОВ ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕТРОСИТАЛЛОВ

А. П. Кравчук

Научный руководитель профессор Н.М. Бобкова

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к увеличению выпуска новых перспективных и высокотехнологичных видов стеклокристаллических материалов с высокими физико-химическими свойствами. Разработанные и находящие широкое применение технические ситаллы обладают широким диапазоном специфических свойств, однако остаются сравнительно дорогостоящими и энергоемкими материалами. В связи с высокой стоимостью сырья для производства технических ситаллов актуальным является разработка составов и технологии получения износостойких ситаллов на основе природного недефицитного сырья (петроситаллов). В ближнем и дальнем зарубежье в таких случаях применяются различные горные породы: базальты, диабазы, горнблендиты, габбро, габбро-нориты, пироксеновые порфириты и др. [1–3].

Основным достоинством петроситаллов, полученных на основе изверженных горных пород является возможность формирования в качестве основной кристаллической фазы пироксеновых твердых растворов на основе диопсида ($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), обладающих высокими физико-химическими свойствами. Благодаря высокой емкости кристаллической решетки пироксенов в их состав могут вовлекаться многие оксиды, в том числе и щелочных металлов, что приводит к формированию мономинерального состава кристаллических фаз на основе твердых растворов пироксенового типа и обеспечивает высокие показатели механических свойств, особенно износостойкости. В то же время расплавы пироксеновых составов могут быть получены при сравнительно низких температурах синтеза 1400–1450 °С. Кристаллохимические особенности пироксенов, обладающих цепочечной структурой, позволяют обеспечить активное протекание кристаллизационных процессов. В результате технологический процесс производства ситаллов может быть значительно интенсифицирован.

Многие предприятия различных отраслей промышленности Республики Беларусь (легкая, химическая и горнодобывающая промышленность, машиностроение и приборостроение) нуждаются в недорогих химически стойких и высокоизносостойких материалах, к классу которых относятся петроситаллы. Одним из путей решения этой проблемы является получение петроситаллов на основе местного природного сырья.

В Республике Беларусь имеются значительные запасы дорожного камня Микашевичского месторождения, разрабатываемого РУПП «Гранит». Основная часть горных пород представлена гранитоидами (до 85 %) и метадиабазами (до 15 %), которые могут служить в качестве сырьевых материалов для получения петроситаллов. Особый интерес представляет использование отсевов гранитоидных пород, получаемых при изготовлении дорожного щебня, что позволит решить острую проблему их утилизации. Их химический состав, содержащий в качестве основных компонентов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO и MgO , позволяет предположить, что при незначительной подшивке на основе отсевов гранитоидных пород можно получить петроситаллы, обладающие высокими физико-химическими свойствами.

Для синтеза петроситаллов использовалась усредненная проба отсевов гранитоидных пород следующего химического состава, мас. %: SiO_2 – 60,5; Al_2O_3 – 15,3; TiO_2 – 0,9; Fe_2O_3 + FeO – 8,6; CaO – 4,3; MgO – 3,2; Na_2O – 4,4; K_2O – 2,6.

В качестве основной кристаллической фазы, обеспечивающей высокие механические свойства ситалла, планировалось сформировать твердые растворы пироксенового ряда. Согласно диаграмме состояния $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ область кристаллизации пироксеновых твердых растворов охватывает обширную часть системы, мас. %: SiO_2 – от 50 до 65, MgO – 7 до 40 и CaO – от 0 до 35. Отношение содержания суммы MgO и CaO к SiO_2 должно находиться в пределах 0,4–0,7. Учитывая дополнительное содержание в природном сырье Al_2O_3 , как компонента, который может дополнять кремнекислородную сетку, отношение $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ может быть и несколько выше. В отсевах гранитоидных пород их массовое отношение сравнительно мало. Поэтому, в общем случае, необходимо дополнительное введение MgO и CaO к получаемым расплавам из петругического сырья до отношения $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ от 0,7 до 1,2.

В связи с вышеуказанными соображениями для получения исходных стекол была выбрана условная система – «отсевы гранитоидных пород – $\text{MgO}-\text{CaO}$ », с варьированием содержания петругического сырья в пределах 75–95 мас. % и дополнительно вводимых MgO и CaO – 0–20 мас. % (рис.).

Учитывая тугоплавкость стекол с повышенным содержанием Al_2O_3 , в их составы вводили в качестве плавня 5 мас. % Na_2O , а с целью получения объемно кристаллизующихся стекол в качестве катализатора кристаллизации – 1 мас. % Cr_2O_3 сверх 100 % согласно данным литературы [4].

Результаты варки опытных стекол (рис.) показали, что они хорошо провариваются при температуре 1400–1450 °С и обладают требуемыми выработочными свойствами за исключением кристаллизующегося стекла № 11.

Согласно данным градиентной кристаллизации в интервале температур 700–1000 °С все стекла объемно кристаллизовались без деформации. Исследование фазового состава закристаллизованных стекол при температуре 850 °С позволило выявить, что во всех стеклах происходит формирование пироксеновых кристаллических фаз.

Для оценки устойчивости получаемого материала к абразивному воздействию определялась микротвердость закристаллизованных стекол. Наибольшей микротвердостью (до 8900 МПа) обладали закристаллизованные стекла составов, обеспечивающих максимальное формирование пироксеновых фаз.

При сопоставлении результатов исследования кристаллизационной способности, микротвердости и фазового состава был выбран оптимальный состав стекла на основе отсевов гранитоидных пород.

Данные РФА закристаллизованного при различных температурах стекла оптимального состава свидетельствует, что появление и рост количества основной кристаллической фазы – пироксенового твердого

раствора состава $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}) (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ в стекле начинается при 750 °С и заканчивается при 800 °С. В температурном интервале от 800 до 900 °С значительных изменений в количественном фазовом составе закристаллизованных стекол не происходило – интенсивность дифракционных линий оставалась постоянной, что указывает на завершение формирования пироксенового твердого раствора.



Рис. Область составов экспериментальных стекол на основе отсевов гранитоидных пород и результаты синтеза стекол

С помощью сканирующего электронного микроскопа изучены процессы образования и роста кристаллических фаз. Установлено, что уже в исходном стекле присутствуют кристаллы размерами от 0,5 до 3 мкм, которые согласно микроанализу соответствует хромпикотиту $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, являющемуся одной из разновидностей хромшпинелидов. Вокруг кристаллов хромпикотита при термообработке начинается формирование сферолитов или спутанно-волокнистых конгломератов, образованных игольчатыми кристаллами размером не более 2 мкм. Выделение кристаллической пироксеновой фазы на кристаллах хромпикотита происходит путем образования зародышей кристаллизации на поверхностях раздела фаз хромпикотит–стекло с последующим ростом игольчатых кристаллов, формирующих сферолитовую или спутанно-волокнистую структуру петроситалла. Общая картина структуры образцов петроситалла соответствует пироксеновой с сохранившейся стабильной хромпикотитовой фазой, имеющейся уже в исходном стекле. Кристаллы хромпикотита сохраняют свою устойчивость на всех этапах кристаллизации стекла на основе отсевов гранитоидных пород и не растворяются в пироксеновой фазе.

В результате исследований зависимости физико-химических свойств от температуры термообработки стекол установлено, что в интервале 600–700 °С свойства термообработанных стекол не претерпели изменений по сравнению с исходным стеклом, что свидетельствует об отсутствии заметных фазовых превращений и значительных структурных перестроек. С увеличением же температуры тепловой обработки выше 700 °С значения их физико-химических свойств возрастали и достигали максимума при 850 °С, что объясняется зарождением центров кристаллизации, появлением и ростом количества пироксеновой кристаллической фазы в интервале температур 700–900 °С, имеющей большие плотность и микротвердость, чем стекло.

Комплексное исследование фазового состава и физико-химических свойств закристаллизованных стекол позволило выявить оптимальную температуру термообработки для получения петроситалла – 850 °С (выдержка 1 ч). Выявленный режим термообработки обеспечивает получение петроситалла с максимальным количеством кристаллической фазы, представленной пироксеновым твердым раствором. Свойства синтезированного петроситалла приведены в табл.

Таблица

Свойства петроситалла на основе отсевов гранитоидных пород

Наименование свойства	Показатели свойств износостойкого петроситалла	
	Технологические	
Температура варки стекла, °С	1450	
Температура термической обработки, °С	850	
	Физико-химические	
Плотность, кг/м ³	2990	
Микротвердость, МПа	9300	
Прочность при изгибе, МПа	80–95	
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ (20-300) °С	112,0	
Потери при истирании, г/см ²	0,023	
Кислотостойкость в 1 н HCl, %	99,68	

Таким образом, проведенные исследования показали, что отсевы гранитоидных пород Микашевичского месторождения пригодны для синтеза износостойких пироксеновых петроситаллов, характеризующихся высоким

уровнем физико-химических свойств с введением в состав стекол до 80 мас. % отсевов гранитоидных пород. Это предполагает возможность использования синтезированных петроситаллов в качестве элементов оборудования и конструктивных деталей, работающих при комбинированном воздействии агрессивных сред и трения различной природы.

Литературы

1. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
2. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. – М.: Машиностроение, 1981. – 350 с.
3. Экспериментальное исследование условий кристаллизации петругических расплавов и стекол / А. В. Мананков [и др.]. – Томск: Изд-во Том. ун., 1976. – 202 с.
4. Бобкова Н. М., Баранцева С. Е., Галабурда А. И. Получение износостойких петроситаллов на основе диабазов Республики Беларусь / Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 1. – С. 92–95.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОПСИДОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ Н.В. Лисеенко

Научные руководители доцент М.Б. Седельникова, профессор В.М. Погребенков
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В области получения керамических пигментов большой интерес вызывают исследования, посвящённые использованию нетрадиционных сырьевых материалов, таких как природное минеральное сырьё, техногенные отходы. Исследованы многие структуры природных минералов: диопсида, волластонита, тремолита и т. д. [1]. Перечисленные минералы встречаются в Сибирском регионе, образуя достаточно крупные месторождения, либо являются сопутствующими породами при добыче других минералов. Исследовали возможность внедрения красящих ионов в кристаллическую структуру природного минерала, без дополнительной подшифтовки. В качестве хромофоров использовали наиболее доступные и распространённые материалы – соли железа (III), кобальта (II), хрома (III), никеля (II), меди (II), марганца (II).

Исследования показали, что, в зависимости от особенностей строения кристаллической структуры, минералы проявляют разную способность к усваиванию красящих ионов. Так, например, диопсидовые пигменты на основе тремолита и диопсида имеют общую пироксеновую структуру. Диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ имеет цепочечное строение (рис. 1). Основой кристаллической структуры этого минерала являются связанные между собой в цепочки кремнекислородные тетраэдры, располагающиеся параллельно вертикальной оси кристаллов. Цепочки соединяются между собой посредством атомов кальция и магния, каждый из которых окружен шестью атомами кислорода.

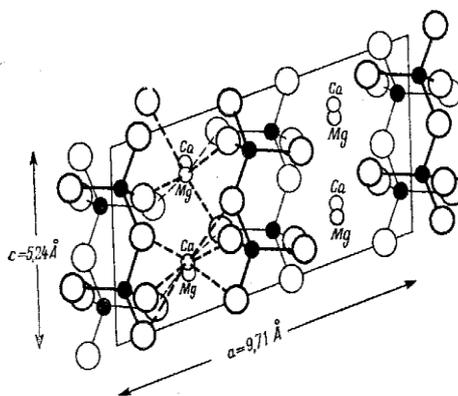


Рис. 1. Структура диопсида

В процессе перестройки амфибола в пироксен при термообработке тремолита захватывается большее количество ионов-хромофоров что сказывается на окраске пигментов. Процесс изоморфного замещения идёт за счёт ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Керамические пигменты на основе диопсида и тремолита устойчивы в подглазурной и надглазурной росписи, они могут найти широкое применение в качестве керамических красок.

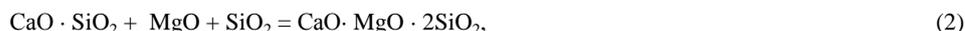
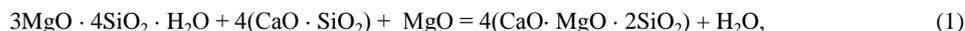
Строение диопсидовых цепочек отличается от волластонитовых лишь пространственным расположением тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Кроме того, присутствие в составе диопсида ионов Mg^{2+} обеспечивает более интенсивное встраивание в его решетку красящих ионов, поскольку их размеры близки к ионным радиусам Mg^{2+} .

Пигменты на основе волластонита CaSiO_3 легкоплавки, но достаточно устойчивы к растворяющему действию глазури, их можно использовать для получения надглазурных красок и цветных глазурей.

Недостатком использования для получения керамических пигментов природных минералов с сохранением их структуры в качестве основы пигментов является их ограниченная ионная «ёмкость». При превышении определённой концентрации красящие ионы начинают выделяться в виде свободных оксидов, которые ухудшают цвет и не всегда устойчивы к растворяющему действию глазури при высоких температурах.

Широкие возможности даёт использование кристаллических решёток природных минералов в качестве основ для перехода к производным кристаллическим структурам, поскольку в процессе их синтеза может участвовать большее количество ионов – хромофоров. Таким образом, при использовании ограниченного ряда минералов можно получить более разнообразную цветовую палитру пигментов.

