

Секция 9

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРШАЛЛИТА ЕЛБАШИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТАРНОГО СТЕКЛА

Н.В. Аглиулина, Ю.П.Костинская

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

Производство тарного стекла является лидирующей отраслью стекольной промышленности по выпуску изделий, пользующихся высоким спросом со стороны пищевой, вино-водочной, парфюмерной и медицинской отраслей. Преимуществами стеклянной тары является газо- и паронепроницаемость, химическая устойчивость, хорошая механическая прочность, высокая прозрачность, возможность декорирования разнообразными способами. Кроме того, к важным преимуществам стеклотары относится возможность многократного использования и утилизация стеклотарного боя для варки стекла. Изделия из тарного стекла отличаются большим разнообразием по ассортименту выпускаемой продукции, а также по составу стекла. В настоящее время используется четыре группы тарного стекла – бесцветное, полубелое, зеленое и коричневое. В группах предусмотрены различные марки стекол, составы некоторых из них приведены в таблице 1.

Таблица 1

Марки и химический состав тарного стекла

группа стекла	марка стекла	содержание оксидов, масс. %						
		SiO ₂	CaO + MgO	Na ₂ O + K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ не более	SO ₃	Cr ₂ O ₃
бесцветная	БТ-1	71,5	10,6	14,6	2,9	0,1	0,3	-
полубелая	ПТ-1	72,0	11,3	13,8	2,15	0,35	0,4	-
зеленая	ЗТ-1	70,4	11,0	14,3	3,1	0,8	0,3	0,1
коричневая	КТ-1	71,1	11,0	14,3	3,1	0,2	0,3	-

Основным компонентом стекольных шихт для производства тарного стекла любой марки является кремнеземсодержащее сырье, в качестве которого чаще всего используют кварцевый песок, молотый песчаник или кварцит. Вопросы расширения сырьевой базы являются актуальными для стекольных заводов Сибирского региона, не обеспеченных собственными месторождениями кондиционного сырья и вынужденных доставлять песок из других регионов. Для местных заводов тарного стекла, таких как завод «Томское стекло», Новосибирский завод «Экран», а также, строящийся завод вблизи Томска, представляет интерес маршаллит Елбашинского месторождения Новосибирской области, с общими запасами в 1,8 млн. тонн.

Маршаллит представляет собой рыхлую или слабоуплотненную горную породу, состоящую из неокатанных частиц кварца преимущественно алевритовой размерности с небольшой (обычно до 10-20 %) примесью более крупных частиц. Это остаточный продукт выветривания кремнелых известняков или кварцитов и некоторых других существенно кремнистых пород. Для сравнительного анализа исследования проводили параллельно на маршаллите и кварцевом песке (Ташлинское месторождение), используемом в настоящее время в производстве бесцветного тарного стекла.

Основным условием пригодности кремнеземсодержащих материалов в производстве стекла является его химический состав. Анализ данных химического анализа, представленных в таблице 2, показал, что маршаллит содержит относительно невысокое количество стеклообразующего оксида SiO₂, достаточно большое количество оксида алюминия и красящего оксида железа. В необогащенном виде маршаллит Елбашинского месторождения соответствует марке Т (ГОСТ 22551) и пригоден для производства бутылочного зеленого стекла.

Повышенное содержание в маршаллите Al₂O₃, связано с присутствием в его химическом составе примесей в виде каолинита, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Обогащение методом промывки позволяет снизить количество каолинита и повысить качество маршаллита до марки ПС-250, что делает его пригодным для производства консервной тары и бутылок из полубелого стекла.

Таблица 2

Химический состав кремнеземсодержащих материалов

Кремнеземсодержащий сырьевой материал	содержание оксидов, масс. %				Δm _{пр.}
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO + MgO	Fe ₂ O ₃	
маршаллит исходный	95,8	1,28	1,4	0,4	1,12
кварцевый песок	98,5	0,6	-	0,03	0,87

В связи с тем, что литературные данные по использованию маршаллита в производстве стекла отсутствуют, представляло интерес провести комплексное исследование различных физико-химических свойств этого материала. В таблице 3 приведены данные по некоторым физическим свойствам маршаллита, из которых видно, что основное отличие от кварцевого песка заключается в относительно высокой удельной поверхности и низкой плотности маршаллита.

Для сырьевых материалов, используемых в производстве стекла, важной характеристикой является химическая потребность материала в кислороде (ХПК). В зависимости от значений ХПК компонентов и соответственно шихты в процессе варки могут возникнуть осложнения в протекании стадии осветления стекломассы и появление ее нежелательной окраски. Средние значения ХПК, полученные методом бихроматометрии путем окисления восстановителей сырьевых материалов избытком окислителя, для песка и маршаллита соответственно составили 58 и 49 мг O₂/100 г.

Таблица 3

Физические свойства кремнеземсодержащих сырьевых материалов

Кремнеземсодержащий сырьевой материал	Плотность, г/см ³		Удельная поверхность, см ² /г
	насыпная	истинная	
маршаллит	0,89	1,185	9958,44
кварцевый песок	1,45	2,80	1037

К сырьевым материалам, используемым в стекловарении, предъявляют достаточно жесткие требования по гранулометрическому составу. Стандартом концентрация крупных и мелких зерен в кремнеземсодержащем сырье ограничена: количество зерен более 0,8 мм — не более 0,5 %, а зерен менее 0,1 мм — не более 5 % (для необогащенного песка соответственно 5 и 15 %). Исследование гранулометрического состава маршаллита методом отсева через стандартный набор сит показало, что исследуемый материал относится к мелкозернистым. Количество пылевидной фракции (менее 0,1 мм) в исследуемом маршаллите составляет около 7 %. Основная фракция приходится на частицы размером 0,1 мм (62 %).

Варку стекла осуществляли в электрической печи со скоростью нагрева 5 град/мин при максимальной температуре 1350 °С. Отбор проб для анализа проводили при температурах 1150 и 1350 °С, с выдержкой проб при данных температурах 20 мин. Результаты варок показали, что в пробах стекломассы, отобранных при 1150 °С, имеется непровар в виде отдельных зерен кварца, при температуре 1350 °С — присутствует большое количество мелких пузырей. Очевидно, что отрицательное влияние на процесс варки оказывает относительно высокое количество мелкой фракции маршаллита, поэтому при замене кварцевого песка на маршаллит можно рекомендовать использование шихты в уплотненном виде.

Таким образом, установлена принципиальная возможность использования маршаллита Елбашинского месторождения в качестве заменителя кварцевого песка в производстве тарного стекла: в необогащенном виде — для бутылочного зеленого стекла, в обогащенном — для производства консервной тары и бутылок из полубелого стекла.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ДИАТОМИТА ИНЗЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

С.А. Антипина, Л.А. Ларькина

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

Диатомит — рыхлая землистая или слабосцементированная, пористая и легкая осадочная порода, образованная преимущественно кремнеземистыми обломками панцирей (скелетов) диатомовых водорослей — диатомей и радиолярий. Главнейшая часть кремнеземистого панциря (скелета) — гидраты кремнезема различной степени обводнения — опалы — SiO₂·n·H₂O. Диатомитовые породы широко используются в технологиях получения силикатных материалов различного назначения, например известково-диатомитового вяжущего, пенодиатомитовых изделий, силикатных красок, фильтрующих порошков и жидкого стекла. В технологии вяжущих веществ диатомиты традиционно используются в качестве активной минеральной добавки при производстве портландцемента.

С целью определения минерального состава породы выполнен рентгенофазовый анализ диатомита. Анализ рентгенограмм диатомитовой породы показывает наличие выраженного «гало» в области малых и средних углов, что свидетельствует о высокой степени аморфизации основных составляющих породы; подтверждением этому служит и характер дифракционных отражений на рентгенограмме диатомита. Они имеют в основном размытый «стертый» максимум, а в некоторых случаях полуширина дифракционного отражения соразмерна с его высотой. При расшифровке рентгенограмм установлено, что кристаллические фазы породы представлены β-кварцем, для кристаллической решетки которого характерны дифракционные отражения (d (нм) = 0.443, 0.334, 0.181), и примесями глинистого минерала — монтмориллонита (d(нм)=0.447, 0.260, 0.151) (рис. 1).

В данной работе исследовался диатомит в составах силикатных масс для производства термосиликатных изделий, эксплуатируемых при температурах до 1000 °С. Чистые диатомиты термостойки и огнеупорны. Поскольку исследуемая диатомитовая порода предполагается для использования в составах термостойких силикатных масс и изделий, то необходимо изучение ее поведения при нагревании. С этой целью пробу диатомита подвергли дифференциально-термическому анализу.

При нагревании диатомита в интервале температур 75-350 и до 470°С наблюдается плавный эндотермический эффект со слабовыраженным максимумом при 170°С, что соответствует удалению основной массы адсорбционной и части межпакетной воды глинистого минерала.

При дальнейшем нагревании пробы на термограммах отмечаются небольшие эндотермические эффекты при температурах: 500 – 530°С. Эффект сопровождается потерями массы, обусловленными удалением более прочно связанной воды из опаловидного кремнезема, дальнейшей аморфизации и частичной перестройкой кристаллической решетки глинистого минерала. Эффекты при 560 – 580°С и 600 – 750°С связаны с фазовым переходом β-кварца в α-кварц и потерями кристаллизационной воды монтмориллонитом. Потери массы при прокаливании навески диатомита при температуре 1000°С составили 6,2 – 8 %, что подтверждает присутствие глинистого вещества.

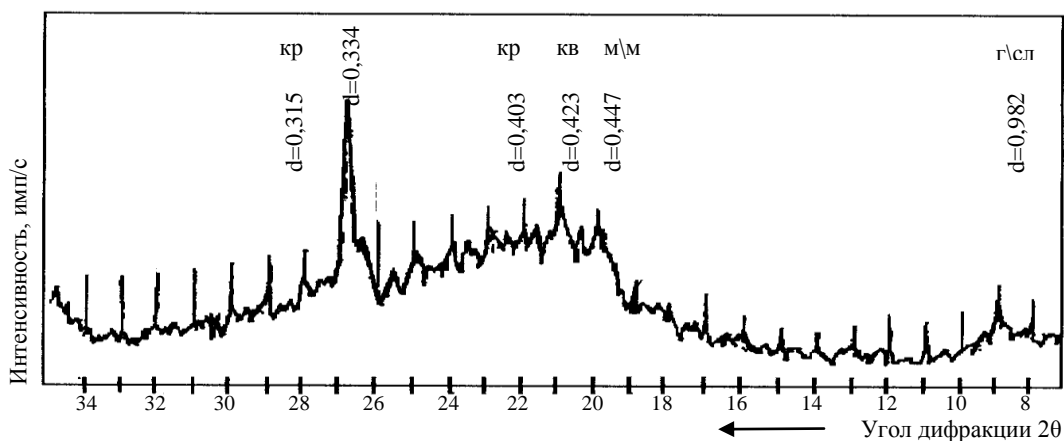


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы исходного диатомита

На рентгенограмме продукта обжига инзенского диатомита, обожженного при температуре 1000 °С с выдержкой при конечной температуре 1 час, отмечаются изменения (рис. 2). В процессе нагревания порошка диатомита происходит сужение области «гало» и трансформация ее в более четкий отклик, увеличение интенсивности наиболее выраженных дифракционных отражений, соответствующих кристаллической фазе β – кварца. Это свидетельствует об одновременно протекающих процессах раскристаллизации опаловидного кремнезема и кристаллизации части аморфной составляющей диатомита, то есть при нагревании диатомита до 1000 °С степень его кристалличности увеличивается.

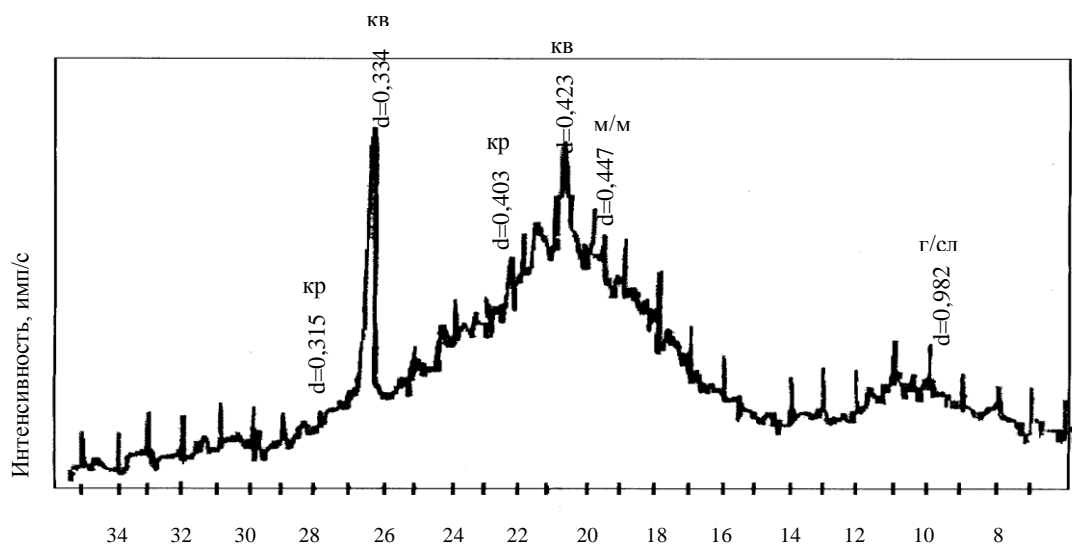


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы диатомита после обжига при 1000 °С

Таким образом, основными процессами, протекающими при обжиге диатомитового сырья, являются усложненное многоступенчатое удаление воды из опаловидного кремнезема, причем при более высоких температурах (550°С) удаляется вода прочносвязанная в кристобалитную фазу, что особенно важно при протекании полиморфных превращений кремнезема и связанных с ними объемных изменений. Этот факт следует учитывать при обжиге диатомитового кирпича.

ЦЕОЛИТЫ САХАПТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ЭФФЕКТИВНОЕ СИЛИКАТНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. Антипина, И.В. Петренко

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

«Цеолит» в переводе с греческого означает «кипящий камень». Характерными признаками цеолитов являются их способность «вскипать» при быстром нагревании до пиропластического состояния и высокая естественная пористость как цеолитовых минералов, так и агрегатов частиц цеолита, что является важным для формирования пористых структур и получения теплоизоляционных материалов.

Природные цеолиты – новый вид минерального сырья, широко распространенного в природе, современные масштабы использования которого имеют устойчивую тенденцию к росту. Запасы природных цеолитов чрезвычайно велики, поэтому опыт использования их в такой ресурсоемкой отрасли, как промышленность строительных материалов, перспективен. Анализ литературных данных по этому вопросу показывает, что природные цеолиты действительно используются как эффективное силикатное сырье для всех силикатных технологий: керамической, стекольной, вяжущих материалов и изделий на их основе.

Кристаллохимические особенности строения цеолитов обуславливают уникальное сочетание его свойств, таких как адсорбционные, катионообменные и каталитические.

Сахаптинское месторождение цеолитовых пород расположено в промышленно развитом Назаровском районе Красноярского края. Продуктивная залежь опытного карьера мощностью до 25 м сложена, в основном, пепловыми туфами и туффитами дацитового состава. Содержание цеолитовых минералов в пределах залежи изменяется от 10 - 15 до 70 - 75% с максимальным содержанием по отдельным пробам - 85%.

Цеолитовые породы Сахаптинского месторождения представлены двумя разновидностями: светло-коричневой - C_K и светло-зеленой - C_3 . Химический состав разновидностей цеолитовых пород Сахаптинского месторождения близок и отличается содержанием оксида натрия, таблица 1.

Таблица 1

Средний химический состав цеолитовых пород

Порода	Содержание оксидов, % мас.									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{ГПР}	Сумма
C_K	66,01	2,36	12,51	0,34	2,27	1,66	3,24	1,04	10,28	99,71
C_3	64,84	2,16	12,77	0,35	2,50	1,79	3,20	0,63	11,12	99,36

Минералогический состав цеолита определялся рентгенофазовым анализом. В результате расшифровки рентгенограммы установлено, что сахаптинский цеолит состоит из следующих минералов: клиноптилолита ($d = 0,892; 0,396; 0,297$ нм), гейландита ($d = 0,780; 0,663; 0,510; 0,465; 0,342$ нм), кварца ($d = 0,181; 0,245; 0,335; 0,426$ нм) и монтмориллонита ($d = 0,447; 0,342; 0,260$ нм), полевого шпата ($d = 0,375; 0,323; 0,216$) и кристобалита ($d = 0,403; 0,283; 0,248; 0,192; 0,186$ нм). Так как в составе цеолитовых пород содержатся примесные минералы - кварц, монтмориллонит, полевой шпат и др., для их идентификации выбирали интенсивные и свободные от перекрытия с цеолитовыми минералами рефлексы.

Целью данной работы является изучение возможности использования природных цеолитов в составе силикатных композиций, в которых в качестве вяжущего компонента применялась строительная воздушная известь, а заполнителем служил природный цеолит, измельченный в щековой дробилке. После измельчения цеолит представляет собой полидисперсный грубозернистый порошок с общей пористостью 54,4 %. Ситовой анализ порошка цеолита на ситах № 1, 05, 02, 01 и 008 показывает соответственно следующие остатки на ситах – 35, 24,1, 10,3, 9,4 и 20,4 %, прошло через сито № 008 – 0,8 %. При определении гранулометрического состава природных цеолитов седиментационным методом установлено, что наибольшее содержание составляют фракции 0.06-0.005мм - более 70 %, а фракции меньше 0.005мм - 25,3-32,0%.

Для исследований, на основании ранее проведенных экспериментов, выбрано соотношение компонентов в составе силикатных композиций известь, цеолит, равное 30:70 при влажности композиций 42 и 32%. В работе изучались системы: «известь – цеолит – вода»; «известь – цеолит – вода» (поризованная воздухововлечением); «известь – цеолит – вода – газообразователь», из которых формовались образцы кубики размерами 20x20x20 мм.

Поризация силикатных композиций осуществлялась методами воздухововлечения (при интенсивном перемешивании композиции) и газообразования (при химическом взаимодействии алюминиевой пудры с гидроксидом кальция). Для поризации исследуемых силикатных композиций и получения изделий меньшей плотности известь перемешивалась с цеолитом и водой затворения вручную, а затем смесь подвергалась интенсивному перемешиванию в мешалке миксерного действия. При таком перемешивании масса поризуется за счет воздухововлечения. Из поризованной таким образом массы формовались образцы – кубики, выдерживались в формах в сушильном шкафу при температуре 90°C для приобретения начальной механической прочности, необходимой для транспортировки изделий в автоклав. При поризации силикатных композиций за счет газообразования расход газообразователя определялся расчетным методом по заданной плотности изделий. Таким образом, расход компонентов на 1 замес силикатной массы составил: 8,5 г извести (17%), 20 г цеолита (40%), 0,013 г алюминиевой пудры и 21,5 мл воды (43%) (при заданной влажности смеси 42 %). Для снятия парафиновой пленки с частиц алюминиевой пудры вводилось 5 % стеарата натрия от практического расхода алюминиевой пудры. Силикатная композиция приготавливалась следующим образом: сухие компоненты – известь и цеолит тщательно перемешивались вручную, смесь затворялась водой в соответствии с заданным значением влажности при интенсивном перемешивании, затем в массу вводилась заранее приготовленная суспензия алюминиевой пудры, смесь перемешивалась до начала газообразования и выкладывалась в металлические формы, предварительно подогретые до 50°C, примерно на 1/3 объема. Формы с образцами помещались в термостат для полного протекания процессов вспучивания и вызревания ячеистой массы в течение 24 часов. По истечении этого времени образцы расформовывались, высушивались в сушильном шкафу для приобретения механической прочности, необходимой для транспортировки изделий в автоклав.

Основные физико-химические процессы, обеспечивающие высокое качество и определенные свойства силикатных изделий на основе извести, протекают при обработке их в условиях тепловлажностной обработки (ТВО) запариванием. В процессе автоклавной обработки образцы приобретают прочность за счет протекания процессов синтеза новых гидратных соединений в условиях воздействия насыщенного водяного пара высокого давления и температуры. Традиционно силикатные изделия на основе извести запариваются в автоклаве при давлении 0,8 МПа и температуре 175°C.

Исследуемые образцы запаривались в автоклаве в заводских условиях по режиму 1,5 – 2,5 ч. В образцах силикатных изделий в процессе ТВО (тепло-влажностной обработки) возникают внутренние напряжения, связанные с

воздействием на силикатную массу водяного пара высокого давления и температуры, а также синтеза новых гидратных соединений. Для снятия напряжений, которые могут привести к деформованию изделий и снижению их прочностных характеристик, образцы прокаливались в муфельной печи при температуре 300°C в течение 1 часа. Нагревание образцов способствует удалению избыточной свободной влаги, уплотнению гелеобразных новообразований, частичной их кристаллизации, что по литературным данным способствует повышению прочности готовых изделий на 15-25 %.

Образцы – кубики после формования высушивались для достижения транспортировочной прочности, подвергались тепловлажностной обработке запариванием в автоклаве в заводских условиях и затем прокаливались при температуре 300°C. Свойства образцов: объемная плотность, предел прочности при сжатии, водопоглощение и пористость после различных видов технологической обработки приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения объемной плотности, водопоглощения, открытой пористости и прочности образцов после высушивания, ТВО и термообработки при 300°C

Количество воды, затворения, мл, / %	Средние значения объемной массы высушенных образцов, кг/м ³	Средние значения объемной массы запаренных образцов, кг/см ³	Средние значения объемной массы образцов после ТВО и термообработки, кг/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость %	Предел прочности при сжатии, МПа
«известь–цеолит–вода»						
21,5 / 42	1338	1345	1252	25,69	32,50	10,50
14 / 32	1392	1416	1280	24,26	31,05	7,50
«известь – цеолит - вода» (поризованная воздуховлечением)						
21,5 / 42	1310	1325	1240	34,04	42,21	9,74
14 / 32	1350	1316	1230	32,52	40,00	6,10-
«известь – цеолит – вода – газообразователь»						
21,5 / 42	0,810	0,730	0,714	48,10	34,34	2,8

Анализ экспериментальных данных показывает, что образцы системы «известь – цеолит – вода» имеют высокую объемную плотность и низкую пористость для теплоизоляционных изделий, а, значит, и довольно высокие значения теплопроводности. Это объясняется тем, что пористость этих изделий обусловлена в основном содержанием избыточной влаги в образцах, сформованных методом литья. При ТВО часть воды вступает в химическое взаимодействие с компонентами силикатной композиции с образованием гидросиликатных соединений, а при последующей термообработке избыточная влага удаляется, образуя поры в изделии.

Объемная плотность изделий системы «известь – цеолит – вода» (поризованная) снизилась в сравнении с высушенными образцами на 5,3 – 9,9 %, а с запаренными образцами в среднем на 6,4 %. Водопоглощение и пористость изделий увеличились, причем прочность изделий сохранилась на том же уровне, следовательно, при сравнении свойств готовых образцов систем «известь – цеолит – вода» и «известь – цеолит – вода» (поризованная) можно отметить эффективность такого способа поризации силикатных систем.

Результаты определения свойств ячеистых образцов (система «известь – цеолит – вода – газообразователь») показывают, что изделия при средней плотности 700 кг/м³ имеют прочность, удовлетворяющую требованиям ГОСТа 25485 – 89 на теплоизоляционные изделия, причем открытая пористость этих изделий снижается.

Таким образом, по результатам выполненных исследований можно сделать вывод о целесообразности и эффективности использования грубодисперсных порошков цеолитов в составе силикатных композиций для получения материалов теплоизоляционного назначения.

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА ТОРФЕ ЖАРКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Л.С. Боровская

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

Торф является природным адсорбентом органического происхождения. Большие запасы торфа, его дешевизна и доступность делают его перспективным сырьем в процессах очистки промышленных, сельскохозяйственных и бытовых сточных вод. Особенно благоприятны перспективы использования торфа в этом направлении в Западной Сибири, где сосредоточены крупнейшие торфяные месторождения земного шара.

В разнообразных сточных водах загрязнители зачастую присутствуют в эмульсированном состоянии и в виде коллоидных растворов. Типичным представителем таких сточных вод являются стоки, загрязненные нефтью и нефтепродуктами. Для таежных районов Западной Сибири, где ведется разведка и добыча нефти, очистка нефтезагрязненных стоков является постоянной проблемой защиты окружающей среды.

Для оценки поглотительных свойств торфа по отношению к нефтепродуктам сточных вод могут быть использованы синтетические красители различных типов. Известно, что красители по своему химическому строению относятся к органическим соединениям ароматического строения с полисопряженными цепями (Белькевич П.И., 1979).

В водных растворах органические красители образуют ассоциаты различной сложности. Это их свойство позволяет использовать растворы красителей как модельные вещества для оценки адсорбционных свойств сорбентов по отношению к нефтепродуктам и другим загрязнителям сточных вод с близкими физико-химическими свойствами. К такому относятся сточные воды предприятий пищевой промышленности (молокозаводы, скотобойни, рыбозаводы) и сельскохозяйственных комплексов. Применение красителей для оценки качества сорбентов обусловлено рядом

методических преимуществ: стабильность состава красителей, простота приготовления растворов, высокая чувствительность, экспрессность и надежность фотоколориметрического определения концентрации красителей в растворе. В связи с этим красители широко используются для изучения процессов адсорбции в водных растворах. В частности, для оценки адсорбционной активности осветляющих активных углей используется катионный краситель метиленовый голубой (Смирнов А.Д., 1982). В экспериментальной практике в аналогичных целях используются и многие другие красители.

В данной работе для изучения адсорбционных свойств торфа используется катионный краситель метиловый фиолетовый (основной фиолетовый К), который в растворе образует окрашенные катионы со структурой триарилметана. Целью работы являлось определение адсорбционных свойств фракций торфа. Известно, что торф представляет собой полидисперсное вещество, состоящее из фрагментов растений-торфообразователей и продуктов их распада. Можно предполагать, что фракции торфа отличаются по своим адсорбционным свойствам. В данной работе используется одна фракция торфа с размерами частиц >1 мм.

Используется низинный травяно-осоковый торф средней степени разложения (25%) отобранный на торфяном месторождении Жарковское 3 Шегарского района Томской области. Навеску данного вида торфа (500 г) заливают 2 л дистиллированной воды и оставляют на сутки. Затем взбалтывают до получения однородной суспензии и пропускают через металлическое сито с отверстиями 1 мм. Повторные промывки проводят до тех пор, пока в промывных водах не будет заметной на глаз муты. Промывные воды сливают в канализацию, а полученную фракцию торфа высушивают на воздухе до относительной влажности 70-80%.