Используя природные минералы тальк и волластонит, с помощью различных подшихтовок чистыми хим.реактивами, можно получить керамические пигменты со структурой диопсида [2, 3]. В работе изучали следующие реакции:



Проблемой синтеза является неоднородный многофазовый состав продуктов. Кроме диопсидовой структуры идентифицируются волластонит, метасиликат магния, форстерит. Реакции идут многоступенчато, с образованием промежуточных продуктов. Так, например, если в системе присутствуют оксиды MgO и SiO₂, следует предположить, что на фоне основной реакции между ними будет происходить взаимодействие, в котором более активным выступает MgO. При синтезе MgO и SiO₂ всегда сначала образуется 2MgO·SiO₂. Последующая выдержка приводит к появлению твердого раствора SiO₂ в MgO и SiO₂ и остатков 2MgO·SiO₂. Поэтому в продуктах реакции могут присутствовать форстерит и метасиликат магния [4].

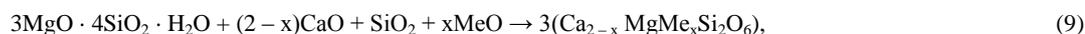
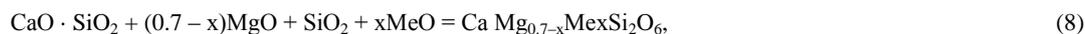
Аналогичное взаимодействие может происходить и между оксидами CaO и SiO₂. Механизм этой реакции заключается в следующем: на месте контакта CaO и SiO₂ со стороны CaO образуется 2CaO · SiO₂, затем с двух сторон от него 3CaO · SiO₂. Со временем весь CaO переходит в 2CaO · SiO₂, далее идет слой 3CaO · SiO₂, а со стороны SiO₂ начинает образовываться CaO · SiO₂. По окончании этого процесса основной фазой для сохранения баланса по массе является твердый раствор SiO₂ в CaO · SiO₂. В продуктах реакции присутствует волластонит [5].

Для снижения количества фаз, содержащихся в продуктах реакций, повышения выхода основного продукта, улучшения однородности состава пигментов необходимо оптимизировать состав основных компонентов шихты. Известно, что для повышения выхода желаемого продукта реакции можно взять исходные компоненты в нестехиометрических соотношениях.

Для исследуемых реакций предлагается в 1-ой реакции снизить количество волластонита, во 2-ой и 3-ей реакциях, соответственно, уменьшить содержание «активных» оксидов – MgO и CaO. Скорректированные реакции будут выглядеть следующим образом:



Синтез с ионами-хромофорами выше приведенных реакций идет согласно следующей схеме:



где x = 0,1–1 моль, MeO – оксиды металлов-хромофоров.

Таблица

Цвет пигментов при температуре обжига 1200 °С с диопсидовой структурой

№ пробы	Хромофор	Количество хромофора, моль	Основа пигмента	
			Тальк	Волластонит
1	CoO	0.1	светло-сиреневый	светло-сиреневый
2		0.5	сиренево-розовый	сиренево-розовый
3		1	ярко-розовый	сиреневый
4	Cr ₂ O ₃	0.1	розовато-бежевый	серо-голубой
5		0.5	розовато-бежевый	зеленый
6		1	бежевый	травянисто-зеленый
7	Fe ₂ O ₃	0.1	серый	кремовый
8		0.5	темно-серый	коричневый
9		1	коричневый	шоколадно-коричневый

В работе использовали обогащенный слюдянский волластонит с содержанием основного минерала 96 % и красящих примесей не более 0,1 %, маложелезистый тальк Алгуйского месторождения. Тонкомолотые минералы смешивали согласно реакциям. Высушенную смесь обжигали при температурах 1100 – 1200 °С.

Красящими веществами в исследуемых пигментах служили соединения переходных d-элементов: Fe³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺. Содержание хромофоров в пигментах, в пересчете на оксид варьировалось в пределах 0,1 – 1 моль.

Пигменты опробовали в качестве подглазурных красок. Результаты визуального осмотра пигментов представлены в табл.

Литература

1. Седельникова М. Б., Погрбенков В. М. Керамические пигменты на основе природных минералов // Стекло и керамика. – 2002. – № 12. – С. 10 – 13.
2. Седельникова М. Б., Погрбенков В. М., Верещагин В. И. Получение керамических пигментов с диоксидовой структурой из талька // Стекло и керамика. – 1998. – № 5. – С. 16 – 18.
3. Седельникова М. Б., Погрбенков В. М., Верещагин В. И. Керамические пигменты со структурами диоксида и анортита на основе волластонита // Стекло и керамика. – 1999. – № 2. – С. 18 – 20.
4. Будников П. П. Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Стройиздат, 1971. — 488 с.
5. Беляков А. В. Влияние различия в коэффициентах диффузии катионов на отклонение от стехиометрии в сложных оксидах // Стекло и керамика. – 1997. – № 7. – С. 18 – 20.

ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ ВЯЖУЩИХ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ

А.В. Логачев

Научный руководитель профессор В.И. Голик

Южно – Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск, Россия

Для приготовления твердеющей закладки при добыче руд в качестве вяжущего используют преимущественно портландцемент. Он является дефицитным и дорогостоящим, поэтому заменяется местными материалами: шлаками, золой, шламами и т. п.

Способом получения β – модификации полугидрата сульфата кальция является термообработка нейтрализованного фосфогипса при температуре около 200 °С. Обязательной операцией является сушка нейтрализованного фосфогипса до влажности не более 10 %.

Термообработку фосфогипса проводили при температуре 160–200 °С в течение 1,5–3,0 ч. При переходе в полугидрат гипс теряет 15 % воды. Так как фосфогипс содержит 90–95 % CaSO₄·2H₂O и 5–10 % – примесей, содержание кристаллизационной воды после дегидратации фосфогипса не превышает 6 %.

Вяжущие свойства фосфогипса исследовали на лабораторном стенде. Нагрев цилиндра до заданной температуры осуществляется с помощью электронагревателей на наружной поверхности цилиндра. Вяжущее из фосфогипса имеет удельную поверхность 5850 см²/г и содержание гидратной воды 5,8 %. Изменение удельной поверхности от начальной, для двух- водного фосфогипса равной 3285 см²/г, до величины 5850 см²/г для полугидрата фосфогипса β – модификации объясняется тем, что в процессе появления нового кристаллообразования частицы трутся друг о друга. Для улучшения свойств вяжущего его мололи его в шаровой мельнице в течение 10 мин.

Образцы размерами 40×40×160 мм готовили при водовязущем отношении 0,8 и 1,0 с твердением в естественных условиях и испытывали на прессе.

При увеличении удельной поверхности до 6300 см²/г прочность образцов по сравнению с базовым значением увеличилась в 2 раза. В возрасте 28 сут. предел прочности при сжатии при отношении 0,8 составил 6,8 МПа против 3,4 МПа а при отношении 1,0 – 4,2 МПа против 2,9 МПа.

Кроме фосфогипса опробованы добавки NaCl, Na₂SO₄ и сульфидно-дрожжевой бражки (СДБ). Добавка NaCl вводилась в количестве 0,5 % и 1,0 % от массы фосфогипса. Приготовленные образцы твердели в естественных условиях и испытывались в возрасте 2 ч и 28 сут.

Установлено, что добавка NaCl увеличивает прочность смеси в начальный период твердения. Аналогично влияние и Na₂SO₄.

При водовязущем отношении 0,8, предел прочности при сжатии и изгибе образцов, твердеющих в течение 2-х часов в естественных условиях, увеличился на 28–45 %, а при водовязущем отношении 1,0 – на 60–80 %. В дальнейшем прочность не увеличивается. Образцы с добавкой хлорида натрия в возрасте 28 суток естественного твердения имели прочность в 1,5–2 раза ниже, чем без добавок. Изменение водовязущего отношения с 1,0 до 0,8 и 0,6 увеличивает прочность образцов, соответственно, в 1,2 и 4 раза.

Сульфитно-дрожжевая бражка вводилась в количестве 0,1, 0,3 и 0,5 % от массы смеси. При сохранении прежней подвижности водовязущее отношение смеси снижается с 0,8 до 0,6 и с 1,0 до 0,68, а прочность увеличивается в 1,5 – 3 раза. Оптимальна добавка СДБ в количестве 0,1–0,3 % по массе. Прочность образцов при этом достигает 8,0 МПа, что достаточно для самых ответственных конструкций в горной практике.

При термообработке в течение 1,5 ч и температуре 180 °С из фосфогипса возможно получение вяжущего материала с пределом прочности при сжатии в возрасте 28 сут. 5,7 МПа при водовязущем отношении 0,8. Предел прочности образцов из вяжущего с добавкой СДБ достигает 8 МПа.

Термообработка исследуемого шлама Павлодарского алюминиевого завода осуществлялась при температуре 100, 400, 500, 600, 700 и 800 °С на металлических поддонах при толщине слоя 3–5 см. Образцы, полученные прессованием при давлении 15 МПа, и твердевшие в воздушно-влажных условиях в течение 7, 28, 56, 90, 180 и 365 сут., имеют предел прочности при сжатии от 0,8 до 5,5 МПа.

Поскольку шлам является грубодисперсным материалом (более 70 % частиц крупнее 0,315 мм), его мололи в шаровой мельнице 3,5 ч до удельной поверхности порядка 4000 см²/г. При увеличении температуры обжига от 100 до 800 °С, большую прочность на сжатие имеют образцы из шлама, обжигаемого при 700 °С. При увеличении или уменьшении оптимальной температуры обжига прочность образцов снижается.

Большая прочность получена при температуре 700 °С в течение 2 ч.

Для улучшения вяжущих свойств шлама применяли добавки: хлориды натрия и кальция, фосфогипс и известь. Хлорид натрия вводили в количестве от 0,5 до 2,5 % от массы шлама. При твердении в естественных условиях образцы в возрасте 7 и 28 сут. не набрали прочности. При добавке хлорида кальция СаСl₂ в количестве 0,5 и 1,0 % по массе прочность образцов в возрасте 7 сут. увеличилась: 0,40 и 0,44 МПа при добавке 0,5 % хлорида кальция; и 0,23 и 0,25 МПа – при добавке 1,0 %. При увеличении сроков твердения образцов до 28 сут. прочность не изменилась.

Известь вводилась в обожженный при температуре 700 °С в течение 2-х часов и измельченный до удельной поверхности 3700 см²/г шлак при затворении водой в количестве – от 1 до 15 % по массе. Образцы изготавливали при водоцементном отношении 0,4. Образцы твердели в естественных условиях и испытывались в возрасте 7 и 28 сут.

Добавка извести в количестве от 1 до 10 % по массе увеличивает предел прочности образцов при сжатии и изгибе, соответственно, с 0,72 и 0,59 МПа до 11,61 и 4,53 МПа. При добавке извести в шлам более 10 % прочность уменьшается.

Наиболее перспективно изготовление смесей на базе дешевых вяжущих из доломитов. Условиями образования гипса являются наличие серной кислоты в растворе или в воде с рН до 6 и необходимость отвода воды и углекислого газа. Для создания закладки достаточно превратить в гипс 20–30 % доломита.

Возможность замены цемента доломитом моделировалась на плоском стенде длиной 2 м, шириной 0,5 м, высотой 2,5 м. Породы имитировали песчано-цементной смесью однородного весового состава в соотношении 15:1 при водоцементном отношении 1,7 и расходе компонентов: песок–170 кг, цемент марки 400–12 кг, вода–20 л на одну порцию, имитирующую 1 м³ породы.

Для образования твердеющей закладки использованы материалы, уложенные двумя слоями поочередно. Верхний слой засыпан отходами доломита. В нижнем слое засыпан инертный к серной кислоте измельченный алевролит с добавкой обожженной извести.

Сухая закладочная смесь была расположена двумя слоями, симметричными относительно вертикальной оси камеры и наклоненными в сторону междуканальных целиков. Слои обрабатывали раствором серной кислоты. В результате химической реакции образуется гипс.

Для приготовления смеси использованы компоненты: тонкая и крупная фракция хвостов обогащения, песчано-гравийная смесь, цемент и доломит. Твердеющая закладка набирает прочность 1,5–2,5 МПа за 2 недели, а объем ее увеличивается до 30 %.

Для ранжирования материалов по вяжущей способности проведены исследования, в ходе которых при сохранении прочих условий постоянными, изменяли количество добавок для получения одинаковой прочности смеси.

В качестве базы для сравнения принят состав смеси, (кг /м³): цемент М400-200, песок из поймы р. Терек - 600 кг, щебень из хвостов – 1300, вода – 200. Водоцементное отношение – 0,6. Пластичный бетон уложен в формы размерами 10×10×10 см. Кубики испытаны в 7-и дневном, месячном и трехмесячном возрасте. Предложено определять вяжущий эквивалент из соотношения прочностей альтернативных вяжущих и базового цемента (табл.).

Таблица

Вяжущие эквиваленты добавок

Вяжущие компоненты				Прочность, МПа, сутки			Вяжущие эквиваленты
цемент	фосфогипс	шлам	доломит	7	30	90	
200	-	-	-	2,09	2.62	3.24	1
-	290	-	-	1.90	2.32	2.67	0.88
-	-	320	-	1.58	1.71	2.20	0.65
-	-	-	240	1.69	1.99	2.74	0.75

Количество вяжущих для приготовления твердеющих смесей из отходов производств, эквивалентных по свойствам стандартному вяжущему цементу или другому вяжущему с известными свойствами:

$$V_a = V_c \cdot \varepsilon_v,$$

где V_a – количество альтернативных вяжущих, вес. ед.;

V_c – количество стандартных вяжущих, вес. ед.;

ε_v – коэффициент эквивалентности вяжущего вещества.

Активность материалов адекватно повышается при обработке их в аппаратах- активаторах. В процессе интенсивной ударной обработки минерального сырья в частицах накапливается энергия деформации, которая реализуется в процессе измельчения материала и в последующих технологических процессах. Влияние

механической активации материала после прекращения механической обработки не остается постоянным, а убывает во времени.

Эффект механической активации материала проявляется в дезинтеграторе или в мельнице ударно-отражательного действия при скорости от 70 до 150 м/с и при времени обработки от 50 до 500 с.

Дезинтеграторы применяют для улучшения качества веществ, в том числе малоактивного сырья и отходов производства. Свойства материалов изменяются в процессе их разрушения по поверхностям спайности под действием ударов и измельчения по границе разделов фаз. Сепарирование фаз из отработанных в дезинтеграторах веществ упрощается, а качество продукции изменяется. В связи с недостаточной стойкостью рабочих органов пока активируют материалы малой и средней крепости.

В традиционных мельницах возможности измельчения ограничены условием, согласно которому центробежная сила в барабане мельницы не должна превышать силу тяжести, иначе процесс прекращается. Поэтому энергетического воздействия высоких порядков в мельнице создать невозможно.

В дезинтеграторах, использующих силы инерции при высоких скоростях вращения и быстро следующих друг за другом ударами при меньших затратах энергии достигается более высокий уровень активации. При скорости удара более 250 м/с вещество приобретает новые технологические свойства. Материал измельчается и активируется лопатками, закрепленными на роторах, посаженных на валы двух электродвигателей. Роторы вращаются с суммарной линейной встречной скоростью до 450 м/с. Критерием для оценки возможностей дезинтегратора служит выход фракций – 0,08 мм. Выход 40 – 60 % такой фракции в дезинтеграторе обеспечивается при размоле с суммарной встречной скоростью обработки уже около 100 м/с.

Дезинтегратор обеспечивал выход активного класса до 55 % и в комбинации с вибро- мельницей позволял увеличить его выход до 70 %, что позволяло активированному вяжущему конкурировать с цементом.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ

А.В. Логачев

Научный руководитель профессор В.И. Голик

Южно – Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск, Россия

Современное горное производства сочетает элементы традиционной горной технологии с новыми технологиями: кучным и электро-сорбционным выщелачиванием, электрохимическим извлечением, гидрометаллургическим переделом растворов и т.п. Сырьем для повторного извлечения золота все чаще становятся отходы обогащения руд с содержанием от 0,6 г/т.

Применение импульсных токов частотой 3–7 Гц, а также 1–30 Гц с наложением импульсного тока на постоянный ток в гидрометаллургии позволяет интенсифицировать процессы, улучшить качество извлекаемых металлов и сократить затраты энергии.

Для интенсификации выщелачивания улучшают возможности контакта рудного материала с рабочим раствором: пневматическое или механическое перемешивание измельченного материала с растворителем и просачивание, фильтрацию растворителя сквозь слой материала в виде куч, отвалов, рудных массивов и т. п.

Интенсифицировать процесс экстракции и увеличить производительность аппаратуры позволяет кислотная обработка материалов в кипящем слое. Аэрация при выщелачивании, например, медных руд позволяет увеличить извлечение металла с 65 до 80 %.

Экспериментальное выщелачивание золота проводили при температуре 18–20 °С, давлении 760 мм рт. ст. в 5 колоннах диаметром 1,0 м, высотой 1,2 м. Скорость фильтрации растворов – 1,5–2 дм³/ч. Интенсивность извлечения металлов оказалась неодинаковой. В первой порции (10 дм³) извлекается больше серебра, во второй (20 дм³) металлы уравниваются, а уже в шестой золото опережает серебро.

Наиболее активно металлы извлекаются при отношении твердого вещества к жидкому 1:400 по объему. Если за полный цикл выщелачивания при пропускании через колонну 150 дм³ раствора извлечено 62 % серебра и 38 % золота, то после отстоя и пропускания еще 100 дм³ извлечение достигло 75 % серебра и 52 % золота.

Обработка высушенного остатка показала уменьшение массы на 15 % при уменьшении выхода классов – 25 +15 мм на 27 %. При извлечении из хвостов флотации 75 % серебра и 52 % золота хвосты разрушаются и по свойствам становятся аналогами песка.

Среди способов интенсификации процесса экстракции особое место занимает механо-активация руд: активацию без применения реагентов и с применением реагентов. В первом случае в процессе участвуют только твердое вещество и растворитель, а во втором – еще и реагент, взаимодействующий с твердым веществом, переводя его в растворимое состояние.

Механоактивация интенсифицирует не только чисто химическое растворение, но и усиливает эффект бактериального выщелачивания. Так, активация измельчением оловянного концентрата с высоким содержанием мышьяка, который поджелал удалению методом бактериального растворения, в 11–13 раз увеличивает массу мышьяка, переходящего в раствор.

Сульфидные руды перед выщелачиванием с целью восстановления металлов и дополнительного вскрытия полезных минералов подвергают обжигу. Обжиг плохо сочетается с предшествующими технологическими процессами: обогащение, преимущественно флотация, дает тонкоизмельченный продукт в виде пульпы, которую перед обжигом следует подвергнуть сгущению, сушке. После обжига продукт вновь надо соединить с водой и вновь измельчать. Механоактивация взамен обжига освоена при переработке пиритного сырья, при обжиге которого извлекается элементарная сера, используемая для получения серной кислоты. Пиритный концентрат активируют в

20 % растворе NaOH. После двухнедельной выдержки при комнатной температуре выделяют около 60 % магнетита, а из раствора осаждают 40 % серы от содержащейся в исходном продукте.

Наиболее эффективным видом механических воздействий является измельчение. Для объяснения процессов, происходящих при механических реакциях, используются термические, экзоэмиссионные, кинетические, структурные и другие представления, например, повышение температуры свыше 1000 °С в точках контакта мелющих тел.

Растворимость минералов используется для интенсивного выщелачивания одного из них и предотвращения извлечения в раствор другого. При этом имеющиеся в исходном материале примеси кремнезема, свинца и кальция в раствор практически не переходят. Но соединения железа, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы и кобальта взаимодействуют с образованием растворимых сульфатов или других соединений.

В первой стадии экстракции в раствор переходит часть цинка, но не переходит железо. Нерастворенный остаток подвергают кислому выщелачиванию (до 100 г/л H₂SO₄). Раствор отделяют от нерастворимого остатка в сгустителях с последующим фильтрованием сгущенного продукта. В нем остается около 10 % цинка, весь свинец, все золото и серебро, около 50 % меди и часть кадмия. В дальнейшем из раствора постепенно выводятся все существующие элементы кроме цинка.

Возможности отделения сопутствующих элементов перед выщелачиванием значительно расширяют магнитные, гравитационные и другие способы, например, способ гравитационного обогащения вольфрам-содержащих руд, при котором предварительное обогащение мелкодробленой руды в тяжелых средах позволяет в несколько раз увеличить содержание полезного компонента.

Таблица

Классификация способов интенсификации выщелачивания золота

Класс, способ	Группа	Принцип реализации	Вариант
Физические	1	Электрокинетика	Наложение электрического поля для возбуждения электроосмотического, электрохимического и поляризационного эффектов.
	2	Электромагнетизм	Наложение высокочастотного электромагнитного поля для активации реакций на границе раздела фаз.
	3	Магнитоимпульс	Магнитоимпульсная обработка зон переуплотнения штабеля.
	4	Магнитоиндукция	Омагничивание рабочего раствора выщелачивания.
	5	Ультразвук	Зондирование штабеля для выявления зон переуплотнения с последующей ликвидацией. Ускорение фильтрационно-диффузионных реакций.
			Обработка раствора выщелачивания ультразвуком в режиме кавитации для повышения ОВП за счет изменения соотношения Fe ²⁺ /Fe ³⁺ в сторону <1.
6	Теплоаэрация	Нагнетание в штабель подогретого азота, кислорода, сжатого воздуха.	
Химические	1	Кислотная	Предварительная кислотная обработка сырья для вывода цветных металлов и стабилизации солевого состава продуктивных растворов выщелачивания а.
	2	Реагентная	Изменение реагентного состава раствора выщелачивания.
	3	Активация	Применение катализаторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ).
	4	Окисление	Введение в процесс выщелачивания окислителей.
Механические	1	Гидродинамика	Промывка штабеля КВ водонапорными струями.
	2	Динамическая	Перемещение сырья на компенсационные пространства.
	3	Пневоимпульс	Шевеление сырья в штабеле КВ.
	4	Взрывная	Встряхивание штабеля КВ взрыванием зарядов ВВ.
Комбинированные	1	Физхимия	Комбинированное использование физических и химических способов.
	2	Физмеханика	Комбинированное использование физических и механических способов.
	3	Химмеханика	Комбинированное использование химических и механических способов.
	4	Физхиммеханика	Комбинированное использование физических, химических и механических способов интенсификации.

Для выяснения роли активации в извлечении металлов сравнивали параметры выщелачивания соляной кислотой и анолитом электрохимического разложения, которое производится в одном случае орошением, а в другом – подается в рабочий орган дезинтегратора, где извлечение металлов в раствор совпадает с разрушением кристаллов, а выщелачивающий раствор запрессовывался в образующиеся при деформации частиц трещины.

Процесс выщелачивания в штабелях лимитируется подводом цианид-иона (CN⁻) и кислорода (O₂). Соотношение концентрации свободных ионов CN⁻ к O₂ на уровне 5–6 достигается при pH = 9–10, что позволяет за 16–18 ч перевести 40–60 % золота в поровое пространство гранул. До 70 % золота из хвостов флотации крупностью -1,5 +0,074 мм при прямом цианировании извлекается за 18–24 ч.

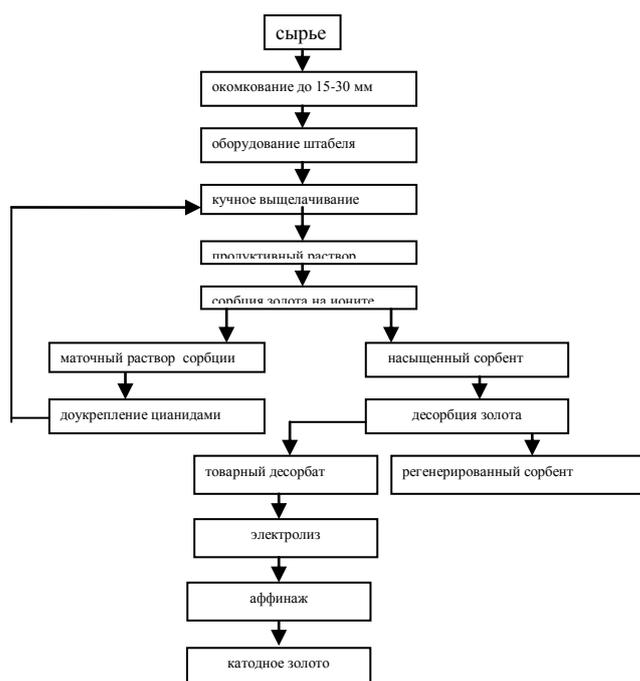


Рис. Технологическая схема кучного выщелачивания золота

Способы интенсификации процессов выщелачивания систематизированы нами по признаку энергетического воздействия на минерал (табл.).

Выщелачивание золота из бедных руд и хвостов флотационного обогащения в зависимости от режима процесса при $\text{pH} = 9-10$ позволяет перевести в поровое пространство 40–60 % золота и является адекватным процессом с определяемой экспериментально характеристикой.

Сочетание традиционной горной технологии с новыми технологиями: кучным и электро - сорбционным выщелачиванием, электрохимическим извлечением, гидрометаллургическим переделом растворов и т.п. позволяет использовать ранее считавшееся некондиционным сырье, например, отходы флотационного обогащения руд с содержанием до 0,6 г/т. При этом затраты на производство золота могут быть снижены в 3–4 раза, себестоимость – в 1,5–2 раза, что особенно важно в современных экономических условиях.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ГРУППОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТОРФА

Н.Р. Мефтахутдинов

Научные руководители профессор С.И. Арбузов, доцент С.Г. Маслов

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Сибирский федеральный округ по запасам торфа находится на втором месте в России (34,4 млрд т или 21,8 % прогнозных ресурсов России). Каждый год вся Западно-Сибирская равнина прирастает до 60 т торфа на 1 га, а с учетом ежегодно заболачиваемой территории в Западной Сибири – 20000 га. Торф – это возобновляемые запасы углеводородного сырья – 1,2 млн т в год – ориентировочная цифра возможного отчуждения торфа в Западной Сибири для производственных целей, без ущерба для природы. Говоря об энергетическом потенциале России, в пересчете на условное топливо суммарные запасы торфа больше, чем нефти и газа, а уступают только углю. И если газа насчитывается 22 млрд т, нефти – 31 млрд т, то торфа – 157 млрд т.

Торф представляет большую ценность для химической и биохимической промышленности, сельского хозяйства, медицины, машиностроения, строительства и ряда других отраслей. Кроме того, продукция на торфяной основе – это широкий ассортимент сорбентов, нефтепоглотителей, фильтров применяемых для решения проблем охраны окружающей среды. Значительная доля торфа и продуктов его переработки используется в сельском хозяйстве в качестве удобрений и различных кормовых добавок. Вместе с тем, во многих случаях при использовании торфа не уделяется достаточного внимания изучению возможности накопления в нем токсичных и радиоактивных элементов, хотя хорошо известна его способность к концентрированию различных веществ. До настоящего времени не учитывалось влияния микропримесей на эффективность применения выделяемых препаратов. Практически не исследованы формы концентрирования токсичных элементов в торфе. Изучение форм нахождения этих элементов в органическом веществе по-прежнему остается одной из наиболее сложных задач.

Целью данной работы было определение распределения элементов по групповому составу торфа. С этой целью был изучен ряд торфов Васюганского месторождения.