Для проведения анализа используется лабораторная сорбционная установка, которая представляет собой адсорбционную ячейку с определенной высотой неподвижного слоя торфа и перистальтический насос, с помощью которого и подается восходящим потоком раствор красителя ($C=1000$ мг/дм³). За время протекания процесса адсорбции отбирается несколько проб фильтрата определенного объема и замеряется их оптическая плотность. Для измерения оптической плотности в данной работе используется фотоэлектроколориметр ФЭК-56М. Для этого заранее была проведена калибровка прибора для рабочей концентрации раствора красителя, равной 1000 мг/дм³. В мерные колбы емкостью 50 мл с помощью бюретки отбирают 0,1; 0,2; 0,4; 1; 1,5 и 2 см³ раствора основного фиолетового К рабочей концентрации. Доливают колбы дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Полученные концентрации красителя составят 1; 2; 4; 10; 15 и 20 мг/дм³. Оптическую плотность растворов замеряют на фотоэлектроколориметре при ширине кюветы 10 мм и длине волны 580 нм. По результатам измерений строят график в координатах «оптическая плотность - концентрация», который используют при последующих измерениях в качестве калибровочного.

В результате проведения данного анализа была определена длительность работы неподвижного слоя торфа до проскока красителя в фильтрате. Причем данная величина была получена для различных высот слоя адсорбента, которые составили 1, 2, 3, 6, 9, 12, 15, и 18 см. Полученные данные могут быть обработаны по методике Н.А. Шилова, в результате чего можно определить продолжительность работы слоя адсорбента любой длины (Адсорбционная..., 1981).

Длительность работы адсорбционного фильтра до появления в профильтрованном потоке воды удаляемого вещества в концентрации, превышающей предельно допустимую, и длина слоя адсорбента связаны уравнением Н.А. Шилова:

$$t_{\phi} = kL - t_0,$$

где t_{ϕ} – период защитного действия фильтра; k – коэффициент защитного действия; L – длина слоя адсорбента; t_0 – потеря времени защитного действия.

Введение в уравнение Шилова величины t_0 связано с тем, что работа фильтра до момента появления «проскока» загрязнений в фильтрат возможна только при условии, что длина слоя адсорбента больше некоторой минимальной величины, называемой «мертвым слоем» L_m .

Поскольку скорость адсорбции определяется скоростью массопереноса, процесс поглощения вещества из потока воды протекает не мгновенно, а в течение некоторого периода, то и концентрация в потоке уменьшается от начальной (C_0) до 0 за этот же период. При этом элемент потока воды переместиться на расстояние L_0 . Участок слоя адсорбента, в котором происходит снижение концентрации загрязнений от C_0 до 0 называется «работающим слоем».

Важной характеристикой процесса динамической сорбции является удельная динамическая адсорбция A_p , которая может быть определена по формуле:

$$A_p = C_0 k v_{\phi},$$

где C_0 – исходная концентрация извлекаемого компонента, г/м³; v_{ϕ} – скорость фильтрования, м/ч.

Если удаляемые компоненты являются в данных условиях слабо адсорбируемыми веществами, необходимо учитывать, что в фильтрационном слое они находятся в виде раствора, заключенного в межзерновом пространстве и больших порах зерен загрузки адсорбента. В этом случае удельная динамическая адсорбция A_p , г/м³, определяется по формуле:

$$A_p = C_0 (k v_{\phi} - \varepsilon),$$

где ε – порозность слоя загрузки, м³/м³.

Уравнение Шилова позволяет определить продолжительность работы слоя адсорбента любой длины $L > L_0$, если экспериментально установлены величины k и t_0 для заданного режима сорбции. k и t_0 легко найти, если построить графическую зависимость в координатах «время проскока – длина слоя». k будет равен тангенсу угла наклона полученной кривой, а t_0 легко найти, если продлить полученную кривую до пересечения с осью t .

Время проскока в исследованных слоях изменяется от 110 до 324 минут. Длина работающей зона адсорбента составила 4 см.

Литература

- Адсорбционная технология очистки сточных вод. /Под ред. А.М. Когановский, и др.-К.:Техника, 1981. - 175с.
- Белькевич П.И. Торф и проблемы защиты окружающей среды. Мн., "Наука и техника", 1979. - 64 с.
- Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия, 1982. - 168 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВЫХ ШЛАМОВ АЧИНСКОГО ГЛИНОЗЕМНОГО КОМБИНАТА

Вольхина Т.А.

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

Попутные продукты и отходы переработки глиноземсодержащего сырья образуются в технологическом цикле в виде шламов. Превращение отходов в полезный продукт становится важной народохозяйственной проблемой.

Для успешного использования побочных продуктов промышленности необходимо:

- готовить из отходов такой продукт, потребность в котором достаточно велика;
- выпускать продукт, удовлетворяющий требованиям потребителя по стоимости и постоянству свойств.

В настоящее время рациональное использование минерального сырья предполагает как собственно комплексное производство, не дающее отходов, так и методы утилизации отходов существующих производств.

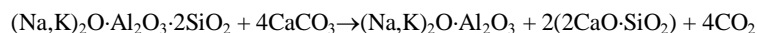
В проблеме комплексного использования минерального сырья и утилизации промышленных отходов ведущая роль принадлежит производству строительных материалов.

Промышленные отходы можно использовать для получения вяжущих веществ. В настоящее время комплексным сырьем для производства оксида алюминия, соды и цемента являются нефелиновые породы. Систематические исследования свойств нефелинового шлама показали, эффективность применения нефелинового шлама как сырья для производства портландцемента, а также для получения нового вяжущего вещества – «нефелинового цемента».

Нефелиновый шлам является побочным продуктом комплексной переработки нефелиновых руд на глинозем и содопродукты. Большая часть нефелинового шлама направляется на шламовое поле для намыва дамбы и складирования. Он используется в качестве сырьевого компонента для производства строительных материалов: цемента и силикатного кирпича.

Продукт со шламового поля – так называемый натуральный нефелиновый шлам – на 70 – 80% представлен двухкальциевым силикатом $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в его β и α' –модификациях. В качестве примесей присутствуют силикаты, гидроалюминаты, гидроферриты, карбонаты и другие. Характерной особенностью нефелинового шлама является высокая пористость его частиц (30-60%) при размере пор от 10 мкм до 1000мкм.

Также нефелиновый шлам является продуктом выщелачивания нефелиноизвестковых спеков, образовавшихся по реакции:



Применение нефелинового порошка на основе нефелиновых пород Ачинского глиноземного комбината в технологиях малой стройиндустрии для производства пенобетона, термоблоков и других позволит осуществить комплексный подход, при котором выполнение одной производственной операции влечет за собой обязательное и логическое продолжение в осуществлении обеспечения законченности процесса в цепочке технологических решений (Утилизация отходов – производство строительных материалов – строительство).

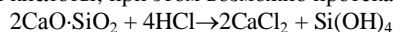
Многочисленные исследования нефелиновых шламов показали сравнительно низкую их гидравлическую активность, которую можно повысить путем тонкого измельчения, воздействием гидротермальной обработки, а также методами электротермической, кислотной и щелочной предварительной обработки.

Таблица 1

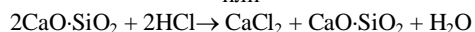
Химический состав нефелинового шлама, %

	П.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O (по Na ₂ O)	R ₂ O отн.
Нефелиновый шлам для производства п/ц	1,82	30,55	3,24	4,01	55,83	1,42	0,18	1,49	0,58	1,87	0,4
Нефелиновый шлам с поля	4,53	28,8	3,62	4,54	52,77	1,44	0,38	2,14	0,89	2,73	0,88

В настоящей работе использовался кислотный способ предварительной обработки нефелина. Сырье обрабатывалось 50% раствором соляной кислоты, при этом возможно протекание следующих химических реакций:



или



В работе нефелиновый шлам смешивался с раствором соляной кислоты до образования нейтральной среды (рН=7) и из этой смеси формовались образцы, которые затем высушивались на воздухе и подвергались испытанию на прочность при сжатии. Полученные образцы показали небольшую прочность и, поэтому к частично нейтрализованному шламу добавлялся цемент в количестве 10, 20, 30 и 40%. Из этого вяжущего формовались образцы-кубики и выдерживались в воздушно-влажной среде. В последствии исследовалась кинетика набора их прочности через 3, 7, 14, 28 суток твердения и последующего высушивания. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Изменение прочности готовых образцов

Материал	Предел прочности при сжатии кг·с/см ²			
	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.

Цемент-10% Нефелиновый шлам-90%	5,7	16,34	33,17	-
Цемент-20% Нефелиновый шлам-80%	13,53	17,86	41,58	-
Цемент-30% Нефелиновый шлам-70%	78,84	103,34	140,83	-
Цемент-40% Нефелиновый шлам-60%	131,80	154,59	-	

На основе полученных данных, приведенных в таблице 2 выбран состав с содержанием цемента – 30% и нефелинового шлама – 70% и из него формовались образцы-кубики. В качестве наполнителей использовались кварцевый песок, перлит и вермикулит. Прочность образцов изготовленных с песком через 3 суток воздушно-влажного твердения показали прочность при сжатии – 55,9 кгс/см².

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что композиция из вяжущего, полученного на основе предварительно нейтрализованного кислотой нефелинового шлама и цемента позволяет получать строительные изделия различного назначения с достаточно высокой прочностью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СЕРЕБРЯНЫХ РУДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Л.Г. Гольц

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

В последнее время значительно возрос интерес к рению. Металлический рений и его сплавы обладают уникальными физико-химическими свойствами, что обеспечивает их применение в важнейших областях современной техники. Высокая температура плавления (3180°C) и хорошие механические свойства при высоких температурах обеспечили его применение в производстве жаропрочных сплавов, а малая упругость паров при этих температурах и высокое удельное сопротивление дает возможность широкого применения его в электронной технике. Кроме того, рений используется в аналитической химии (Борисова Л.В. и др., 1974).

Рений является редким и рассеянным элементом, одним из наименее распространенных в земной коре. Самостоятельных минералов рения не найдено кроме тонкодисперсного джезказганита, открытого в 1961 г. Рений обнаружен во многих минералах других элементов, в породах и в метеоритах. Одной из проблем поиска и разведки полезных ископаемых является оценка содержания в рудах и рудных концентратах рения, который встречается одновременно в различных типах руд (Эммонс В., 1935).

Основными источниками получения рения являются молибденитовые, медные и серебряные концентраты, продукты их переработки, а также отходы от переработки этих концентратов. Вследствие низкого содержания рения в рудах и концентратах извлечение производится попутно в процессе переработки этих руд на основные элементы (молибден, медь, серебро).

Все технологические схемы переработки сырья связаны с переводом соединений рения в растворы и последующим извлечением рения из них. Для перевода в раствор используются водное и щелочное выщелачивание (с добавками окислителей), спекание с известью с последующим водным выщелачиванием, повторный окислительный обжиг пылей с возгонкой Re₂O₇ и с последующим водным выщелачиванием, кислотное, солевое или электрохимическое выщелачивание. Для выделения рения из растворов в настоящее время используются методы осаждения малорастворимых соединений (перрената калия и др.); методы цементации; методы ионного обмена и сорбционные методы; экстракционные методы; электролитическое осаждение.

Целью данной работы было изучить возможность определения рения методом инверсионной вольтамперометрии в рудах и рудных концентратах, содержащих большое количество серебра. Для этого необходимо было изучить влияние ионов серебра на вольтамперные характеристики анодного пика рения.

Таблица 1

*Результаты определения рения (VII) методом «введено-найденно» в растворах, содержащих 50.00 мг/кг серебра.
Фон 1 М HNO₃*

№ п/п	Введено, мг/кг	Найдено (без УФО), мг/кг	Найдено (с УФО), мг/кг
1	100.00	51.20	89.60
2	100.00	47.30	99.02
3	100.00	81.20	97.10
4	100.00	39.80	96.50
5	100.00	45.50	88.50
6	100.00	61.80	96.10
7	100.00	73.50	94.20
8	100.00	59.90	97.68
9	100.00	71.40	96.30
10	100.00	80.70	98.78

Проведенные эксперименты показали, что присутствие в анализируемых растворах ионов серебра приводит к увеличению анодного пика рения. При этом нарушается линейность калибровочных графиков, и определение рения методом добавок дает в этом случае заниженные результаты.

Определение рения в минерализованных рудах Кузнецкого Алатау при отделении серебра УФО

№ п/п	№ пробы	$C_{Re} \cdot 10^5, \%$	$C_{Re} \cdot 10^5, \%$ (после УФО)
1	2011/6	11.40	41.20
2	3016/1	5.60	10.00
3	3017/2	19.50	40.00
4	3020/7	4.90	9.40
5	4007/3	1.01	7.12
6	5031	0.87	3.41
7	5037	0.91	3.25
8	3019	7.12	10.42
9	3020/6	4.35	8.31
10	3025	0.98	3.19

Таким образом, для количественного определения рения в серебряных рудах и рудных концентратах необходимо из анализируемых растворов удалять серебро. Нами рассмотрена возможность восстановления ионов серебра (I) до металла путем облучения растворов ультрафиолетом (УФО) (табл. 1). Известно, что при таком облучении восстановление ионов рения (VII) до металла не происходит (Немондрук А.А. и др., 1992).

Из таблицы видно, что при облучении УФ в анализируемых растворах найденное содержание ионов рения (VII) близко к введенному.

Методика определения рения из серебряных руд и рудных концентратов была проверена на реальных пробах Кузнецкого Алатау. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Из таблицы видно, что при облучении УФ результат получается значительно выше. Правильность результатов определения проверяли методом “введено-найденно”.