Формы нахождения элементов изучались на основе исследования содержания микроэлементов в групповом составе торфа. Групповой состав торфа определяли по методу Инсторфа (Лиштван, Король, 1975). Это наиболее распространенный метод, по которому экстракцией из одной навески сухого торфа выделяют последовательно битумы, водорастворимые и легко гидролизуемые вещества (ВРВ и ЛГВ), гуминовые и фульвокислоты (ГК и ФК) и целлюлозу. Негидролизуемый остаток после выделения целлюлозы условно считают лигнином торфа.

После проведения группового химического анализа торфа, каждая группа веществ (битумы, ВРВ и ЛГВ, ГК и т. д.) исследовалась нейтронно-активационным методом (табл. 1, 2).

Использование инструментального нейтронно-активационного анализ (ИННА) позволяет выполнять анализ из малых навесок. Одновременно изучались групповые составляющие торфа и их зола. Анализ проб методом ИННА выполнен в лаборатории ядерно-геохимических методов исследования, кафедры геоэкологии и геохимии,

работающей на базе исследовательского ядерного реактора института Ядерной физики Томского политехнического университета.

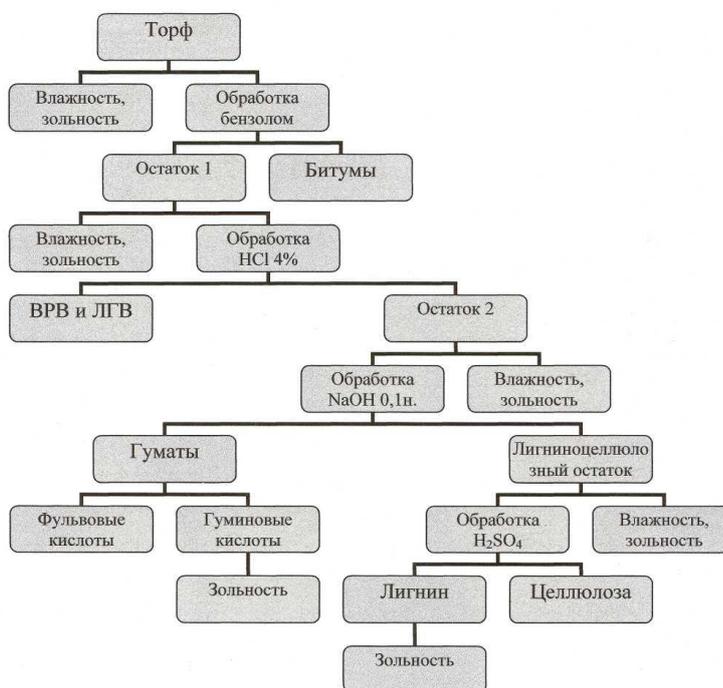


Рис. Схема проведения исследования

Таблица 1

Результаты анализа торфа месторождения Васюганское (проба 397-1)

Фракции	выход фракций, %	Сод. Sm, г/т	выход Sm, %	Сод. La, г/т	выход La, %	Сод. Co, г/т	выход Co, %
Торф исходный	100	0,25	100,0	1,45	100,0	0,86	100,0
битум	2,9	0,06	0,6	0,49	1,0	0,78	2,6
ВРВ и ЛГВ	49,5	0,35	67,7	1,94	66,6	1,43	82,4
ГК	8,6	0,16	5,5	0,52	3,7	0,39	4,0
ФК	15,8	0,08	5,3	1,07	11,8	0,04	0,7
ЛЦО	21,6	0,25	21,0	1,20	17,0	0,41	10,3

Таблица 2

Результаты анализа торфа месторождения Васюганское (проба 397-2)

Фракции	выход фракций, %	Сод. Sm, г/т	выход Sm, %	Сод. La, г/т	выход La, %	Сод. Co, г/т	выход Co, %
Торф исходный	100	0,25	100,0	1,55	100,0	4,90	100,0
битум	5	1,42	27,93	1,25	4,0	1,03	0,9
ВРВ и ЛГВ	28	0,19	9,90	2,66	47,9	16,03	89,0
ГК	34,5	0,09	11,01	0,87	19,3	0,68	5,9
ФК	19,1	0,24	32,52	0,62	7,6	0,80	2,5
ЛЦО	16,8	0,08	18,65	1,95	21,1	0,57	1,6

Нейтронно-активационный анализ обладает рядом существенных преимуществ при анализе пород содержащих органическое вещество. Отсутствие химической подготовки пробы исключает погрешности за счёт приноса или удаления элементов вместе с реактивами. Дробление и истирание пробы необходимо лишь для стандартизации процесса взвешивания и упаковки перед облучением. Так как аналитический сигнал снимается с ядер химических элементов, то физическое и химическое состояние пробы не влияет на результаты анализа.

Нейтронно-активационный метод позволяет в различных пробах определить содержание элементов в широких диапазонах от $n \cdot 10^{-9} \%$ до $n \cdot 10 \%$.

В ходе эксперимента были получены данные о формах нахождения Sm, La и Co в торфах. Кобальт как и лантан плохо связывается с органическим веществом торфа, и с возрастанием степени разложения торфа происходит его концентрация в ВР и ЛГ веществах торфа (66,6 % La, 82,4 % Co), что нельзя сказать о самарии в одной пробе основная концентрация металла находится водорастворимом и легкогидролизуемом веществе (67,7 % Sm), а в другом случае основными носителем и концентратором являются гумусовые кислоты (ГК+ФК). Значительное накопление Sm отмечено также в негидролизуемом лигнино-целлюлозном остатке (до 19 %), но как носитель он имеет подчиненное значение.

Таким образом, выполненная работа позволяет сделать следующие выводы:

Основным концентратором и носителем кобальта, лантана и самария в изученных торфах независимо от типа залежей (верховые, низинные) являются водорастворимые и легкогидролизуемые вещества. Это указывает на то, что основная масса металла находится в ионообменной форме и легко переходит в раствор при обработке пробы слабым раствором кислоты.

С увеличением степени разложения торфа возрастает роль водорастворимых и легкогидролизуемых веществ в концентрировании кобальта, лантана и самария.

Литература

1. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Изд-во «Д-Принт», 2007. - 468 с.
2. Инишева Л.И., Архипов В.С., Маслов С.Г., Михантьева Л.С. Торфяные ресурсы Томской области и их использование. - Новосибирск: Изд-во СО РАСХН, 1995. - 84 с.
3. Лиштвэн И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. - Минск: Наука и техника, 1975. - 320 с.
4. Рихванов Л.П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии. -Томск: Изд-во ТПУ, 1997. - 383 с.
5. Торфяные месторождения Томской области. Справочник / Под ред. Задунайского Я.Н, Казакова И.И., Маркова В.Д. и др. М: Торфгеология, 1971. - 306 с.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ

Н.А. Митина

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

Одной из важнейших проблем при производстве строительных материалов является снижение энергозатрат и материалоемкости производства изделий и конструкций. Особое внимание уделяется получению материалов для строительства на основе местного сырья. Одним из таких сырьевых материалов является кварцевый песок.

Песок традиционно применяется как основной сырьевой компонент при производстве силикатных материалов – это силикатный кирпич, камень, газосиликатные теплоизоляционные и конструкционные изделия. Получение прочного материала – силикатного камня основано на автоклавной тепловой обработке сформованных изделий при температуре 175–200 °С и давлении до 8 атм.

Также существует технология получения материалов и изделий из кварцсодержащего сырья на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий. Одним из основоположников данного направления является Ю.Е. Пивинский. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии – это минеральные водные суспензии, получаемые преимущественно мокрым измельчением природных или техногенных материалов в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения. Эти условия способствуют получению диспергированием в системе определенного количества частиц коллоидной фракции, а также обеспечивают активацию частиц основной твердой фазы [1].

При получении высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий из высококремнеземистого природного сырья активация кремнеземистой массы и получение вяжущего компонента связано с растворением SiO₂ с поверхности и образованием кремнегеля, который составляет коллоидную основу высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии. Твердение активированных кремнеземистых масс подобных суспензий обусловлено способностью кремнийсодержащих связей к полимеризации. В свою очередь полимеризация связана с образованием силоксановых связей: $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ и последующим удалением воды.

Получение активированных кремнеземистых масс, как и получение высококонцентрированных вяжущих суспензий возможно двумя способами – с помощью мокрого измельчения и сухого помола. В случае сухого помола кремнеземсодержащего сырья активация тонкомолотой массы происходит за счет взаимодействия с химическими активаторами, в частности, со щелочами.

В качестве основы получаемого вяжущего были использованы кварцевые пески в сочетании с щелочным компонентом – раствором NaOH.

Механизм взаимодействия кремнеземистого и щелочного компонентов с последующим твердением вяжущей композиции можно условно разделить на следующие стадии.

В начальной стадии происходит растворение аморфного кремнезема под действием сильной щелочной среды с образованием молекул ортокремневой кислоты. В дальнейшем происходит образование геля поликремневой кислоты, обладающей вяжущими свойствами.

Последующая стадия заключается в старении геля за счет обезвоживания с образованием твердеющей структуры. При тепловой обработке в сухих условиях происходит кристаллизация геля поликремневой кислоты.

Гель поликремневой кислоты находится в нестабильном состоянии и при повышенных температурах в щелочной среде стремится перейти в более устойчивые кристаллические формы. Скорость перехода возрастает с увеличением содержания ионов OH^- в растворе и повышением температуры [2].

Таблица

Компонентный состав и результаты испытаний образцов

Соотношение, % Песок:Известь	Концентрация раствора NaOH , %	Прочность при сжатии, $R_{сж}$	
		кгс/см ²	МПа
90:10	5	119,3	11,9
	10	143,8	14,4
	15	241,8	24,2
	20	326,6	32,7
	25	253,0	25,3
80:20	5	56,2	5,6
	10	14,5	1,4
	15	15,6	1,6
	20	47,5	4,8
	25	49,7	4,9
70:30	5	251,2	25,1
	10	103,2	10,3
	15	106,8	10,6
	20	110,0	11,0
	25	72,9	7,3

Особое влияние на прочность образцов оказывает концентрация щелочи в растворе, которая обуславливает механизм твердения. При недостатке щелочи материал имеет низкую прочность, так как из-за низкой растворимости кремнезема при невысоких значениях pH среды образуются малые объемы геля поликремневой кислоты. При избыточном содержании щелочи образование геля поликремневой кислоты не происходит, и твердение будет происходить в основном за счет образования гидросиликатов щелочных металлов.

Учитывая вышеизложенное, целью данных исследований было установление возможности получения строительных изделий из высококремнеземистого природного сырья – песков без применения повышенных температур для обеспечения прочности изделий.

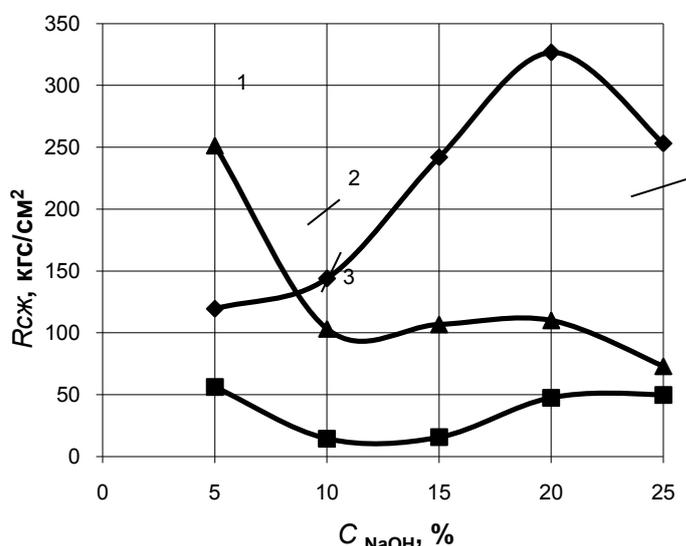


Рис. Зависимость прочности при сжатии $R_{сж}$ экспериментальных образцов от концентрации щелочи C_{NaOH} . Соотношение Песок:Известь: 1) 90:10; 2) 80:20; 3) 70:30

В качестве основных компонентов кремнеземистого вяжущего использовались кварцевые пески Кудровского месторождения, химический состав представлен следующими оксидами, мас. %: SiO_2 – 87,0–97,0; Fe_2O_3 – 0,8–1,7; Al_2O_3 – 1,0–5,5; CaO – 0,8–1,7; MgO – 0,1–1,3; $\Delta_{\text{мнр}}$ – 0,9–1,9 ($\Delta_{\text{мнр}}$ – потери при прокаливании). По гранулометрическому составу песок относится к группе мелких песков, класс II, модуль крупности 1,5–2,0. Минералогический состав используемых песков представлен в основном минералами β -кварц и биотит.

Пески подвергались тонкому сухому помолу в шаровой мельнице совместно с негашеной известью до удельной поверхности 3300–3650 $\text{см}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру зерна около 6–7 мкм.

Тонкоизмельченная смесь затворялась раствором щелочи NaOH варьированной концентрации от 5 до 30 % с шагом в 5 %, составы исследуемых смесей приведены в табл. Далее формовались образцы размером 2×2×2 см, влажность формовочной смеси составляла 25–28 %. После набора начальной прочности образцы подвергались тепловлажностной обработке в лабораторной пропарочной камере при температуре насыщенного водяного пара 85–90 °С и атмосферном давлении. Результаты испытаний экспериментальных образцов на прочность при сжатии приведены в табл. и на рис.

Данные по прочности образцов с нулевой концентрацией раствора щелочи, т. е. смесей вяжущих композиций, затворенных водой, не приводятся, т. к. образцы при тепловлажностной обработке в пропарочной камере разрушились.

Анализ полученных данных показывает, что образцы на основе кремнеземистого вяжущего имеют достаточно высокие прочностные показатели.

Из приведенных данных испытаний следует, что максимальной прочностью при сжатии $R_{сж} = 326 \text{ кгс/см}^2$, и, следовательно, большей активностью обладает вяжущая композиция, состоящая из 90 % песка и 10 % извести и затворенная 20 % раствором щелочи. При этом наблюдается плавный рост значений прочности с увеличением концентрации раствора NaOH. После максимума, который соответствует 20 % концентрации раствора щелочи, прочность образцов падает, что связано с негативным воздействием избытка щелочи на образование геля поликремневой кислоты. Максимальная прочность образцов с соотношением основных компонентов Песок:Известь = 90:10 при затворении 20 % раствором NaOH достигается за счет образования геля поликремневой кислоты при одновременном взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с активным SiO_2 с образованием гидросиликатов кальция.

Повышение содержания негашеной извести, больше 10 %, в составе образцов вяжущей композиции негативно влияет на прочность, так как сильная щелочная среда, создаваемая NaOH, препятствует образованию гидратов окиси кальция из CaO, следовательно, образование нерастворимых гидросиликатов кальция проходит менее интенсивно и в значительно меньших количествах. Однако при низкой концентрации раствора NaOH (5 %) и высоком содержании негашеной извести до 30 % при соотношении Песок:Известь = 70:30 наблюдается высокое значение прочности при сжатии, которое затем падает с ростом концентрации раствора щелочи. Высокие показатели прочности в данном случае можно объяснить преобладающим процессом образования гидросиликатов кальция при взаимодействии образующейся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с активными частицами кремнезема. Дальнейшее снижение прочности связано с замедляющимся процессом гидратации CaO и незначительным образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

При рассмотрении механизма образования гидросиликатов кальция в изучаемой системе учитывая теории твердения известково-кремнеземистых вяжущих различных ученых приведенные в ионы кальция из раствора гидрата окиси кальция адсорбируются в виде мономолекулярного слоя на поверхности кремнезема – геля поликремневой кислоты и вступает с ним в реакцию, образуя гидросиликаты типа CSH(B) в результате хемосорбции [3].

На основе вяжущей композиции, характеризующейся максимальной активностью, соответствующей соотношению Песок:Известь = 90:10, активированной 20 % раствором щелочи, были изготовлены образцы силикатного бетона. Изготовленные образцы подвергались 8-и часовой тепловлажностной обработке в пропарочной камере при 85–90 °С. Введение в композицию немолотого природного кварцевого песка позволяет получать изделия с маркой по прочности M100–M150 без использования высокотемпературной обжиговой технологии, а также автоклавной обработки материалов.

Таким образом показана принципиальная возможность получения строительных материалов на основе активированного природного высококремнеземистого сырья без применения высокотемпературной обжиговой или автоклавной обработки.

Активация смесей на основе кварцевых песков в шаровой мельнице и обеспечивает прочность бесцементного вяжущего до 325 кгс/см² и получение строительных изделий, тротуарных плиток, блоков марки M250–300.

Использование активированных смесей обеспечивает возможность получения наполненных бесцементных силикатных изделий с содержанием немолотого кварцевого песка до 50 % марки M100–150 (до 150 кгс/см²).

Литература

1. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. – М.: Металлургия, 1990. – 270 с.
2. Калашников В.И., Нестеров В.Ю., Гаврилова Ю.В., Кузнецов Ю.С. Теоретические и технологические особенности получения высокопрочного силикатного геополимерного камня // Строительные материалы. – 2006. – № 5. – С. 60–63.
3. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича. – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с.
4. Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Известия Томского политехнического университета. Томск: Изд. ТПУ – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 84–88.

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА СТЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

А.В. Мухортова, Ю.В. Поплетнёва

Научный руководитель доцент О.В. Казьмина
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Являясь одной из ведущих держав мира по добыче и производству энергоресурсов, Россия значительно уступает в вопросах их рационального использования. В связи с острой необходимостью повышения энергосбережения следует ожидать более высоких темпов прироста использования теплоизоляционных материалов. Перспективным направлением в разработке новых материалов является создание пеностеклокристаллических материалов теплоизоляционного назначения.

Сырьем для пеностеклокристаллических материалов является стеклокристаллический продукт, получаемый путем термообработки шихты соответствующего состава. В качестве основных компонентов шихты можно использовать природные или техногенные сырьевые материалы, например такие как, кремнеземсодержащие – кварцевый песок, маршаллит, диатомит, опока, промышленные отходы – золы и шлаки ТЭС. На основе синтезируемого стеклокристаллического продукта можно получать пеностекольные материалы различной плотности и прочности. Данные характеристики зависят от соотношения аморфной и остаточной кристаллической фаз продукта, поэтому определение их содержания является важным в технологии получения пеностекольных материалов.

Цель данной работы – разработка экспресс-методики количественного определения кристаллической и стекловидной фаз в стеклокристаллическом материале.

В основу экспресс-методики положен метод определения стеклофазы в пористых неорганических заполнителях, который включает четырех часовую обработку пробы в 2 % плавиковой кислоте с последующим добавлением серной кислоты [1]. Предлагаемая методика занимает около 30 минут. Для ускорения процесса растворения стеклофазы в растворе кислот применяется ультразвук, эффективное влияние которого обусловлено следующими причинами:

1. Под действием ультразвуковых колебаний в микрообъемах жидкости возникают кавитационные пузырьки, создающие сильные гидродинамические удары, эквивалентные действию давлений в несколько десятков тысяч ньютонов на сантиметр, что приводит к постепенному разрыхлению поверхностного слоя материала.

2. Кавитация сопровождается проявлением электрических явлений, приводящих к возникновению местных электрических зарядов, стенки пузырьков заряжаются отрицательно, а капельки в них – положительно. При разрядах в пузырьках происходит диссоциация воды, сопровождающаяся рядом цепных реакций, с образованием радикалов воды OH и пероксида H_2O_2 .

Таким образом, при воздействии ультразвука обычная вода превращается в химически активную среду и оказывает окислительное действие [2].

Схема предложенной методики (рис. 1) включает подготовку пробы, путем измельчения в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито с отверстиями 0,09 мм. Отбор пробы навески массой 0,3 г в емкость (из термопласта) вместимостью 500 мл с добавлением 60 мл 10 % раствора фтористоводородной кислоты и обработки в ультразвуковой ванне лабораторного типа (например УЗУ–0,25) с водой подогретой до 50 °С в течение 5 мин, с последующим добавлением 2 %-ного раствора серной кислоты и обработкой ультразвуком еще 5 мин.

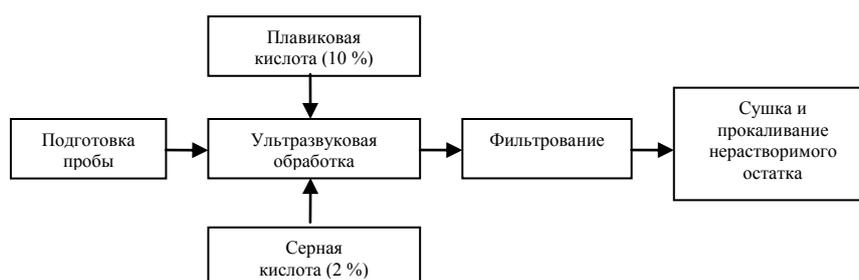


Рис. 1. Схема количественного определения кристаллической фазы в стеклокристаллическом продукте

Раствор серной кислоты используется для перевода образующихся труднорастворимых солей Na_2SiF_6 , CaF_2 , $NaHF_2$ в растворимые соединения. Фильтрация полученного раствора проводится под вакуумом с помощью водоструйного насоса. Осадок на фильтре многократно промывается малыми порциями дистиллированной воды до нейтральной реакции, после чего фильтр прокаливается в печи при температуре 700 °С до постоянной массы.

Содержание кристаллической фазы в навеске пробы (C_k) вычисляется по формуле:

$$C_k = (A/B) \cdot 100, \% \quad (1)$$

где А – масса осадка после прокаливания, г; В – масса навески пробы, г.

Оценка достоверности предложенной методики, проведенная на специально приготовленных эталонных смесях с известным количеством кристаллической фазы, показала, что погрешность измерений не превышает 1,5 % (табл. 1).

Таблица 1

Количество кристаллической фазы в эталонных смесях

№ состава	Содержание кристаллической фазы, масс. %	
	в пробе эталона	результат измерений
1	5	5,5
2	10	11
3	20	21,5

С помощью разработанной методики установлены количественные соотношения кристаллической и стекловидной фаз в стеклокристаллическом продукте, полученном на основе песка различной дисперсности. Тонкодисперсный кварцевый песок представляет собой главный побочный продукт обогащения циркон-ильменитовой руды Туганского ГОК (Томская обл.). Дисперсность песка изменяли путем измельчения на вибромельнице. Исследуемая фракция (отсевы песка) с размером частиц в среднем 100 мкм (рис. 2), имеет следующий химический состав: SiO_2 –98,15; Al_2O_3 –0,67; Fe_2O_3 –0,09; CaO –0,07; MgO –0,02; TiO_2 –0,06; $\Delta_{\text{тпр}}$ –0,94.

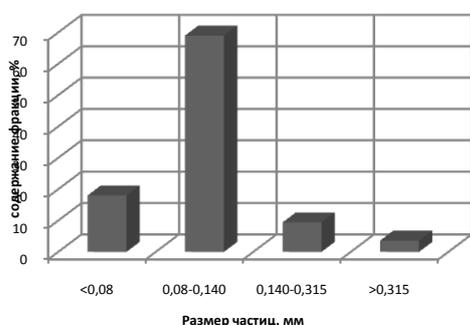


Рис. 2. Гранулометрический состав отсева кварцевого песка Туганского месторождения

Для получения стеклокристаллических материалов шихты в виде прессованных таблеток обрабатывали в интервале температур от 750 до 900 °С, с выдержкой при максимальной температуре 30 и 60 мин. Результаты полученных данных приведены в табл. 2, где показана удельная поверхность исходных компонентов шихт (прибор Товарова), содержание в продукте синтеза количества стекловидной и кристаллической фаз, определенные по методике.

Таблица 2

Характеристика исходных компонентов и стеклокристаллического продукта

Условия подготовки компонентов	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Температура обработки, °С	Выдержка при t_{max} , мин	Содержание фаз, масс. %	
				кристаллической	стекловидной
отсев песка	526	750	60	45	55
		800	30	32	68
		800	60	30	70
		850	60	25	75
		900	30	20	80
вибро-измельченный отсев песка	4632	750	60	32	68
		800	30	23	77
		800	60	20	80
		850	60	18	82
		900	30	15	85
вибро-измельченная смесь отсева песка с содой	7310	750	60	31	69
		800	30	21	79
		800	60	12	88
		850	60	10	90
		900	30	8	92

Для сопоставления полученных результатов использовался метод рентгенофазового анализа, который подтвердил, что данная методика является достаточно точной и может быть использована для экспресс-оценки количественного содержания остаточной кристаллической фазы в стекловидных продуктах.

Литература

- ГОСТ 9758—86. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний.

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТА ИЗ КАОЛИНА ПРОСЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.В. Погребенкова, В.В. Горбатенко

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

Химическим соединением, образующимся в системе $Al_2O_3-SiO_2$ при высоких температурах, является муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Наиболее распространенный способ получения муллита – синтез из природных минералов, близких по составу к муллиту, например из каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Такой синтез протекает при относительно невысоких температурах (1350–1400 °С), однако требует связывания избыточного оксида кремния, выделяющегося при обжиге, согласно реакции:



В данной работе изучалась возможность получения муллита из каолина Просяновского месторождения с использованием гидрофторида аммония для удаления избыточного оксида кремния из структуры каолинита по реакции:



Исследование свойств и структуры просяновского каолина и продуктов реакции муллитобразования проводилось с применением физико-химических методов анализа.

Результаты химического анализа промышленно обогащенного просяновского каолина, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав каолина Просяновского месторождения

Вид каолина	Содержание оксидов, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Δ _{мудк}
сырец	67,16 - 72,52	18,52 - 24,20	0,18 -0,76	0,12 - 0,84	следы- 0,76	не опр.	6,2 – 8,7
обогащенный	48,70	35,70	0,79		2,95		11,86

По данным рентгенографии (рис. 1) просяновский каолин представляет собой полиминеральную породу, тонкодисперсная (глинистая) часть которой представлена каолинитом, о чем свидетельствуют интенсивные, хорошо разрешенные рентгеновские рефлексы с $d\alpha/n - 0,714; 0,357; 0,256$ нм и др., с некоторым содержанием гидрослюда типа иллита ($d\alpha/n - 1,04; 0,448; 0,256$ нм). Грубодисперсная (неглинистая) просяновского каолина сложена, в основном, кварцем ($d\alpha/n - 0,424; 0,334; 0,229$ нм).

Сопоставление данных химического и рентгенофазового анализов позволяет расчетным способом количественно оценить минералогический состав используемого каолина, который представлен каолинитом – 84,5 %, кварцем – 9,5 % и др. минералами (железистыми, карбонатными, полевошпатовыми) – 5 %.

К настоящему времени достоверно доказано, что свойства глин определяются не только их минеральным составом, но и степенью кристалличности глинообразующих минералов.

Индекс кристалличности основного глинообразующего минерала просяновского каолина, равный 1,2, свидетельствует о высокой степени упорядоченности кристаллической решетки каолинита (рис. 2), что визуально подтверждается данными электронной микроскопии.

На микроснимках четко прослеживается хорошая очерченность пластинок каолинита в виде правильных шестигранников, практически без обломанных ребер и углов (рис. 3).

Степень упорядоченности структуры основного глинистого минерала влияет и на процесс муллитобразования при обжиге. В частности, чем более упорядочена структура, тем легче происходит образование муллита, и чем больше возникает в кристаллической структуре дефектов, тем сильнее тормозится процесс образования муллита.