Литература

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. - М.: Наука, 1974. – 151 с.
2. Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. - М-Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1935. – 487 с.
3. Немондрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. - М.: Химия, 1992. – 169с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА В СЕРЕБРЯНЫХ РУДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Э.В. Горчаков, З.С. Михайлова

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

Одной из проблем поиска и разведки полезных ископаемых является оценка содержания в рудах и рудных концентратах золота и палладия, которые встречаются одновременно в различных типах руд. Золото и палладий относятся к рассеянным элементам. Золото встречается в кварцевых золотоносных жилах как в самородном виде, так и в виде сульфидов или арсенопирита. Палладий встречается в сульфидных медно-никелевых рудах, являющихся ценным сырьем, а также в некоторых золотоносных песках. Чистый металлический палладий встречается в виде отдельных зерен в платиновых рудах и в виде сплава с золотом и с серебром или с обоими металлами в рудах богатых серебросодержащими минералами. Важнейшими минералами палладия являются: палладистая платина (Pd, Pt), станнопалладит (Pd₃Sn₂), плюмпобалладит (Pd₃Pb₂), арсенопалладит (Pd₃As), стабиопалладит (Pd₃Sb), бреггит (Pt, Pd, Ni)S.

Рудная минерализация пород представлена различными минералами серебра, насчитывающими более 10 видов, включая самородное серебро. Промышленное значение имеют около 20 минералов. Некоторые из них представлены ниже: самородное серебро - Ag, галогениды серебра (кераргирит, бромирцит, эмболит, иодирит), сульфиды (аргентит - Ag₂S, штротмейерит - AgCuS, маккинстрит - (Ag,Cu)₂S, ялпаит - Ag₂CuS₃), сульфоарсениды и сульфоселениды (пираргирит - Ag₃SbS₃, прустит - Ag₃AsS₃, сте-фанит - Ag₅SbS₄, полибазит - Ag₉SbS₆, псарцит - Ag₉AsS₆, тетраэдрит серебристый - 4(Cu₂Ag₂)S₃Sb₂S₃, теннантит серебристый - 4(Cu₂Ag₂)SAs₂S₃, а также теллуриды (петцит, сильванит, креннерит и калаверит) и сульфосоли, характерные для золото - серебряных месторождений (Клюева, 1995; Калинин, 2002; Эммонс, 1935; Химический..., 1983).

Кларковые содержания этих металлов в рудах находятся в пределах 10⁻⁶—10⁻⁷% масс. Для определения таких содержаний в рудах наиболее часто используют пробирное концентрирование с дальнейшим определением золота и палладия одним из высоко чувствительных инструментальных методов анализа.

Целью данной работы было изучить возможность определения золота и палладия методом инверсионной вольтамперометрии в арсенопиритных рудах с сульфидной минерализацией, содержащих большое количество серебра. Для этого необходимо было изучить влияние ионов серебра на вольтамперные характеристики анодного пика золота и палладия.

Результаты определения золота (3+) и палладия (2+) методом «введено-найденно» в растворах, содержащих десятикратный избыток серебра. Фон 0.1 М HCl

Проба	Введено Au ³⁺ , C·10 ⁴ г/л	Найдено Au ³⁺ , C·10 ⁴ г/л
-------	--	--

Au ³⁺ + Ag ⁺	0,1	0,095
Au ³⁺ + Ag ⁺	0,2	0,15
Au ³⁺ + Ag ⁺ После УФО	0,2	0,18
Проба	Введено Pd ²⁺ , C·10 ⁴ г/л	Найдено Pd ²⁺ , C·10 ⁴ г/л
Pd ²⁺ + Ag ⁺	0,2	0,18
Pd ²⁺ + Ag ⁺	0,4	0,33
Pd ²⁺ + Ag ⁺ После УФО	0,4	0,39

Проведенные эксперименты показали, что присутствие в анализируемых растворах ионов серебра приводит к увеличению анодного пика палладия и золота. При этом нарушается линейность калибровочных графиков и определение золота и палладия методом добавок дает в этом случае заниженные результаты (табл. 1 для солянокислого фона, табл. 2 для азотнокислого фона).

Нами рассмотрена возможность восстановления ионов серебра (+1) до металла путем облучения растворов УФ-излучением. Известно, что при таком облучении восстановление ионов золота (+3) и ионов палладия (+2) до металла не происходит (Немондрук и др., 1992).

Проведенные нами исследования солянокислых растворов методом инверсионной вольтамперметрии (ИВ) показало, что при ультрафиолетовом облучении (УФО) раствора, содержащего ионы серебра (+1) и ионы золота (+3) или ионы палладия (+2), происходило частичное восстановление ионов серебра в растворе, поэтому найденное содержание ионов золота (+2) и ионы палладия (+2) после ультрафиолетового облучения растворов близко к введенному. Ток анодного пика серебра при этом резко уменьшался.

Таблица 2

Результаты определения золота (3+) и палладия (2+) методом «введено-найденно» в растворах, содержащих десятикратный избыток серебра. Фон 0,1 М HNO₃

Проба	Введено Au ³⁺ , C·10 ⁴ г/л	Найдено Au ³⁺ , C·10 ⁴ г/л
Au ³⁺ + Ag ⁺	0,2	0,18
Au ³⁺ + Ag ⁺	0,2	0,16
Au ³⁺ + Ag ⁺ После УФО	0,2	0,19
Проба	Введено Pd ²⁺ , C·10 ⁴ г/л	Найдено Pd ²⁺ , C·10 ⁴ г/л
Pd ²⁺ + Ag ⁺	0,2	0,18
Pd ²⁺ + Ag ⁺	0,4	0,30
Pd ²⁺ + Ag ⁺ После УФО	0,4	0,36

При облучении азотнокислых растворов, содержащих ионы серебра (+1) и ионы палладия (+2), восстановление ионов серебра не наблюдалось.

При этом облучение растворов УФ приводило к увеличению аналитического сигнала как серебра, так и палладия. И результаты определения ионов палладия (+2) и ионов золота (+3) оказываются заниженными.

Таким образом, метод ИВ не позволяет определять ионы золота (+3) и ионы палладия (+2) в растворах, содержащих ионы серебра (+1). Для выделения ионов золота (+3) нами использована способность ди-этилового эфира экстрагировать ионы золота (+3) из солянокислых растворов. Отделение ионов палладия (+2) от матрицы пробы проводилось путем экстракции диметилглиоксиматного комплекса палладия (+2) хлороформом. При этом экстракция ионов золота и палладия позволяет устранить мешающее влияние не только ионов серебра (+1), но и ионов железа (+3), меди (+2) и др. Мышьяк, сера, селен и сурьма удаляются при обжиге пробы.

Таблица 3

Результаты определения Au и Pd в стандартных образцах медного и никелевого шламах, определенные разными методами

Проба / лаборатория	Содержание золота, г/т				
	ИВА, Томск	КЗЦМ	Норникель	ЦНИГРИ	ПЗЦМ
СО-1 Шлам медный, C _{Ag} =5,5 г/т	0,230 ± 0,015	0,233	0,244	0,200	0,232
СО-2 Шлам никелевый, C _{Ag} =0,2 г/т	0,034 ± 0,010	0,044	0,040	0,039	0,038
Проба / лаборатория	Содержание палладия, г/т				
	ИВА, Томск	КЗЦМ	Норникель	ЦНИГРИ	ПЗЦМ
СО-1 Шлам Медный, C _{Ag} =5,5 г/т	2,03 ± 0,04	2,03	2,04	1,46	2,00
СО-2 Шлам никелевый, C _{Ag} =0,2 г/т	1,51 ± 0,04	1,48	1,51	1,35	1,50

С целью устранения большого влияния серебра в анализируемых растворах проводилось осаждение большей части ионов серебра(+1) в виде AgCl на стадии пробоподготовки путем кипячения анализируемой породы с соляной кислотой. Так как экстракция ионов золота (+3) и ионов палладия (+2) проводится из солянокислых растворов, то эта операция не вносит дополнительной ошибки в определение золота и палладия методом ИВ (табл. 3).

Литература

1. Клюева Н.Д. Повышение эффективности процесса цианирования упорных серебросодержащих руд с использованием окислителей и комплексообразователей // Руды и металлы. – М., 1995. – №1. – С. 58-64.
2. Калинин А.И., Константинов М.М., Стружков С.Ф. Геологическое строение золото-серебряного месторождения ольча, Омолонский массив // Руды и металлы. – М., 2002. – № 4. – С. 41-46.
3. Немондрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. – М.: Химия, 1992. – 169с.
4. Химический энциклопедический словарь /Под ред. И.Л. Кнунянц. -М.:Советская энциклопедия, 1983. - 792 с.
5. Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. - М.: ОНТИ НКТП СССР, 1935. – 480 с.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ СИБИРСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Е.Ю. Егорова

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

В настоящее время в мировой промышленности получило широкое распространение использование в технологических процессах изделий из пористой проницаемой керамики. Существует множество работ, посвященных разработке такого вида керамики с использованием различных природных и искусственных материалов. Однако и сейчас остается актуальным получение пористой керамики, сочетающей в себе хорошую проницаемость и высокие прочностные характеристики.

Характер пористой структуры керамики определяется химико-минералогическим составом сырья, составом сырьевой шихты, способом формования, условиями термической обработки и др.

В нашей работе были исследованы светложгущее глинистое сырье Кайлинского, Компановского и Гурьевского месторождений и цеолиты Сухаптинского месторождения. Так же были исследованы глины из месторождения апатитов штата Флорида (США) для выявления пригодности использования такого вида сырья в процессе получения пористой керамики в связи с повышенным содержанием в нем апатитов.

Минеральный состав исследуемых образцов определялся рентгенофазовым и ИК-спектрографическим анализами. Данные, полученные при расшифровке дифрактограмм, и ИК-спектров свидетельствуют о полиминеральном составе исследуемого сырья. Преимущественно каолинитовый состав выявляется в кайлинских, гурьевских глинах и в компановском каолине. Для компановской глины и глины из месторождения апатитов установлено преимущественное содержание иллитовых глинистых минералов. Однако основная часть этих глин представлена гидроксапатитом.

Гранулометрический состав исследуемого сырья определялся пипеточным методом по ГОСТ 21216.2-81. Согласно полученным результатам, представленным в табл. 1, глины относятся к среднedisперсным а согласно диаграмме Охотина к пылеватым глинам.

Таблица 1

Гранулометрический состав исследуемых глин

Месторождение		Содержание, %, фракции размером, мм					
		1-0,25	0,25-0,06	0,06-0,08	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001
Кайлинское	белая	1,88	1,38	41,26	0,88	22,76	31,84
	серая	0,16	1,92	29,60	10,72	25,20	32,40
Компановское	каолин	8,49	12,66	33,33	6,32	19,20	20,00
	глина	1,04	10,74	36,58	2,44	17,80	31,40
Гурьевское	глина	0,77	2,35	35,52	18,92	26,24	16,20
Штат Флорида	глина	2,47	3,59	18,50	4,54	21,84	49,56

Согласно данным химического анализа, исследуемые глинистые породы отличаются значительными вариациями химического состава (табл.2). По содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии кайлинские и компановские глины относятся к группе полуокислого сырья. Компановский каолин и гурьевская глина к группе основного сырья (содержание Al_2O_3 в прокаленном состоянии 31,21 и 38,74% соответственно).

Низкое содержание красящих оксидов обнаружено в глине Гурьевского месторождения и Компановском каолине.

Высокое содержание оксида кальция в пробах глины месторождения апатитов вызвано большим содержанием гидрофосфата кальция, наличие которого установлено рентгенофазовым и ИК-спектрографическим анализами.

Исследования по оценке пластических свойств, определяющих связующую способность глин, показали высокую пластичность глин месторождения апатитов, число пластичности которых равно 51.

Для глин гурьевского и кампановского месторождений найденное число пластичности равно 21 и 26 соответственно, что указывает на умеренную пластичность этих глин. Все остальные глины нами были определены как малопластичные.

По сушильным свойствам кампановские глины и глины месторождения апатитов являются высоко чувствительными к сушке. Коэффициент чувствительности к сушке (КЧ) американской глины достигает 1,8. Такое сырье требует необходимости отощения. Высокую чувствительность к сушке показала так же кампановская глина 0,99. Остальное сырье нами было определено как умеренно пластичное, КЧ на уровне 0,7.

Исследования свойств глин после обжига показали, что глина Кампановского месторождения и глины из месторождения апатитов являются легкоплавким сырьем, а каолин Кампановского, глины Гурьевского и Кайлинского месторождений - тугоплавкие. Вспучивание образцов кампановской и апатитосодержащей глины наблюдалось уже при температуре 9000С. Легкоплавкость этих глин вызвана преимущественным содержанием гидрослюдистых минералов.

Образцы кайлинской, гурьевской глины и каолина Кампановского месторождения показали высокие прочностные свойства после обжига. Так, механическая прочность образцов этих глин после обжига при температуре 12000С достигает 80 МПа. После обжига при 13000С наблюдалось остекловывание образцов.

Минералогический состав цеолита Сухаптинского месторождения Красноярского края также как и глинистых пород оценивался с помощью рентгонофазового анализа. Полученные при расшифровке рентгенограмм данные свидетельствуют о полиминеральном составе цеолитовой породы, который представлен, гейландитом, клиноптилолитом и морденитом в различных соотношениях. В качестве примесей присутствуют кварц и небольшое количество глинистых минералов.

Таблица 2

Химический состав исследуемого сырья

Сырье		Кайлинское		Компановское		Гурьевское	Американское
		белая глина	серая глина	каолин	глина	глина	глина
содержание оксидов, % масс	SiO ₂	65,46	64,75	58,30	67,08	51,22	33,61
	Al ₂ O ₃	21,97	21,16	27,54	17,65	34,68	13,05
	Fe ₂ O ₃	2,31	1,40	0,40	3,17	1,24	3,39
	CaO	1,38	1,20	2,00	2,78	1,13	13,66
	MgO	0,44	0,56	0,41	0,50	1,25	3,25
	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	11,40
	Δm _{прк}	8,41	10,73	10,17	8,81	9,74	16,92
	сумма	99,97	99,80	98,41	99,99	99,26	95,28

Исследование цеолитовой породы при нагревании проводилось дериватографически и с помощью рентгенофазового анализа прокаленной цеолитовой породы при 950 и 1000°С.

Анализ поведения цеолитов при нагревании (по данным дериватографических исследований) позволил определить плавную непрерывную дегидратацию, причем основная цеолитовая вода (порядка 75% от общей потери массы) удаляется уже к 400°С. Полное удаление воды завершается к 780°С. На дифференциальной кривой наблюдается три эндозффекта: первый – в интервале температур 50–300°С, который обусловлен ударением адсорбированной воды; второй – в интервале температур 450–580°С, связанный с разложением глинистой составляющей; третий – в интервале температур 800–870°С, что объясняется разрушением кристаллической решетки породообразующих минералов.

Таким образом, специфика физико-химических и технологических свойств исследуемого пластичного сырья указывает на целесообразность его опробования в составах пористой керамики. Очевидно, что использование кайлинских, гурьевских глин и кампановского каолина значительно увеличит прочностные свойства керамики, обусловленных минералогическим составом глин. При использовании легкоплавких глин кампановского месторождения и глин месторождения апатитов штата Флорида следует учитывать наличие в этом сырье вспучивающихся компонентов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУХИХ БАРЬЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА–СЫРЦА КОМПАНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Е.Ю. Егорова, А.А. Решетова

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

Назначение барьерных материалов в конструкции катодных устройств алюминиевых электролизеров сводится к предотвращению проникновения агрессивных компонентов (расплавов и паров натрия и фтористых солей) в теплоизоляционную часть цоколя электролизера. В качестве барьерных материалов в современных электролизерах используются либо традиционные изделия в виде кирпичей и плит, либо неформованные материалы в виде сухих барьерных смесей и бетонов различного химико-минералогического состава, главным образом алюмосиликатного, причем оптимальной величиной SiO₂ считается 60-72%. Поэтому основным сырьем для получения барьерных материалов независимо от способа их получения (формованные или неформованные) являются природные алюмосиликатные породы – огнеупорные глины и каолины.

Уникальность Компановского месторождения каолинов, расположенного вблизи г. Зеленогорска Красноярского Края, заключается в том, что глинистые породы этого месторождения представлены каолинами высокого качества. В настоящее время это месторождение находится на начальном этапе разработки.

В данной работе проведена оценка возможности использования каолина данного месторождения для получения сухих барьерных смесей.

Таблица 1

Гранулометрический состав каолина – сырца

Содержание, %, частиц размером, мм					
1-0,25	0,25-0,06	0,06-0,08	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001
8,49	12,66	33,33	6,32	19,20	20,00

Результаты оценки гранулометрического состава пипеточным методом позволяют классифицировать исследуемый каолин как среднедисперсное глинистое сырье, а согласно диаграмме Охотина - как пылеватую глину (табл. 1). Причем содержание собственно глинистых частиц в каолине-сырце составляет не более 40 %, а содержание песчаной фракции - свыше 20 %.

Согласно химическому составу (табл. 2) по содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии каолин представляет собой основное сырье с весьма низким содержанием красящих оксидов (содержанием Fe_2O_3 менее 1,0 %).

Таблица 2

Химический состав каолина-сырца в воздушно-сухом состоянии

Содержание оксидов, % масс							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\Delta m_{прк}$	сумма	R_2O^*
58,30	27,54	0,40	2,00	0,41	10,17	98,82	1,12

*-содержание щелочей находили по разности (100 – сумма), %

Рентгенофазовый анализ исследуемого сырья позволил выявить мономинеральность (каолинитовый состав) глинистой составляющей. В качестве примеси присутствует кварц.

Таблица 3

Пластические, формовочные свойства и связность каолина-сырца

Влажность $W_{абс.}$, %			Формовочные свойства		Связность $\sigma_{сж.}$, МПа	Огнеупорность, °С (по расчету)
предел текучести	граница раскатывания	число пластичности	полное водосодержание ($W_{отн.}$) %	водо-затворяемость ($W_{абс.}$) %		
33,0	18,6	14,4	20,0	25,0	2,6	1750

Сопоставление результатов химического и рентгенофазового методов анализа позволяет путем несложных расчетов количественно оценить минералогический состав каолина сырца: каолинит – 75%, свободный кварц – 18%, кальцит - 3,6%, другие минералы – 3,6%.

Особенности гранулометрического и минералогического составов компановского каолина определяют его технологические свойства, обуславливая высокую пластичность, связность, малую чувствительность к сушке и высокую огнеупорность.

В результате исследований сушильных свойств установлено, что исследуемый каолин является малочувствительным к сушке глинистым сырьем с коэффициентом чувствительности к сушке по Носовой равным 0,58, и с воздушной усадкой на уровне 6%.

Исследования поведения каолина при нагревании показали, что процесс спекания каолина начинает развиваться с температуры 1100°С, а к 1300°С полностью завершается, при этом формируется высокопрочная керамическая структура с прочностью на сжатие более 70МПа.

Таким образом, предварительные исследования основных технологических свойств каолина-сырца Компановского месторождения свидетельствуют о принципиальной возможности использования его для получения сухих барьерных смесей.

УПЛОТНЕНИЕ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СТЕКОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

М.Г. Ессе, А.В. Прошкина

Научный руководитель доцент **О.В. Казьмина**

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В ряду технико-экономических показателей, определяющих эффективность стекольного производства, в последние годы наиболее актуальными становятся экологические, поскольку охрана атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод от загрязнений выбросами и сбросами промышленных предприятий имеет глобальное значение для будущего человечества. В современных условиях при наличии вредных выбросов в атмосферу применяется исчисление экологического ущерба окружающей природной среде, на основании которого с предприятий взимается плата за ее загрязнение. Решение экологических проблем на производстве стеклотары также является

актуальным, причем необходимо соблюдать не только требования по сокращению выбросов вредных веществ в атмосферу, сбросов загрязняющих веществ в водоемы, но и утилизировать отходы производства.

В данной работе рассмотрены некоторые направления защиты окружающей среды на производстве компании «САФ», выпускающей стеклянную тару разнообразного ассортимента из стекла марки БТ-1. Состав данного стекла и шихты приведен в таблице 1, из которой видно, что в производстве используются такие вещества как сульфат натрия, образующий в процессе варки оксид серы, оксид азота, который появляется при высокотемпературных процессах горения топлива, а также селен. Данные соединения относятся к 1 и 2 классу опасности.

Таблица 1

Химический состав шихты и стекла марки БТ-1

Состав стекла, масс. %								
SiO ₂	Na ₂ O + K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃		
71,5	14,6	7,6	3,0	2,9	0,1	0,3		
Состав шихты, кг на 100 кг стекломассы								
песок	сода	доломит	мел	полево й шпат	сульфат натрия	селитра натриевая	селен	кобальт
66,73	22,3	15,36	5,39	9,8	0,61	0,357	0,0202	0,00203

Основными загрязнителями атмосферного воздуха в стекольной промышленности являются линии обработки сырьевых материалов и приготовления шихты, а также стекловаренные печи. Существует комплекс мероприятий, позволяющих снизить выбросы загрязняющих веществ. Для составных цехов такими мерами является двух- и трехступенчатая очистка пылевых выбросов с использованием циклонов на первой ступени и тканевых фильтров – на второй; для стекловаренных печей – уплотнение шихты, увеличение доли вводимого в печь стеклобоя и замена сырья, образующего при разложении вещества 1 и 2 классов опасности.

Приготовление стекольной шихты является важной технологической операцией стекольного производства, от качества которой напрямую зависит качество получаемой стекломассы. На предприятиях стекольной промышленности в основном используют шихту в порошкообразном виде, которая, как известно, имеет ряд недостатков. В тоже время разработаны и внедрены на некоторых предприятиях технологии уплотнения стекольной шихты, преимущества которой проявляются в процессе транспортировки, хранения, загрузки и стекловарения в печи. В данной работе исследованы процессы уплотнения стекольных шихт для тарного стекла методами окатывания на тарельчатом грануляторе и прессования на валковом прессе.

Не менее важным источником загрязнения окружающей среды на стекольном производстве является стекловаренная печь, от параметров работы которой напрямую зависит объем загрязняющих выбросов в атмосферу. В таблице 2 приведена характеристика печи, действующей на стекольном заводе фирмы «САФ», по данным которой рассчитано количество вредных выбросов. По результатам расчета установлено превышение предельно допустимых концентраций выбросов вредных веществ из печи и сделан подбор очистных сооружений.

Таблица 2

Характеристика ванной печи непрерывного действия

Параметры режима работы печи	Численное значение	Единица измерения
Производительность	140	т/сут
Площадь варочной части	82,8	м ²
Удельный съем стекломассы с отапливаемой части	313	кг/м ² в сутки
Расход топлива	0,23	м ³ /с
Теплотворная способность топлива	33484	кДж/ м ³
КПД печи	36	%

Таким образом, применяя такой эффективный способ подготовки стекольной шихты, как уплотнение и используя очистные сооружения для дымовых газов печи, можно снизить негативное воздействие стекольного производства на окружающую среду.

ПОЛУЧЕНИЕ КОРДИЕРИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТАЛЬКА ОНОТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛИЗАТОРА

А.А. Жалнина

Научный руководитель доцент М.Б. Седелникова
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

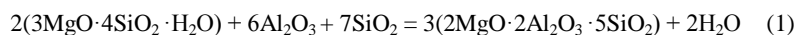
Керамические пигменты с кордиеритовой структурой получают методом твердофазового синтеза из смеси чистых оксидов при оптимальной температуре 1320°C (Пырклов В.П. и др., 1981). Исследования твердофазового синтеза кордиерита показали, что для подготовки шихтовых смесей могут быть использованы разные исходные вещества, содержание оксидов в которых обеспечивает стехиометрический состав кордиерита. Чаще всего для получения

кордиерита в промышленных условиях используют смеси талька, высококачественных огнеупорных глин и технического глинозема. При обжиге указанных смесей начало образования кордиерита лежит в области температур 1000 – 1270°C. Активно идет образование кордиерита при температурах 1200-1440°C. При повышении температуры до 1400-1450°C кордиерит плавится с разложением. Скорость твердофазной реакции регулируют введением добавок (Аввакумов Е.Г. и др., 1999). Некоторые исследователи использовали в качестве минерализаторов легкоплавкие и летучие фториды, хлориды, оксиды в количестве 5-10%, введение которых способствовало снижению температуры синтеза до 800-1000°C. Наиболее сильное флюсующее воздействие оказывали соединения PbF_2 , CoF_2 , $NaCO_3$, LiF , B_2O_3 и др.

Целью данной работы является получение кордиеритовых керамических пигментов на основе талька с использованием в качестве минерализаторов борной кислоты и топазового концентрата.

В качестве основного сырья в представленной работе использовали обогащенный тальк Онотского месторождения с содержанием минерала 98%.

Для получения стехиометрического состава кордиерита тальк подшихтовывали оксидами алюминия и кремния (по реакции 1).



Кроме того, в состав шихты вводили оксиды – хромофоры (CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3) в виде водорастворимых солей в количестве 2.1 – 16.7 мас.%. Минерализаторы вводили в количестве 3 мас.%. Полученные смеси обжигали при температуре 1100-1200°C, спёк размальзовали до остатка на сите № 0063 не более 0.2%.

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

Рентгенофазовый анализ показал, что основой кристаллической структуры пигментов является кордиерит ($d = 0.404, 0.315, 0.202$ нм), в небольшом количестве присутствуют корунд ($d = 0.254, 0.208, 0.159$ нм) и форстерит ($d = 0.347, 0.249, 0.174$ нм). Повышение концентрации хромофоров неблагоприятно сказывается на формировании кристаллической структуры кордиерита, кроме того, в железосодержащих пигментах с концентрацией Fe_2O_3 16.7 мас.% идентифицируются дифракционные пики, характерные для данного оксида ($d = 0.368, 0.269, 0.251$ нм).

Проведённые исследования показали, что использование минерализаторов дает возможность снизить температуру синтеза кордиеритовых керамических пигментов на основе талька.

Получены пигменты разнообразной окраски, устойчивые к действию высоких температур и флюсов. Разработанные составы пигментов можно рекомендовать для получения керамических красок, окрашивания стёкол, керамических масс и глазури.

Литература

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРЕЛЫХ ПОРОД УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГАЗОБЕТОНА.

Т.А. Крылова

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

В связи с быстрыми темпами развития строительства социального жилья перед многими отраслями народного хозяйства встала проблема создания новых теплоизоляционных материалов, основными требованиями которых являются не только низкая плотность и высокая прочность материалов, но и простота технологии изготовления и небольшая стоимость изделий.

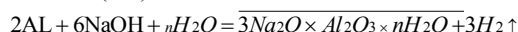
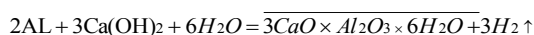
Наиболее эффективными теплоизоляционными материалами, отвечающими этим требованиям, являются ячеистые бетоны, которые, как известно, подразделяются на две группы: первая – ячеистые газобетоны, вторая – ячеистые пенобетоны, обладающие низким коэффициентом теплопроводности и изготавливаются из дешёвого исходного сырья.