В ходе проведения данной работы было исследовано четыре состава, представляющих собой смесь каолина и гидрофторида аммония. Содержание каолинита в смесях оставалось неизменным, в то время как содержание гидрофторида аммония изменялось согласно соотношениям 1 : 0,9; 1 : 0,7; 1 : 0,5; 1 : 0,3.

Кроме того, обжигу подвергался чистый каолин. Это позволило изучить интенсивность взаимодействия каолина и гидрофторида аммония путем сравнения продуктов обжига смесей и чистого каолина.

Процессы фазообразования при обжиге продуктов фторирования каолинита изучались при помощи рентгенографического анализа. После проведения данных исследований были получены следующие результаты.

В отличие от каолинита, для которого наблюдается аморфизация структуры после прокалики при 650 °С, на дифрактограммах обработанного гидрофторидом аммония каолина после прокалики наблюдаются четко выраженные рентгеновские рефлексы. Данные рефлексы принадлежат трифториду алюминия и оксиду кремния. Следует отметить тот факт, что чем меньше содержание в смеси гидрофторида аммония, тем структура более аморфизована. Следовательно, наиболее выраженные рентгеновские рефлексы наблюдаются для смеси с соотношением компонентов 1 : 0,9 и наименее выраженные для смеси с соотношением 1 : 0,3 соответственно.

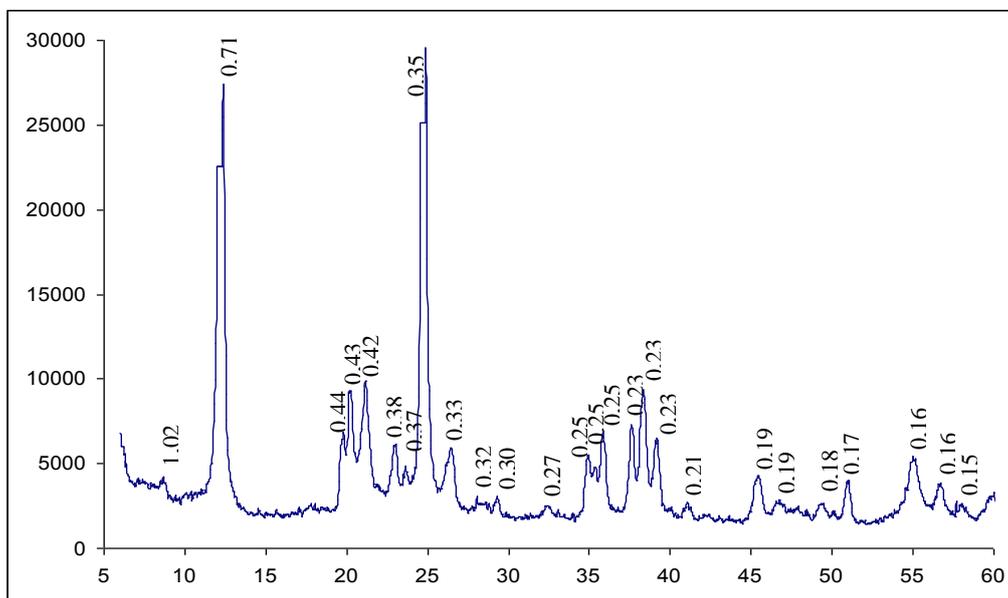


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма обогащенного каолина Просяновского месторождения

После обжига смесей при температуре 800 °С в качестве основной кристаллической фазы, зафиксированной рентгенографически, выявлен топаз. Так же присутствуют рефлексы, принадлежащие оксиду кремния. Для смеси с соотношением компонентов 1 : 0,9 зафиксированы интенсивные рефлексы корунда.

В случае смеси с соотношением компонентов 1 : 0,3 структура довольно аморфизована, по сравнению с остальными смесями.

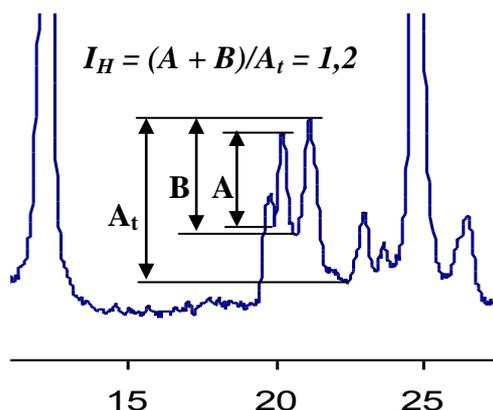


Рис. 2. Дифрактограмма просяновского каолина с обозначением индекса кристалличности каолинита (по Хинкли)[1]

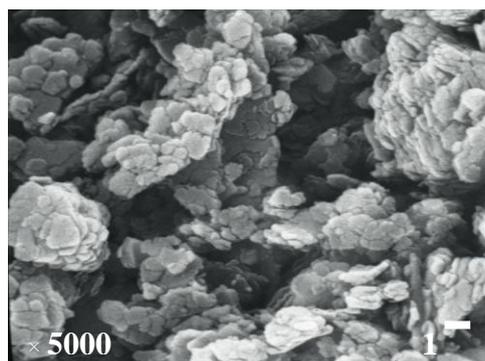


Рис. 3. Электронный микроснимок просяновского каолина: 5000 х

После обжига при температуре 900 °С для всех смесей, кроме смеси с соотношением компонентов 1 : 0,9, в качестве основной фазы фиксируется муллит.

В случае смеси с соотношением компонентов 1 : 0,9 при температуре 900 °С основной фазой является корунд. Муллит появляется лишь при температуре 1000 °С. При дальнейшем повышении температуры, количество муллита увеличивается, но незначительно. При температуре 1300 °С зафиксированы 2 фазы: муллит и корунд, причем интенсивность рефлексов корунда гораздо больше, чем интенсивность рефлексов муллита.

В случае смеси с соотношением компонентов 1 : 0,7 основной фазой уже при 900 °С является муллит. С повышением температуры количество муллита нарастает. При температуре 1200 °С фиксируются незначительные рефлексы корунда, а при температуре 1300 °С наряду с корундом зафиксирован незначительный рефлекс кристобалита.

Рентгенографическое исследование смеси с соотношением компонентов 1 : 0,5 позволило получить следующие результаты. Обжиг смеси при 900 °С позволил получить в качестве основного продукта муллит. Но наряду с рефлексами, принадлежащими муллиту, были зафиксированы рефлексы, принадлежащие кристобалиту, но их интенсивность незначительна.

В случае смеси с соотношением компонентов 1 : 0,3 при температуре 900°С также фиксируется муллит, но следует отметить, что структура продуктов обжига достаточно аморфна, в сравнении с остальными исследованными смесями. При температуре 1000 °С Фиксируются четко выраженные рефлексы муллита, а также довольно интенсивный рефлекс кристобалита. С увеличением температуры совершенствуется структура муллита. Наряду с этим интенсивность рефлекса кристобалита также увеличивается.

Таким образом, изучена возможность получения муллита из каолина Просяновского месторождения с использованием гидродифторида аммония. Такой способ синтеза позволил получить муллит при достаточно низких температурах.

Исследование теоретических основ предлагаемой технологии получения муллита из каолина позволит создать технологию позволяющую с наименьшими затратами освоить производство дорогостоящего легковесного муллитового огнеупора.

Литература

1. Августиник А. И. Керамика — Л.: Стройиздат, 1975. — 591 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОПОДГОТОВКИ ОГНЕУПОРНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ

А.А. Решетова, К.В. Адамчук

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

На современном этапе развития отечественной нефтедобывающей отрасли достаточно острой становится проблема сохранения достигнутого уровня добычи нефти. Если в предыдущие годы она успешно решалась за счет увеличения объемов бурения и ввода в эксплуатацию большого количества новых добывающих скважин, то в настоящее время, когда объемы финансирования буровых работ резко сократились, стабилизировать уровень добычи нефти возможно лишь посредством интенсификации работ старых эксплуатационных скважин на месторождениях, которые, в большинстве случаев, вступили в позднюю стадию разработки.

Данное обстоятельство вызывает необходимость совершенствования технологии вскрытия продуктивных пластов с низкой проницаемостью и широкого использования методов интенсификации работы скважины [1].

В нефтегазодобывающей отрасли России большое внимание уделяют перспективам применения метода гидроразрыва пласта (ГРП). Это обусловлено, прежде всего, тенденцией роста в структуре запасов нефти доли запасов в низкопроницаемых коллекторах. На территории Сибири доля таких коллекторов составляет 80 % от общего числа. Сущность метода гидравлического разрыва пласта заключается в закачивании под большим давлением вязкой жидкости в нефте- и газоносные пласты, в результате чего в пласте образуется трещина, в которую проникает жидкость. Для сохранения трещин в разомкнутом состоянии в закачиваемую жидкость добавляют сферические гранулы (пропанты), которые, проникая с жидкостью в трещину и заполняя ее, создают прочный расклинивающий каркас с высокой проницаемостью для нефти и газа. Пропанты отличаются способностью выдерживать высокие пластовые давления и противостоять агрессивной среде (кислые газы, солевые растворы) при высоких температурах.

Как видно из выше сказанного, производство и потребления пропантов зависит от состояния и перспектив развития в нефте- и газодобывающих подотраслях. Современные способы извлечения запасов нефти и газа из земли с применением метода гидроразрыва пласта, с одной стороны обуславливают широкое применение пропантов, а с другой стороны, стимулируют развитие рынка пропантов в целом. Предпочтение при производстве керамического пропанта отдается керамической технологии, как наиболее дешевой. При этом промышленная технология получения керамических расклинивателей базируется на имеющемся оборудовании заводов по производству огнеупоров. На данный момент, пропанты, используемые в России, в основном закупаются за рубежом [2].

Керамические пропанты различаются по составу и по ряду свойств, в том числе по плотности и прочности, подразделяясь на легковесные (насыпная плотность не более 1,54 г/см³) со средней прочностью и тяжелые (насыпная плотность более 1,54 г/см³) с высокой прочностью. Керамический пропант соответствующего состава и свойств должен быть подобран для каждого нефтяного (газового) месторождения на основании конкретной глубины и ширины разрыва пласта. В частности, преимущества пропантов малой плотности ощутимы в среде низкой и средней вязкости, легче проводимой через пропантовой слой. Такие пропанты наиболее эффективны в скважинах с низким и средним давлением и малоэффективны в скважинах с высоким давлением.

Главными проблемами при разработке технологии керамических пропантов является обеспечение таких взаимно конкурирующих свойств гранулированного материала, как его высокая прочность при сохранении низких значений насыпной и кажущейся плотности, а также снижение энергозатрат (снижение времени измельчения и

уменьшение тонины помола сырьевых компонентов, снижение температур термоподготовки сырья и обжига гранулированного материала) при сохранении прочности готового продукта.

Технология получения алюмосиликатных пропантов включает стадии брикетирования шихты, термообработки брикетов при температуре до 900 °С, помол продукта термообработки до размера частиц менее 10 мкм, гранулирование до насыпной плотности 0,8–0,9 г/см³ (в сухом состоянии) с использованием в качестве связующего водные растворы органического связующего, в количестве, обеспечивающим влажность материала 16–26 %, промежуточный рассев гранул, спекающий обжиг при температуре до 1500 °С, окончательный рассев на товарные фракции пропантов.

В данной работе исследовалось влияние температуры предварительной термоподготовки на прочностные свойства алюмосиликатных пропантов, на примере каолина месторождения «Журавлиный лог» Челябинской области. Из данного каолина по традиционной технологии, приведенной выше, удается получить пропант, удовлетворяющий требованиям ГОСТ Р 51761-2005 при температуре обжига 1500 °С, способный выдерживать разрушающее давление до 52 МПа.

В данной работе каолин прокачивали при температурах 900, 980 и 1150 °С с последующим измельчением в шаровой мельнице, гранулированием и обжигом гранул при температуре 1450 °С с выдержкой 1 ч. Прочность пропантов оценивалась по доли разрушенных гранул под давлением 52 МПа.

Выбор температуры подготовки 900 °С определялся полным завершением процесса дегидратации глинообразующего минерала каолина (каолинита). В этом случае реакция синтеза муллита переносится на стадию обжига гранул. Целесообразность использования температуры подготовки сырья равной 980 °С обусловлена процессом формирования из метакаолинита дефектной и реакционноактивной муллитоподобной фазы (или скрытокристаллического муллита). Использование температуры термоподготовки каолина равной 1150 °С преследовало цель проследить влияние все еще дефектного муллита на процесс спекания алюмосиликатного керамического материала.

Установлено, что прочность пропантов увеличивается с увеличением температуры предварительной термоподготовки до 980 °С, выше этой температуры показатели прочности не изменяются. Причем при температуре прокачивания 980 °С и температуре обжига 1450 °С удается получить более плотные гранулы, способные выдерживать давление на сжатие до 70 МПа (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры термоподготовки каолина на эксплуатационные свойства и фазовый состав керамических пропантов

Температура термоподготовки каолина, °С	Насыпная плотность, г/см ³	Доля разрушенных гранул фракции 16/20, % при давлении		Содержание, мас. %			
		52 МПа	70 МПа	муллит	кristобалит	кварц	аморфная
без прокачивания	1,29	57,6	-	56,3	11,5	22,0	10,2
900	1,39	39,9	-	50,4	3,2	17,9	28,5
980	1,62	10,0	23,5	54,3	23,0	13,2	9,5
1150	1,63	13,6	19,5	54,5	17,2	10,8	16,5

Повышение прочностных характеристик гранулированного материала может быть обусловлено интенсификацией процесса спекания гранулированного материала вследствие незавершенности процессов формирования муллита при температурах термоподготовки каолина при 980 и 1150 °С, определяющей высокую дефектность кристаллической решетки муллита, которая еще более увеличивается в процессе последующего тонкого помола предварительно прокаленного каолина.