Изделия из газобетона наилучшим образом адаптированы к сложным климатическим и экономическим условиям и имеют ряд достоинств, таких как: невысокая плотность, низкая теплопроводность, пониженное водопоглощение, стойкость при пожаре, высокие санитарно-гигиенические свойства стеновых ограждений.

Газобетон относится к высокопористым материалам, поэтому большое внимание уделяется стадии формирования, так как на этой стадии формируется пористая структура газобетонных изделий.

Тщательное перемешивание массы имеет очень большое значение, так при недостаточном смешивании газобетон может иметь неодинаковую по величине и неравномерно распределённую пористость, что существенно снижает его прочность и ухудшает теплоизоляционные свойства.

К числу важных вопросов технологии газобетона относится получение вспученных и устойчивых смесей с определённой пористостью в зависимости от заданной плотности изделий. Поризация газобетонной смеси протекает при введении в нее алюминиевой пудры. При смешивании смеси с алюминиевой пудрой, в результате взаимодействия алюминия с гидроксидом кальция или едким натром выделяется водород, который вспучивает раствор, и он постепенно увеличивается в объёме с уменьшением своей плотности:



При расчёте газобетонной смеси необходимо использовать объёмные фазовые характеристики материалов. Отличительной особенностью газобетонной смеси является непрерывное изменение объёмного фазового состава в процессе поризации и переходе смеси из начального в конечное состояние. Проектирование состава газобетонной смеси с использованием массовых количеств является достаточно сложной задачей и поэтому в качестве основного метода расчета состава смеси используется метод абсолютных объёмов (частный случай закона постоянства фазового состава дисперсной системы). Метод абсолютных объёмов позволяет определить начальный состав смеси и его можно использовать для контроля процесса поризации смеси.

Основным сырьевым материалом при производстве газобетона является цемент. Однако газобетонные изделия изготовленные на одном цементе являются относительно дорогостоящими. Поэтому при производстве газобетона целесообразно использовать тонкодисперсные заполнители в сочетании с цементом. К числу таких тонкодисперсных заполнителей относится горелые породы г. Анжеро – Судженска.

Горелые породы обладают высокой гидравлической активностью, благодаря этому свойству они связывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образуют не растворимые гидросиликаты кальция, которые участвуют в формировании межпоровых перегородках и всего массива изделия.

Целью настоящей работы является получение предварительно дегазированных смесей с различным отношением горелой породы (ГП) и портландцемента (ПЦ). Получены образцы предварительно дегазированных смесей с плотностью 500 кг/м^3 с соотношением ГП:ПЦ=30:70; 40:60; 50:50. Для этого горелые породы предварительно измельчались на щековой дробилке до размера кусков 1,5 – 3 см, затем в шаровой мельнице до заданной удельной поверхности. В качестве вяжущего использовали портландцемент М 500 Д 0 Топкинского цементного завода.

Для приготовления газобетонной смеси брали расчетное количество портландцемента, к нему добавляли определенное количество в зависимости от соотношения ГП:ПЦ тонкодисперсного заполнителя и воды. После тщательного перемешивания к смеси добавляли предварительно подготовленную алюминиевую пудру. В результате взаимодействия алюминиевой пудры с гидроксидом кальция или едким натрием выделяется водород. Для того чтобы проследить прочность монолитных образцов необходимо из смеси удалить газовую фазу. Для этого смесь в емкостях помещают в вакуум-эксикатор и вакуумируют до прекращения выделения пузырьков газа из смеси. Затем формовали образцы с размером $3 \times 3 \times 3$ см и помещали в ванну с гидравлическим затвором. Образцы предварительно дегазированных смесей испытывают на прочность после твердения в течение 3, 7, 14, и 28 суток.

Результат влияния горелых пород на прочность предварительно дегазированных смесей приведён в таблице.

Таблица

Прочность монолитных образцов

Состав	Прочность при сжатии, МПа через			
	3 суток	7 суток	14 суток	28 суток
100%ПЦ	9,0	9,7	11,6	12,9
ГП:ПЦ=30:70	4,3	5,2	8,6	10,7
ГП:ПЦ=40:60	1,6	4,6	5,6	9,7
ГП:ПЦ=50:50	0,9	3,8	4,8	8,6

В настоящее время планируется получение газобетона с плотностью 500 кг/м^3 с таким же соотношением ГП:ПЦ = 30:70; 40:60; 50:50, а так же изучение влияния горелых пород на прочность газобетона после твердения в течение 3, 7, 14 и 28 суток.

На основе полученных результатов видно, что при введении горелых пород до 40% в газобетонную смесь наблюдается нарастание прочности после твердения близких по значению прочности образцов на чистом цементе. Также утилизация горелых пород позволит решить экологическую проблему, например, месторождения горелых пород Кузбасса.

ПЕНОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ИНЗЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.А. Кутугин

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

В связи с особенностью географического положения и суровыми климатическими условиями Россия вынуждена расходовать огромные энергетические ресурсы на отопление зданий и сооружение различного назначения. В условиях растущих цен на энергоносители становится все актуальнее применение теплоизоляционных материалов, так как это наиболее эффективный путь снижения расхода энергоресурсов и экономного их использования. Для проведения теплоизоляционных работ предпочтительны материалы с жесткой ячеистой структурой и заданной геометрической формой и размерами. К таким материалам относятся пеностекло, пеносиликаты, пенобетоны, газобетоны и т.д.

Данная работа посвящена пеносиликатным материалам на основе диатомита Инзенского месторождения.

Пеносиликатные материалы или материалы на основе вспученного жидкого стекла являются продуктом термического или химического вспучивания гидратированного растворимого стекла. Применяя различные технологии, получают зерновые и композиционные материалы с объемно или контактно омоноличенной структурой, гранулы, сотопласты.

К достоинствам этих материалов следует отнести простоту и малую энергоёмкость технологии, высокие теплоизоляционные свойства [λ , силипора - $0,028...0,035 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$], а стеклопора и изделия на его основе не превышает $0,065 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$], низкую среднюю плотность (от $10...60 \text{ кг/м}^3$ для зернистых материалов до 200 кг/м^3 для композиционных изделий), негорючесть.

К недостаткам, сдерживающим развитие производства материалов на основе вспученного жидкого стекла, относятся ограниченная водостойкость и дефицитность гидратированных натриевых силикатов и их сравнительно высокая стоимость.

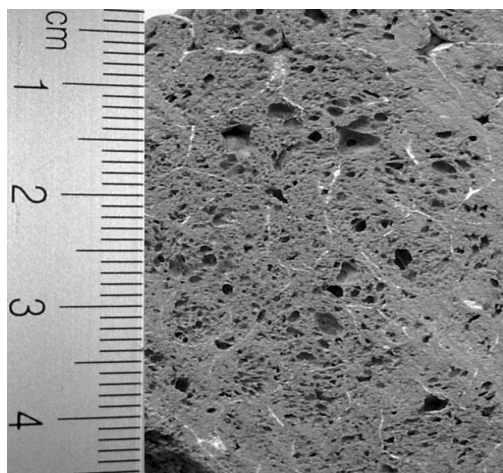


Рис. Пористая микроструктура полученных материалов

Сырьем для производства таких материалов служат: натриевое жидкое стекло, тонкомолотые минеральные наполнители и специальные добавки. Тонкомолотые минеральные наполнители, в качестве которых можно с успехом использовать мел, известняк, песок, тальк, маршаллит, оксид алюминия, каолин, асбестовую пыль, трепел, перлит, зола ТЭС и многие отходы химического производства, предназначены для регулирования реологических характеристик смеси (ее отошения) и повышения прочности готовых гранул.

Специальные добавки предназначены для направленного регулирования эксплуатационных свойств материала. В зависимости от эффекта, получаемого от их введения, эти добавки можно разделить на упрочняющие, гидрофобизирующие, повышающие водостойкость и вспучиваемость материала.

Цель настоящего исследования заключалась в получении пеносиликатных теплоизоляционных и конструктивно-теплоизоляционных изделий с повышенной водостойкостью и высокими эксплуатационными характеристиками на основе диатомита Инзенского

месторождения.

По результатам исследовательских работ, проведенных по заказу ООО «Диатомит-Инвест», можно сделать вывод, что получение кондиционного жидкого стекла из диатомита гидротермальным методом экономически не целесообразно по причине малого (до 20 %) выхода готового продукта и высоких энергетических затрат.

Взаимодействие активного кремнеземистого компонента диатомита с раствором щелочи происходит при температурах до 95 °С. В результате производственного процесса кроме силиката натрия образуются щелочесодержащие отходы, утилизация которых требует дополнительных затрат. В связи с чем предложено всю массу, образующуюся при варке жидкого стекла из диатомита, состоящую из натриевого жидкого стекла и непрореагировавших компонентов диатомита (кремнезем, глинистые) использовать для получения пеносиликатных материалов. Это направление было принято как основное в наших исследованиях.

Технология получения материала состоит из следующих этапов:

Обработка диатомита в концентрированном растворе щелочи (30%-ная концентрация NaOH), при температуре до 95 °С в течение 2 – 3 часов. В результате получается вязкая жидкость с плотностью порядка 1,45-1,55 г/см³, состоящая из натриевого жидкого стекла и не растворившихся до конца кремнезема и глинистых компонентов в коллоидном состоянии.

Подготовка жидкостекольных композиций. На этом этапе в исходную смесь вводятся различные добавки и компоненты, регулирующие прочность, плотность и эксплуатационные характеристики.

Жидкая грануляция подготовленной композиции в растворе хлористого кальция. Капли, продавленные через фильеру, попадают в ванну с раствором хлористого кальция (плотностью 1,35 – 1,4 г/см³), где выдерживаются в течение определенного времени (до 40 мин). На поверхности гранулы происходит реакция с образованием тонкой корочки из кремнегеля. В итоге получаются гранулы размером 2 – 4 мм, содержащие внутри исходную жидкостекольную композицию.

Сушка гранул до влажности около 30% необходима для формирования оптимальной пористой структуры. Ввиду того, что образование структуры данного материала происходит при удалении из него влаги, то начальная влажность оказывает значительное влияние на качество готового изделия.

Термическое вспучивание в закрытом объеме при температурах до 500 °С. При термическом нагреве происходит удаление воды, что приводит к образованию жесткой пористой структуры (рис.).

Варьируя технологическими параметрами и составом исходной композиции, можно получать изделия объемно омоноличенные с плотной, тонкой и прочной корочкой. Для полученных образцов характерно высокое водопоглощение, но растворения в воде не происходит. Характеристики образцов представлены в таблице.

Выполненные исследования показывают принципиальную возможность получения теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных пеносиликатных материалов, не растворимых в воде, на основе диатомита. Себестоимость используемых материалов для получения таких изделий ниже, чем у аналогов, где применяют чистое жидкое стекло и добавки микронаполнителей.

Таблица

Характеристики полученных материалов

Объемная плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа (кгс/см ²)	Водостойкость
350	1 (10)	Не растворим
260	0,8 (8)	Не растворим
150	0,2 (2)	Не растворим

Кроме того, количество вводимой добавки в чистое жидкое стекло ограничивается 20 %, а в жидкостекольной композиции, полученной при варке из диатомита, введенные компоненты достигают 50% и более, что положительно сказывается на прочности и себестоимости готового теплоизоляционного материала.

На основе этих результатов, считаем целесообразным, продолжать исследования в области получения пеносиликатных материалов на основе диатомита.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНЕЗИТОВ САВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Н.В. Легостаева

Научный руководитель доцент Е.В. Баяндина

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

В современных условиях важным направлением развития производства является создание новых технологий, которые отвечали бы требованиям высокой эффективности и сохранения экологического равновесия.

В Иркутской области находится Савинское месторождение кристаллических магнезитов. Полезные запасы составляют более 200 млн. т. Магнезиты слагают скалистую гряду, возвышающуюся на 200-350 м над р. Савина. Руды месторождения представляют собой почти мономинеральную породу, состоящую из магнезита (86,72-95,30 %) и примесей (пирит 1,16-1,34 %, кальцит 1,50-4,49 %, клинохлор 1,31-1,52 %, тальк и хлорит 0,69-5,93 %), в незначительных количествах присутствуют оксид марганца и оксид титана. Химический состав савинских магнезитов представлен в таблице 1.

Промышленная разработка Савинского месторождения находится в начальной стадии, поэтому для обжига используется сырьё, доступное на текущий момент. Когда подготовительные работы на карьере будут завершены, можно будет перейти к селективной добыче сырья (по сортам).

Наибольший промышленный интерес представляют руды крупнокристаллические «звездчатые», соответствующие III-IV сортам, и «шестоватые», отличающиеся химической чистотой (соответствуют I-II сортам) (Щербаков 1977, 1979).

Таблица 1

Химический состав савинских магнезитов

Сорт магнезита	Химический состав, %							
	$\Delta m_{\text{прк}}$	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	Сумма
I	50,30	46,60	0,90	0,60	0,80	0,85	0,23	100,28
II+III	50,26	46,88	1,60	0,59	0,80	0,85	0,29	101,27
IV	47,98	43,80	4,30	0,67	0,90	2,53	0,19	100,37

В 1994 году на Восточно-Сибирском огнеупорном заводе (ВСОЗ) была проведена первая кампания по обжигу савинского магнезита во вращающихся печах. В 1999 году на Савинском месторождении было добыто 70 тыс. т магнезита с целью получения периклазового порошка. Порошок был изготовлен для ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», Внуковского завода огнеупорных изделий и других предприятий огнеупорной и металлургической промышленности. В период с 1999 по 2001 гг. было выпущено еще несколько опытных партий периклазового клинкера, в том числе и из магнезитов III-IV сорта.

Обжиг магнезита проводится во вращающихся печах при температуре 1860-1880 °С. В результате обжига получается так называемый «намертво» обожжённый магнезит.

Савинский магнезит не спекается после обжига даже при 1700 °С, несмотря на его плотную структуру в естественном состоянии (пористость обожженных образцов колеблется в пределах 20-32 %). Высокая температура спекания савинского магнезита по предварительным данным объясняется связыванием кремнезема в процессе обжига в высокоогнеупорный материал- форстерит (температура плавления 1900 °С).

Монтichelлит (температура плавления 1490 °С) встречается в виде мелких единичных зёрен. В саткинском магнезите (месторождение магнезитов промышленного назначения на Урале) кремнезём связан в монтichelлит и мервинит и лишь частично в форстерит. Примеси при обжиге в сыром магнезите обуславливают возникновение крупных образований (10-35 мм и более), называемых сварями. По химическому составу свары соответствуют ГОСТ 10360-85, но нуждаются в дополнительном измельчении.

Оптимальный размер частиц магнезита, подаваемых на обжиг - 5-40 мм. При дроблении сырого магнезита образуется и мелкая фракция. Допустимо добавление фракции 0-5 мм в количестве не более 30%, но при обжиге во вращающейся печи частицы менее 5 мм почти полностью превращаются в каустический магнезит и выносятся в дымовой тракт. Для получения товарного периклаза из мелкой фракции необходимо предварительное брикетирование.

На ВСОЗе планируется постройка камерной печи для обжига магнезита на каустический магнезит, в этом случае фракцию 0-5 мм можно обжигать без предварительной подготовки.

Во вращающихся печах при обжиге магнезита сильно пылеобразование, оно происходит по всей длине печи и холодильника. Основное количество пыли образуется в интервале температур 500-1200 °С, так как кристаллический магнезит полностью теряет прочность в зоне декарбонизации и, кроме того, мелкие зёрна самодиспергируются при температуре около 100 °С (в зоне подогрева). Разрушение связей между кристаллами и разупрочнение породы происходит тем больше, чем крупнее кристаллы магнезита. Пылеунос с вращающейся печи длиной 75 м и производительностью 24 т/час сырого магнезита составляет в среднем около 110 т/сут.

Для очистки от пыли выбрасываемых в атмосферу печных газов применяют многоступенчатую систему. Газы из вращающейся печи по дымовому тракту поступают на котлы-утилизаторы, представляющие собой теплообменники трубчатого типа, затем через распределяющий коллектор газы идут на первую ступень очистки – групповые циклоны, состоящие из четырёх циклонов, объединённых попарно в два рукава, в них улавливаются более крупные частицы. Вторая ступень очистки – мокрые электрофильтры. В результате пылеочистки собираются огромные количества магнезитовой каустической пыли. Пыль из-под электрофильтров соответствует показателям ГОСТа 1216-87. Порошки магнезитовые каустические. Технические условия (Азаров и др., 2001).

Каустический магнезит является сырьем для производства магнезиальных вяжущих, фибролита, ксилолита, наливных полов, теплоизоляционных материалов, террацевых полов, плит и плиток для полов и облицовки стен, ступеней, подоконных досок, штукатурных растворов, искусственного мрамора, оснований под полы, искусственных жерновов, точильных и литографических камней, а также производства строительных деталей и ряда других изделий. Каустический магнезит дает высококачественные растворы и бетоны не только с минеральными, но и органическими заполнителями (опилками, стружками и т.д.), придавая последним высокую стойкость против гниения.

На кафедре химической технологии неорганических веществ и материалов были проведены исследования по использованию каустической пыли из савинского магнезита в качестве магнезиального вяжущего.

Рентгенографические исследования пылеуноса показали, что главная составляющая - магнезит и периклаз, встречаются силикаты и углистое вещество. Соотношение компонентов зависит от вида и качества обжигаемого материала, типа и размера пылеулавливающих устройств.

В отличие от других вяжущих, магнезиальные вяжущие затворяются не водой, а растворами хлористых и сернокислых солей ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Кроме хлористого и сернокислого магнезия для затворения могут быть использованы растворы хлористого и сернокислого железа, хлористого цинка, отходящей рапы (отходы при извлечении брома из морских лиманов), искусственного карналлита, соляной или серной кислоты. Такие затворители достаточно дороги, но недалеко от г. Иркутска имеется Марковское нефтеносное месторождение, где сопутствующие рассолы содержат большое количество бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Было установлено, что пылеунос можно использовать в качестве вяжущего, найдены оптимальные концентрации затворителей, определены прочность на сжатие через 7 и 28 суток и неравномерность изменения объема.

В изделиях, изготовленных из магнезиальных вяжущих, удачно сочетаются высокая прочность, износостойкость, негорючесть, технологичность производства работ, низкая пористость получаемой поверхности, термостойкость.

Из савинских магнезитов возможно изготовление всех типов изделий, содержащих спеченный магнезит. Магнезиальные огнеупоры, периклаз электроплавленный кусковой, периклазовые порошки различного назначения, мертели используются в цветной и черной металлургии для кладки печей, для изготовления деталей разливки сталей и др.

Возможно использование магнезита для производства магнезиальной керамики (форстеритовой, кордиеритовой и стеатитовой). Каустический магнезит является высококачественным воздушным вяжущим.

Литература

1. Азаров Г.М., Майорова Е.В., Ощепкова Н.В., Климов Н.Н. Проблемы технологии магнезиальных огнеупоров из природного сырья Савинского месторождения // Проблемные вопросы Восточно-Сибирского региона: Сб. научн. тр. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ., 2001.
2. Щербаков А.Ф. Закономерности пространственного размещения магнезитовых руд и изменчивость основных геолого-промышленных параметров Савинского месторождения: Автореферат дисс. на соискание уч. степени канд. геолого-минералогических наук. – Иркутск, 1977.
3. Щербаков А.Ф. Основные сведения о Савинском месторождении // Материалы на соискание государственной премии за разведку и изучение Савинского месторождения магнезита – М., 1979.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ПОРИЗАЦИИ ЖИДКОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ АНТОНОВСКИХ КВАРЦИТОВ

С.Н. Майков

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

В настоящее время существует большое многообразие теплоизоляционных материалов, обладающих разными свойствами, получаемых из разных видов сырья по принципиально различающимся технологическим схемам производства и имеющих далеко не одинаковые области применения в народном хозяйстве. Но, несмотря на разнообразие применяемого сырья, и способов его переработки, в производстве всех теплоизоляционных материалов имеется одна общая и при том главная задача – получение материалов высокопористого строения.

Теплоизоляционные материалы и изделия благодаря высокой пористости и низкой объемной массе имеют малый коэффициент теплопроводности, а, следовательно, могут применяться для значительного сокращения потерь тепла в помещении (жилые дома, промышленные и сельскохозяйственные здания, объекты культурного назначения) или производственные агрегаты (котлы, промышленные печи, тепловые турбины, трубопроводы и т. п.). Теплоизоляционные и акустические материалы и изделия (СНиП I-B. 26-62) должны иметь в сухом состоянии объемную массу не более 700 кг/м^3 , не выделять вещества, снижающие прочность соприкасающихся элементов конструкции и качество отделки помещений, вредные для здоровья и вызывающие порчу пищевых продуктов. Материалы и изделия с объемной массой $500-700 \text{ кг/м}^3$ могут применяться только в качестве конструктивно-теплоизоляционных, используя их теплоизоляционные свойства и несущую способность одновременно.

Все теплоизоляционные материалы должны обладать свойствами, удовлетворяющими современным требованиям строительства:

- малый коэффициент теплопроводности ($0,04-0,1 \text{ Вт/м}^\circ\text{град}$);
- малый объемный вес ($100-700 \text{ кг/м}^3$);
- достаточная прочность при сжатии (не менее 5 кг/см^2);
- удовлетворительная водостойкость;
- простота изготовления;
- малая стоимость.

В зависимости от вида исходного сырья теплоизоляционные материалы делятся на неорганические (минеральная и стеклянная вата и изделия из них, пеностекло, изделия из вспученного перлита и вермикулита,

газобетона и пенобетона, керамические теплоизоляционные изделия и др.) и органические (различные пенопласты теплоизоляционные пластмассы, фибролитовые изделия на разных вяжущих веществах и др.).

Главным достоинством органических теплоизоляционных материалов является малый объемный вес, высокая пористость, малая плотность и низкий коэффициент теплопроводности. Наряду с этим существенный недостаток – это горючесть материала с выделением ядовитых веществ.

В связи с этим остро стоит проблема создания легких теплоизоляционных материалов на неорганической основе. Эта проблема имеет свои пути решения.

Известно, что на основе жидкого стекла можно получить легкую неорганическую пену с плотностью 50-100 кг/м³. Но процесс вспенивания жидкого стекла, который происходит за счет выделения химически связанной воды при разложении силиката натрия, является неустойчивым и полученная при этом пена имеет различные размеры пор (от 1 до 15 мм). Естественно, что при такой структуре пор теплоизоляционный материал будет обладать небольшой прочностью и повышенным значением коэффициента теплопроводности.

Для получения качественного материала необходимо осуществить процесс поризации таким образом, чтобы получить изделия с равномерной пористой структурой. Этого можно добиться, используя различные технологические приемы:

- например, введением небольших количеств инертных тонкодисперсных добавок;
- значительным снижением исходной влажности жидкого стекла и повышением в нем концентрации твердой фазы;
- использованием различных химических добавок, воздействующих на свойства жидкостекольных смесей при их поризации.

Применяя разные технологические способы и приемы, можно регулировать пористость теплоизоляционных материалов и тем самым придавать им нужные качества.

Целью настоящей работы является исследование влияния солей щелочных металлов на процесс поризации жидкостекольных смесей. В качестве исходных материалов использовалась смесь жидкого стекла и небольшого количества (1-2%) солей щелочных металлов.

Жидкое стекло с модулем 3 и плотностью 1,45 г/см³ получали методом прямого гидротермального растворения тонкоизмельченных (фракция 0,315 мм) Антоновских кварцитов в гидроксиде натрия. Растворение проводилось в лабораторном автоклаве при давлении 8 атм и температуре 175⁰С в течение 2 часов. По сравнению с другими кварцевыми породами Антоновские кварциты более интенсивно растворяются в щелочи за счет повышенного содержания цементирующего вещества, представленного водными разновидностями кремнезема (опала и халцедона)

Для того чтобы снизить начальную влажность (~50%) жидкого стекла производилась его грануляция капельным методом в насыщенном растворе хлорида кальция, в результате чего получалась жидкостекольный бисер(гранулы). Далее гранулы высушивались при комнатной температуре в течение суток до остаточной влажности 35-38%. Высушенный бисер помещался в форму, представляющей собой металлический цилиндр с измерительной шкалой и помещался в печь. Нагрев печи производился со скоростью примерно 10⁰С в минуту до температуры 450⁰С. С нагревом печи нагревалась и форма с материалом, отчего он вспучивался с определенной скоростью. Данные по этому эксперименту приведены в таблице.

Из таблицы видно, что добавки солей калия способствуют более высокой степени поризации, в отличие от солей натрия. Кроме того, добавки всех солей оказывают положительное влияние на формирование пористой структуры образцов.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что добавки различных солей щелочных металлов способствуют более интенсивному протеканию процесса поризации жидкостекольного бисера за счет удержания гидратной воды до более высоких температур, а кварциты Антоновского месторождения являются прекрасным сырьем для получения жидкого стекла методом прямого их растворения в щелоках.

Таблица

Влияние добавок солей на процесс поризации жидкостекольного бисера

Время поризации мин.	Относительное увеличение объема, $\Delta V/V_0$, %						
	Без добавок	K ₂ CO ₃ 2%	KNO ₃ 2%	K ₂ SO ₄ 2%	Na ₂ CO ₃ 2%	NaNO ₃ 2%	Na ₂ SO ₄ 2%
20				0,8			
22		0,3	0,3	1,5	0,3		
24	0,6	0,8	0,6	2,2	0,9	0,4	0,3
26	1,2	1,5	1,2	2,7	1,5	0,8	0,5
28	1,5	2,0	1,8	3,3	1,8	1,4	0,8
30	1,8	2,5	2,4	4,2	2,3	2,2	1,2
32	2,4	3,8	3,6	5,0	3,2	2,6	2,0
34	3,0	5,6	5,6	6,3	4,2	3,2	3,0
36	4,0	7,5	6,8	7,4	5,4	4,0	3,7
38	4,8	10,0	8,4	8,8	6,5	5,0	4,5
40	6,4	12,1	10,4	9,5	7,4	5,8	5,8
42	7,8	12,8	12,8	10,1	8,2	6,8	7,0
44	9,5	13,7	15,0	10,7	8,6	8,1	8,5
46	10,4	14,0	16,5	11,6	9,2	9,1	9,5
48	11,0	14,2	18,3	13,4	9,7	10,0	10,6
50	13,0	14,3	19,4	15,2	10,1	10,9	11,5
52	13,0	14,2	20,2		10,8	11,5	12,0
54					11,5	11,8	
56					11,8	12,0	

ПРОИЗВОДСТВО НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ГУРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С.А. Тагильцева, А.Н. Рыжакина

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

*ЗАО НПК «Полимер-компунд», г. Томск, Россия
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Развитие промышленности требует создания новых полимерных материалов с заданным сочетанием свойств, в первую очередь, с повышенной прочностью, жесткостью и теплопроводностью, тепло- и термостойкостью, а также с пониженным тепловым расширением и низкой стоимостью. Требуемые сочетания свойств наиболее легко достигаются созданием наполненных полимерных композиционных материалов, компоненты которых при совместной работе способны оказывать синергетический эффект.