Таблица 2

Влияние температуры термоподготовки каолина на изменение геометрических параметров рентгеновских рефлексов кристаллических фаз пропантов, обожженных при температуре 1450 °С

Температура термоподготовки и каолина, °С	Параметры рентгеновского рефлекса								
	муллит, d = 0,54 нм			кristобалит, d = 0,405 нм			кварц, d = 0,425 нм		
	площадь, S	интегральная ширина, b	высота, h	площадь, S	интегральная ширина, b	высота, h	площадь, S	интегральная ширина, b	высота, h
без прокачивания	4090,5	0,417	8349	4981,7	0,696	7640	2211,4	0,626	3792
900	3585,3	0,509	6303	1221,0	0,363	3544	2885,0	0,798	3807
980	3615,2	0,417	7429	13540,2	0,417	28363	1843,5	0,696	2952
1150	3794,7	0,417	7861	11316,0	0,417	28473	1533,6	0,557	2990

Фазовый состав, полнота протекания синтеза муллита и трансформация кремнеземистой составляющей оценивались по изменению интенсивности и геометрических параметров характеристических рентгеновских рефлексов муллита с межплоскостным расстоянием муллита с d = 0,54 нм, остаточного кварца d = 0,424 нм и

кристобалита с $d = 0,405$ нм (табл. 1, 2). Все дифрактограммы снимались в идентичных режимах, что позволяет судить об относительном содержании искомой фазы в пробе путем сравнения интенсивности выбранной аналитической линии (свободного от наложения других линий остальных фаз) во всех исследованиях дифрактограммах с максимальной интенсивностью этой же линии на дифрактограмме минерала-эталона. Изменения параметров рефлекса могут быть вызваны исчезновением искажений в решетке, совершенствованием кристаллической структуры минерала, увеличением размера кристаллов или теми и другими причинами одновременно.

Выявлено, что увеличение температуры термopодготовки каолина сказывается на состоянии структуры кристаллических фаз гранулированного материала. Так в гранулах, полученных без предварительной термообработки, процесс муллитобразования при их спекающем обжиге происходит интенсивнее, о чем свидетельствует максимальное значение площади выбранного рентгеновского рефлекса муллита. Это обусловлено активирующим действием на синтез муллита гидроксильной воды, выделяющейся при дегидратации каолинита при совмещении процессов термopодготовки каолина и спекания гранул. Уменьшение площади рефлекса при равной его интегральной ширине у образцов, подвергшихся термической обработке, может быть связано с размерным фактором кристаллов синтезируемого муллита.

Что касается влияния повышения температуры термopодготовки каолина на процесс образования кристобалита при обжиге сформованных образцов, зафиксировано резкое увеличение интенсивности всех его характеристических рефлексов, что, скорее всего, обусловлено появлением зародышей кристобалита в процессе термopодготовки каолина при температуре 980 и 1100 °С, которые при повторном нагревании до температуры 1450 °С будут являться центрами кристаллизации кристобалита из кремнезема, выделившегося из структуры метакаолинита, а также выкристаллизовавшегося из расплава.

Кроме того, замечено, что применение термopодготовки каолина и повышение ее температуры сопровождается снижением интенсивности рефлексов кварца в обожженном продукте, что связано с увеличением временного периода для его полиморфной трансформации.

Таким образом, установлено, что температура термopодготовки каолина оказывает существенное влияние на прочностные свойства пропантов. Выявлено, что термopодготовка каолина, начиная с температуры 980 °С, обеспечивает появление плохо окристаллизованного дефектного муллита, несовершенство кристаллической структуры которого способствует интенсификации процесса спекания (уплотнения и упрочнения) гранул при более низкой температуре – 1450 °С. При этом активная кристаллизация кристобалита из расплава в процессе спекающего обжига уменьшает общее содержание стеклофазы в материале, что, в свою очередь, также благоприятно сказывается на повышении прочностных характеристик алюмосиликатных пропантов.

Литература

1. Рябokonь С.Я. Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин. - М.: ВШ, 2002. - 274с.
2. Снегирев А.И. Разработка составов муллито-кордиеритовой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. - №10. - С. 25-28.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПОРИЗАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЖИДКОГО СТЕКЛА

О.Г. Семенкова, В.А. Кутугин

Научный руководитель профессор В.А. Лотов

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время строительные конструкции должны обладать высокой степенью огнестойкости, а строительные материалы – минимальной пожарной опасностью. Основными строительными материалами являются металлические, бетонные, керамические и железобетонные конструкции. Железобетон и другие материалы в условиях пожара значительно теряют свою прочность (500 °С для металлов и 300–500 °С для бетона) и несущую способность, что ведет к их разрушению и обрушению конструкций. Для того, чтобы этого избежать используют огнезащитные покрытия, которые могут быть на органической и неорганической основе. Покрытия на органической основе обладают рядом положительных свойств, таких как относительная водостойкость, хорошая адгезия и достаточно высокая огнестойкость. Но также существует ряд отрицательных свойств. Органическая основа в большинстве случаев токсична. Пена, которая образуется при вспучивании, хрупкая и непрочная. Покрытия на неорганической основе не токсичны, формируют прочную неорганическую пену, устойчивую при экстремальных ветровых нагрузках в возникающих условиях пожара.

Целью работы является разработка огнезащитных составов на основе жидкого стекла и исследование их свойств.

Было спроектировано несколько составов огнезащитных композиций и исследованы их свойства. Огнезащитная композиция готовилась в определенной последовательности: на первом этапе смешивается наполнитель и загущающая добавка в сухом виде, затем в сухие компоненты добавлялся ПАВ. На втором этапе полученную смесь тщательно перемешивали с жидким стеклом. В качестве наполнителей использовались каолинит, маршаллит, суглинок. В роли загустителя выступали соли щелочных металлов. Опытные составы и их процентное содержание указаны в таблице.

Составы огнезащитных композиций

№ состава	Название наполнителя	Жидкое стекло, % (мас.)	Наполнитель, % (мас.)	Загуститель, % (мас.)
1	Каолинит	96	4	+3
2	Каолинит	93	7	+3
3	Каолинит	90	10	+3
4	Каолинит	85	15	+3
5	Маршаллит	96	4	+3
6	Маршаллит	93	7	+3
7	Маршаллит	85	15	+3
8	Суглинок	96	4	+3
9	Суглинок	93	7	+3

Из полученной жидкостекольной композиции были приготовлены дискообразные образцы, которые выдерживались в комнатных условиях ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение трех недель. По истечении каждой недели, предварительно измерив такие параметры, как масса и высота, образцы подвергались термической поризации в печи при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживались в ней в течение 5 мин. В процессе вспучивания огнезащитная композиция теряет воду и, как результат, происходит значительное увеличение объема. После поризации определялись масса и объем полученного образца. По измеренным характеристикам рассчитывали коэффициент вспучивания огнезащитной композиции. На рис. 1–6 представлены графики зависимости коэффициента вспучивания огнезащитной композиции от времени выдержки и влажности огнезащитной композиции от времени выдержки.

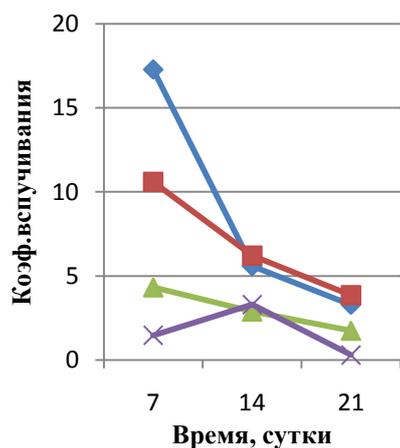


Рис. 1. Зависимость коэффициента вспучивания от времени выдержки

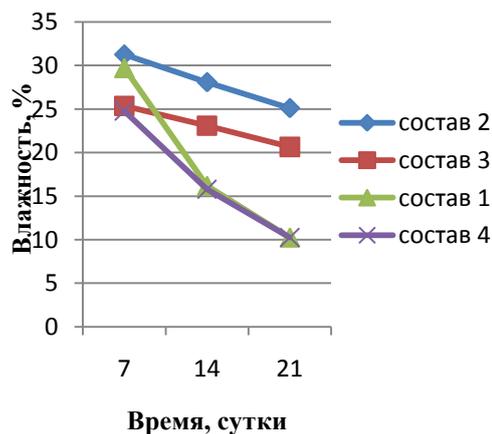


Рис. 2. Зависимость влажности от времени выдержки

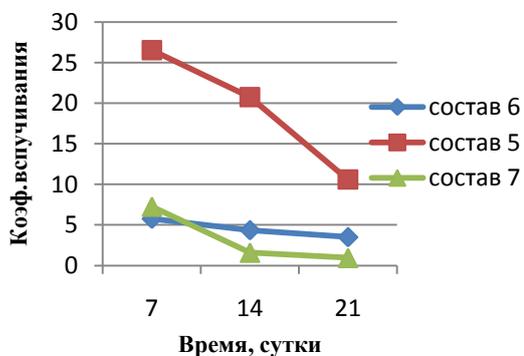


Рис. 3. Зависимость коэффициента вспучивания от времени выдержки

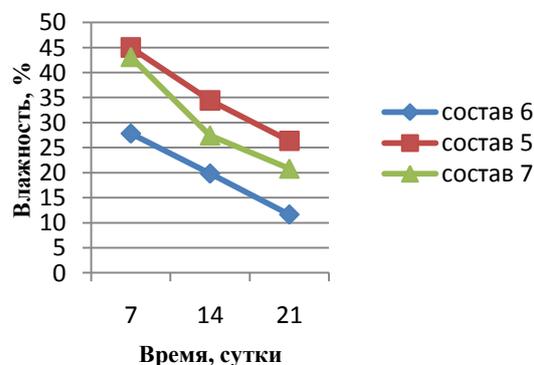


Рис. 4. Зависимость влажности от времени выдержки

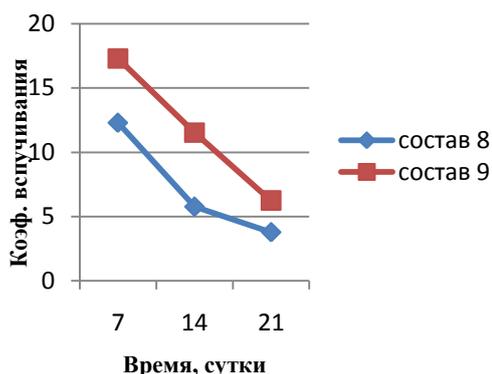


Рис. 5. Зависимость коэффициента вспучивания от времени выдержки

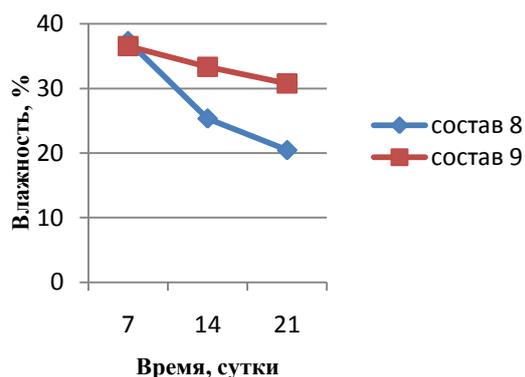


Рис. 6. Зависимость влажности от времени выдержки

На рис. 1 – 6 видно, что с течением времени влажность и коэффициент вспучивания уменьшаются. Следовательно коэффициент вспучивания напрямую зависит от влажности системы. Из опытных данных можно выделить составы под номерами 3 и 6. Коэффициент вспучивания у этих составов во времени изменяется незначительно, данные огнезащитные композиции обладают высокой степенью адгезии, следовательно покрытие будет хорошо наносится.

По полученным данным можно сделать следующие выводы.

Находясь при комнатных условиях, жидкостеклянная композиция с течением времени теряет влагу. Вследствие потери влаги, значительно снижается поризационная способность полученных составов. При введении 15 % наполнителя и выше огнезащитная композиция теряет свою поризационную способность вследствие разрушения жидкого стекла.

Следовательно, актуальной является задача разработки состава, который с течением времени будет иметь примерно одинаковый коэффициент вспучивания, при эксплуатации в воздушной среде с относительной влажностью до 75 %.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ БАКЧАРСКИХ РУД

Н.В. Тихонов, Н.А. Репа, Е.А. Иванова

Научный руководитель доцент, С.Г. Маслов

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Переработка руд Бакчарского рудопроявления подразумевает выбор и обоснование тех или иных технических и технологических решений. Нами были проведены начальные работы по обогащению образцов руд добытых гидронамывом в районе деревни Полянника. Руды по своей природе относятся к слабомагнитным, что исходно предполагает, что обогащение данных руд с помощью магнитных сепараторов не рекомендуется. Тем не менее, мы исследовали выход магнитной фракции на лабораторном роликовом магнитном сепараторе. Руда перед сепарированием подвергалась сушке и гранулометрическому анализу. Гранулометрический состав образца руды приведён в табл. 1 и на рис.

Таблица 1

Гранулометрический состав образца руды

Класс, мм	+5	-5 +3	-3 +2	-2 +1	-1 + 0,63	-0,63 +0,5	-0,5 +0,315	-0,315 +0,25	-0,25 +0,1	-0,1
Содержание класса, %	0,23	0,35	0,67	3,64	7,79	29,82	45,0	4,46	7,34	0,7

Визуально, определено, что начиная с класса +1 и выше, отсев представляет из себя как отдельные крупные куски породы, так и относительно прочные агломерированные образования, требующие дополнительного измельчения. Были проведены исследования влияния напряжённости магнитного поля на суммарный выход магнитной фракции для классов руды –1 мм. Результаты приведены в табл. 2.

При значении напряжённости ниже порядка 500000 А/м нет чёткого разделения на магнитную и немагнитную фракции. На наш взгляд это вызвано тем, что исследуемый образец имеет как сложный минералогический состав, с различной магнитной восприимчивостью, так и частично представлен агрегатами, состоящими из оолитов и песчинок пустой породы, утяжеляющих агрегированные с ними оолиты.

При силе тока 3,0 А (напряжённость – 636620 А/м) произведено выделение магнитного продукта для ранее полученных при определении гранулометрического состава фракциях. Результаты представлены в табл. 3.

Замечено, что выход основной магнитной фракции при сепарации по классам и при суммарном сепарировании отличается большим выходом при суммарном сепарировании. На наш взгляд это вызвано тем, что при сепарировании суммарного состава идёт увлечение в магнитную фракцию пустой породы.

Анализируя полученные результаты видим, что:

1. Руда может быть обогащена магнитной сепарацией с выходом магнитного класса 95,3 % при обогащении образца руды фракции –1 мм.

2. Целесообразно предварительно обогащать руду классификацией с выделением класса -0,63 +0,1 и последующей магнитной сепарацией. Обогащение при этом будет достигать 96,1 %.

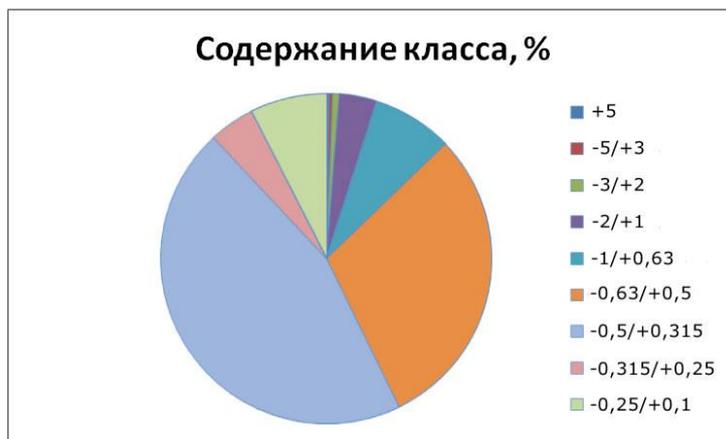


Рис. Гранулометрический состав образца руды

Таблица 2

Выход суммарного магнитного продукта в зависимости от напряжённости магнитного поля

Сила тока, А	Напряжённость, А/м	Выход прод магнитной фракции, %
1,0	437676	38,2
1,5	505317	95,5
2,0	572958	96,5
3,0	636620	97,2
6,0	795775	97,5

Таблица 3

Выход магнитного продукта по классам

Класс, мм	Выход магнитной фракции, относительно класса, %	Выход магнитной фракции, относительно навески, %
-1 +0,63	80,3	3,2
-0,63 +0,5	97,1	61,7
-0,5 +0,315	96,7	23,5
-0,315 +0,25	93,8	2,4
-0,25 +0,1	82,7	4,1
-0,1	71,9	0,5
итого		95,3

Литература

- Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. Минералогический справочник технолога-обогапителя. –Л.: Недра, 1978. – 208 с.
- Требования промышленности к качеству минерального сырья: Справочник для геологов: Железо. – М.: Госгеолтехиздат, 1962.- Вып. 59. – 80 с.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ НА ТВЕРДОФАЗОВЫЙ СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА

Н.П. Шляева, Н.А. Сеник

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

В связи с возрастающими требованиями к физико-механическим свойствам керамических изделий, а также истощением месторождений отечественного высококачественного сырья особое значение приобретает использование новых нетрадиционных видов минеральных ресурсов. Одним из таких сырьевых материалов является волластонит, обладающий крупнокристаллической игольчато-волокнутой структурой, используемый для получения малоусадочных керамических изделий, отличающихся высокой прочностью, термо- и морозостойкостью. Большое внимание привлекает к себе и искусственный волластонит, получаемый из смесей кальций - и кремнеземсодержащих компонентов. По своим свойствам синтезированный волластонит практически идентичен натуральному, а по некоторым показателям даже превосходит его [1].

Синтезу волластонита и его применению в производстве керамики в последние годы уделяется значительное внимание, как в России, так и за рубежом. Известные способы синтеза весьма разнообразны: твердофазные реакции в присутствии жидкой фазы, кристаллизация из расплава, дегидратация гидросиликатов и т.д.

Возможность получения более прочных материалов на основе волластонита открывает новые области их применения. Высокие прочность и пористость, а также низкая теплопроводность и несмачиваемость в алюминиевых расплавах плавах керамических материалов на основе природного волластонита обеспечивают необходимую стойкость их в таких сплавах, что имеет большое значение при производстве теплоизоляционной керамики для футеровки литейной оснастки и тепловых насадок в металлургии, в автомобильной промышленности и др.

Целью настоящей работы явилось исследование процессов твердофазного синтеза волластонита по керамической технологии.

При выполнении работы синтез волластонита осуществлялся с использованием природных кальцийсодержащих (известняка и мела) и кремнеземсодержащих (диатомита, опоки, маршаллита) пород и технических кремнеземсодержащих (микрокремнезема и безводной кремниевой кислоты в виде химического реактива квалификации ч.д.а.) продуктов в температурном интервале 1000 – 1200 °С.

В качестве природного кальцийсодержащего сырья использовались известняк Каменского месторождения Томской области и мел Инзенского месторождения (Ульяновская область), в качестве кремнеземистого сырья использовались природные породы в виде диатомита и опоки Инзенского месторождения, маршаллита Елбашевского месторождения (Новосибирская область), а также технические продукты в виде химического реактива – безводной кремниевой кислоты квалификации ч.д.а и микрокремнезема, который является отходом производства кристаллического кремния и ферросилиция Новокузнецкого завода ферросплавов.

Данные химического анализа (табл. 1) свидетельствуют о том, что используемые кремнеземсодержащие сырьевые материалы отличаются разной степенью чистоты химического состава, при этом наиболее чистыми являются технический аморфный кремнезем и маршаллит, содержание оксида кремния в которых составляет не менее 95 %, а в остальном сырье – микрокремнеземе, диатомите и опоке – от 88 до 83 %. Согласно рентгено-флуоресцентной спектроскопии элементный примесный состав представлен Са, К и Fe, причем наибольшей чистотой в отношении указанных примесей, помимо безводной кремниевой кислоты, характеризуется маршаллит, в меньшей степени микрокремнезем, и самое загрязненное сырье – диатомит и опока.

Таблица 1

Химический состав кремнеземистых компонентов

Сырье	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	C	Δ _{тщрк}
безводная кремниевая кислота	более 99,00	менее 1,00 %							
маршаллит	95,70	2,10	0,27	0,80	0,60	-	-	-	0,53
микрокремнезем	88,00	0,40	0,70	2,70	2,70	2,62	1,50	1,40	3,00
диатомит	86,44	5,30	1,60	0,74	0,53	-	-	-	5,39
опока	83,00	5,25	2,72	2,05	1,47	-	-	-	5,51

По фазовому составу все исследуемые кремнеземсодержащие компоненты можно условно разделить на три группы: аморфное кремнеземистое сырье, в котором кремнезем как порообразующая составляющая полностью представлен аморфной разновидностью – к нему относятся используемые технические продукты в виде микрокремнезема и безводной кремниевой кислоты; аморфное – кристаллическое сырье, в котором преобладающей фазой является аморфный кремнезем (70–80 %) с некоторой примесью кристаллического кварца (до 10–15 %) – это опока и диатомит Инзенского месторождения; и кристаллическое сырье, сложенное преимущественно кварцем в случае маршаллита Елбашевского месторождения.

Перечень подготовительных операций перед синтезом волластонита в исследуемых составах (табл. 2) заключался в подготовке сырьевых компонентов (измельчении до размеров менее 0,063 мм), составлении шихты с

содержанием компонентов, отвечающему стехиометрическому составу волластонита CaSiO_3 (с молярным соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$) и ее тщательной гомогенизации.

Таблица 2

Компонентный состав стехиометрических по волластониту исследуемых масс

Тип сырьевого компонента в составе массы		Шифр состава
кремнеземистый	известковый	
диатомит	известняк	М 1
	мел	М 6
опока	известняк	М 2
	мел	М 7
микрокремнезем	известняк	М 3
	мел	М 8
маршаллит	известняк	М 4
	мел	М 9
безводная кремнекислота	известняк	М 5
	мел	М 10

Для осуществления процесса синтеза волластонита из подготовленных смесей исходных компонентов полусухим прессованием формовались образцы в виде таблеток диаметром 30 мм из пресспорошков под давлением 20 МПа с использованием в качестве связующего 1,5 %-ного раствора метилцеллюлозы

Синтез волластонита осуществлялся путем обжига образцов в температурном интервале 1000–1200 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Полученные в ходе проведенной работы результаты свидетельствуют о лимитирующем действии природы кремнеземистого сырья на синтез волластонита из оксидов, в частности его природы, минерального состава и степени дефектности структуры. Выявлено, что наибольшую активность в процессе волластонитообразования проявляет тонкодисперсный аморфный кремнезем в виде микрокремнезема независимо от природы кальцийсодержащего компонента, о чем свидетельствует содержание свободного оксида кальция, не вступившего в реакцию (табл. 3).

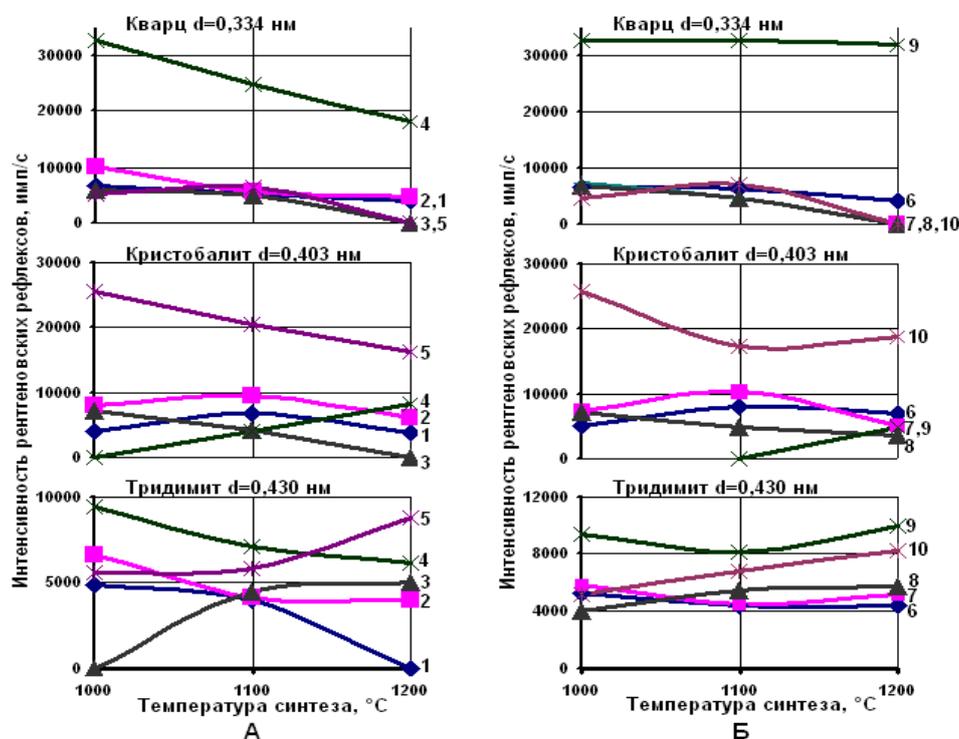


Рис. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов кремнезема в стехиометрических смесях известняка (А) и мела (Б) с диатомитом (состав 1, 6), опокой (состав 2, 7), микрокремнеземом (состав 3, 8), маршаллитом (состав 4, 9), безводной кремниевой кислотой (состав 5, 10)

Различие в природе исходных кремнеземистых составляющих при нагревании, помимо синтеза в температурном интервале 1000–1200 °С собственно волластонита за счет реакции с известковым компонентом, проявляется также в характере изменения рефлексов остаточных кварца и кристобалита.

Таблица 3
Содержание свободного оксида кальция в изделиях из исследуемых стехиометрических составов, обожженных при температуре 1000 и 1200 °С

Шифр состава	Вид кремнеземистого сырья	Содержание СаО св, %, при температуре обжига, °С, и состояние образцов после хранения 1 месяц	
		1000	1200
М 1	диатомит	9,5 (разрушился)	3,9 (сохранил целостность)
М 6		7,7 (разрушился)	3,8 (сохранил целостность)
М 2	опока	9,7 (разрушился)	4,9 (сохранил целостность)
М 7		8,8 (разрушился)	4,0 (сохранил целостность)
М 3	микрокремнезем	1,0 (сохранил целостность)	0,5 (сохранил целостность)
М 8		0,8 (сохранил целостность)	0,4 (сохранил целостность)
М 4	маршаллит	13,3 (разрушился)	8,5 (разрушился)
М 9		13,4 (разрушился)	8,7 (разрушился)
М 5	безводная кремнекислота	11,1 (разрушился)	5,2 (разрушился)
М 10		18,8 (разрушился)	9,9 (разрушился)

Таким образом, для активации процесса твердофазового синтеза волластонита необходимо проведение дальнейших исследований в направлении изыскания путей и способов воздействия на процесс образования волластонита (например, использование минерализующих добавок, обработке технологических параметров синтеза).

Литература

1. Волластонит / под ред В.П. Петрова – М.: Наука, 1982. – 112 с.