Выбор наполнителей определяется, в первую очередь, размерами частиц и полидисперсностью, а также формой и характером их упаковки. Большинство традиционно используемых дисперсных наполнителей представляют собой минералы, добываемые из скальных пород и руд и соответствующей обработкой превращаемые в порошки.

Карбонат кальция (CaCO_3) находит широкое применение в качестве наполнителя полимерных материалов, благодаря ряду ценных свойств, из которых необходимо отметить следующие:

- низкая стоимость;
- нетоксичность, безвредность, отсутствие запаха;
- белый цвет и низкий показатель преломления, позволяющие легко регулировать окраску полимерных материалов;
- отсутствие кристаллизационной воды;
- большие запасы природного сырья;
- широкий интервал размеров частиц (среди всех известных дисперсных наполнителей);
- простота регулирования распределения частиц по размерам, что позволяет получить оптимальную упаковку частиц в различных полимерных системах;
- возможность нанесения покрытий на поверхность частиц наполнителя для улучшения реологических свойств расплавов полимерных композиций, причем покрытия легко наносятся на сухой порошок при использовании высокопроизводительных смесителей;
- способность уменьшать усадку при формовании и отверждении;
- стабильность свойств в широком интервале температур (разлагается при температурах 800-900 °С).

С другой стороны, полярность и высокая реакционная способность карбоната кальция обуславливают ряд недостатков при использовании его в качестве наполнителя полимерных композиционных материалов:

- охрупчивание полиэтилена при наполнении (для уменьшения хрупкости полиэтиленовых композиций используют эластичные сополимеры этилена; сополимеры, имеющие сетчатое строение; аппреты и другие специальные покрытия на поверхности частиц);
- необходимость дополнительной термообработки при изготовлении материалов, к которым предъявляются повышенные требования по влагостойкости, так как содержание влаги даже в очищенном карбонате кальция обычно составляет 0,06 – 0,2 %.

Несмотря на эти недостатки, сепарированный карбонат кальция является самым широко используемым и важным наполнителем, особенно для полиэтилена. Очищенный карбонат кальция представляет собой беспримесный, мягкий, белый, дешевый порошковый наполнитель, запасы которого в настоящее время практически неисчерпаемы.

Целью работы являлись разработка минералонаполненной композиции для промежуточного слоя коаксиальной изоляции электрических кабелей и получение материала, отвечающего техническим требованиям потребителя.

Влияние наполнителей на прочность полимеров неоднозначно. С одной стороны, введение твердых частиц в полимерную матрицу создает на границе раздела полимер - наполнитель дополнительные перенапряжения (дефектные зоны), которые снижают прочность. Уровень дефектности определяется прочностью связи полимер-наполнитель. С другой стороны, наполнитель изменяет структуру: в наполненных материалах увеличивается доля слабых адсорбционных связей и повышается ориентация макромолекул в направлении действия нагрузки, что способствует росту прочности. В стеклообразном состоянии наполнители снижают прочность, в высокоэластическом состоянии проявляется их упрочняющая роль.

Свойства полимерных композиционных материалов в значительной мере определяются свойствами граничных слоев, обеспечивающих адгезионное взаимодействие полимерной матрицы с поверхностью частиц наполнителя. Для разработки данной композиции мы предполагали использовать карбонат кальция марки Микрокальцит К 10 Гурьевского месторождения.

На первых этапах разработки данной композиции возникли проблемы, связанные с поведением частиц наполнителя в полимерной матрице. Наблюдалось плохое смачивание частиц наполнителя полимером, приводящее к тому, что дисперсность частиц в полимере становилась меньше дисперсности исходного наполнителя вследствие агрегации частиц, в связи, с чем активность наполнителя снижалась или вообще не проявлялась. По нашему мнению, явление самопроизвольного агрегирования частиц с полярной поверхностью объясняется гидрофобными взаимодействиями, первопричина которых обусловлена характером процессов, происходящих на границе раздела фаз, противоположных полярностей. Гидрофобное взаимодействие – это особый вид слабых взаимодействий, изменение свободной энергии которых колеблется от 2 до 6 кДж/моль. В отличие от комплекса сил Ван-дер-Ваальса, имеющего универсальное значение, гидрофобные взаимодействия имеют уникальный характер, так как действуют только между неполярными частицами и только в водной среде. При этом неполярные частицы не притягиваются друг к другу, как при Ван-дер-ваальсовском взаимодействии, а прижимаются друг к другу окружающими молекулами воды, которые стремятся избавиться от инородных частиц. К этому внешнему сдвиганию добавляется Ван-дер-ваальсовское притяжение.

Изучение поведения частиц наполнителя в полимерной матрице осуществлялось на физической модели, представляющей суспензию твердых частиц в аполярной жидкости. Когда поверхность частиц полярна, то их удельный седиментационный объем благодаря агрегации значительно больше, чем удельный седиментационный объем частиц с гидрофобной поверхностью, когда они находятся в пептизированном состоянии. Таким образом, в системе с полярной поверхностью твердых частиц наполнителя в аполярной среде полимерной матрицы наблюдалось агрегирование частиц, приводящее в статических условиях к увеличению их удельного седиментационного объема.

Детальное изучение седиментационного объема тонкодисперсных частиц с гидрофильной поверхностью в гептане и воде показало влияние относительной влажности воздуха на результаты эксперимента. Установлено, что при относительной влажности воздуха, характерной для производственных помещений (70-80 %), удельный седиментационный объем исследуемого материала в гептане больше, чем в воде. В сухом воздухе при нулевой относительной влажности удельные седиментационные объемы в гептане и воде имеют одинаковое значение. Таким образом, при относительной влажности воздуха более 50 % наблюдается взаимодействие между аполярной жидкостью и молекулами воды, содержащимися на поверхности частиц, что характерно для гидрофобных взаимодействий.

Специфичность гидрофобных взаимодействий состоит в их эндотермичности; все другие виды межмолекулярных взаимодействий ослабевают с повышением температуры. Напротив, гидрофобное взаимодействие повышается с повышением температуры системы. Эксперимент показал, что при увеличении температуры среды увеличивается удельный седиментационный объем частиц, а, следовательно, усиливаются гидрофобные взаимодействия между твердыми частицами наполнителя. Это происходит за счет усиления адгезии и увеличения скорости образования контактов между частицами. Усиление контактов связано с изменением структуры воды.

Выполненные исследования позволяют сделать два практических вывода.

1. Для предотвращения агрегации тонкодисперсного наполнителя с полярной поверхностью в полимерной матрице необходимо разработать процесс глубокой сушки наполнителя с его последующей загрузкой в расплавленный полимер, исключая контакт с воздушной средой производственного помещения.

2. Роль модификации поверхности полярного наполнителя сводится, главным образом, к предотвращению сорбции влаги из воздуха на поверхности частиц, к снижению их гигроскопичности. В этой связи предлагается перед запуском в производство на стадии входного контроля полимерного наполнителя - карбоната кальция, оценивать степень гидрофобизации порошкообразных частиц наполнителя по изменению их максимальной гигроскопичности.

Была разработана технология получения минералонаполненной композиции для промежуточного слоя коаксиальной изоляции электрических кабелей на основе ПЭВД с использованием карбоната кальция марки Микрокальцит К 10. По нашей технологии карбонат кальция марки Микрокальцит К 10 перед смешением с полимерной матрицей и другими добавками предварительно высушивался для предотвращения агрегации частиц наполнителя в полимерной матрице.

На смесителе типа Бенбери были получены опытные композиции с 30, 40 и 50-ти % наполнением по массе (с предварительной сушкой наполнителя и без сушки), так как меньшее наполнение не представляет коммерческого интереса, а большее наполнение может вызвать проблемы с экструдированием и совмещением компонентов. Сравнительные испытания опытных образцов показали, что образцы, полученные по технологии, исключая сушку минерального наполнителя, имели худшие физико-механические свойства и видимые на глаз агломераты наполнителя при максимальном наполнении образца по сравнению с опытными образцами, где минеральный наполнитель был предварительно высушен.

Была наработана опытно-промышленная партия образца минералонаполненной композиции для промежуточного слоя коаксиальной изоляции электрических кабелей с 40 % наполнением и предварительной сушкой минерального наполнителя, которая по всем технологическим показателям и по стоимости соответствовала требованиям потребителей. Переработка материала по предлагаемой технологии отличается хорошей экструдированностью, так как сыпучесть высушенного минерального наполнителя выше сыпучести наполнителя, имеющего на своей поверхности гигроскопическую влагу, что предотвращает залипание и зависание материала в дозаторах и загрузочных воронках экструдера. На данную минералонаполненную композицию Томполен МН-01К для промежуточного слоя коаксиальной изоляции электрических кабелей была разработана нормативная документация, после чего композиция используется в промышленных масштабах.

ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ СИДЕРИТОВ ОТВАЛЬНЫХ ПОРОД И ЗОЛО-ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ КУЗБАССА

А.Ю. Тишкова, М.С. Ноздрин, А.С. Князькова

Научный руководитель профессор А.А. Пермьяков

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия

В отвалах тепловых электростанций России накоплено более 1,2 млрд. тонн золошлаковых отходов. Ежегодно образуется около 50 млн. тонн, в перерабатывается » строительные материалы только 4 млн. тонн. Проблема использования золошлаковых отходов актуальна для экономики и экологии, не только потому, что утилизация зол и шлаков позволяют уменьшить капитальные и текущие расходы на сооружение новых и содержание действующих золоотвалов, снизить себестоимость получаемой электроэнергии, но и потому, что зола и шлаки – сырье для производства: цемента, бетона, кирпича, керамических изделий и других строительных материалов. В отходах ТЭС содержится от 5 до 20% оксидов Fe, 20-35% Al₂O₃, 40-60% SiO₂, оксиды Ca, Mg, Na, K и TR, поэтому из них можно получить сырье для металлургии.

В Лаборатории экологии и комплексного использования минеральных отходов СибГИУ были проведены исследования по извлечению из золы каменных углей Кузбасса и бурых углей Канско-Ачинского бассейна железорудных минералов методом мокрой магнитной сепарации (Пермьяков, 1998; Павленко и др., 1999). С экологической точки зрения это предпочтительно, т.к. отсутствует пыление. Поскольку на большинстве ТЭС существует система гидроудаления золы в отвал, нет необходимости реконструировать их, можно непосредственно использовать пульпу для магнитного обогащения. Для эксперимента была использована партия влажной золы с

гидроотвалов Кузбасских ТЭЦ и Назаровской ГРЭС. Топливная каменноугольная зола содержит, %: SiO_2 – 56-60; Al_2O_3 – 28-32; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 6-10; CaO – 1-2; TiO_2 – 0,8-1,4; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 1-1,5 и ппп 3,5-4,5. Химический состав буроугольной золы, %: SiO_2 – 37,8; Al_2O_3 – 11; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 10,7; CaO – 27,8; MgO – 3,1; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,8.

В результате двухстадийного обогащения золы был получен магнитный концентрат с содержанием оксидов железа свыше 70%. Минеральный состав магнитного концентрата представлен; вюститом (FeO), магнетитом (FeFe_2O_4), маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), шпинелью ($\text{Mg}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$), кальциооливином (Ca_2SiO_4), пироксеном ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), муллитом ($(\text{Al},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Ti})_3\text{O}_{15}$), мелилитом $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Mg})$, алюмосиликатным стеклом. Содержание рудных минералов достигает 80%, содержание железа – 56%. Разработана технологическая схема мокрого извлечения железорудного концентрата из зольной пульпы тепловых электростанций. Полученный концентрат в смеси с концентратом из магнетитовых руд может быть использован для получения железорудных агломератов и последующей доменной переработки. Повышенное содержание железа в топливных золах и шлаках обусловлено сидеритизацией каменного угля и вмещающих пород каменноугольных месторождений. В связи с этим проблема попутного использования сидеритов каменноугольных месторождений становится актуальной.

В связи с острой нехваткой железорудного сырья на металлургические комбинаты Кузбасса в настоящее время поставляют дальнепривозной сидерит Бакальского месторождения Урала. Обогащение сидеритовых руд Бакальского месторождения производят гравитационным, а обжиг – магнитным способами на Бакальском комбинате. Окислительный обжиг производится в шахтных печах. Содержание железа в обожженной руде повышается до 44,8 %. Конечный концентрат содержит 52-54% Fe. Благодаря высокой основности металлургическая ценность концентрата повышена и близка к магнетитовым и гематитовым концентратам. Полученный сидеритовый концентрат перерабатывается на Саткинском, Челябинском и Ашинском металлургических заводах.

Полевые и лабораторные исследования в рамках ФЦП "Интеграция" показали, что источником железа являются железосодержащие карбонаты и сульфиды в каменных углях и вмещающих породах каменноугольных месторождений. На Талдинском и Ерунаковском месторождениях были установлены слои сидеритизированных песчаников и аргиллитов, мощностью до 1м. Они располагаются в кровле мощных пластов угля, поэтому возможна их селективная добыча. Прогнозные запасы сидеритов соизмеримы с запасами угля. Нами установлено, что основными минералами этих пород являются сидерит FeCO_3 (50-80%) и кварц SiO_2 (20-50%) с примесью кальцита, доломита, гематита, пирита, гетита, хлорита, полевых шпатов и др. Структура сидеритов мелко- и микрокристаллическая. Текстура неяснослоистая. Химический состав сидеритов (%): SiO_2 - 46,91; TiO_2 - 0,99; Al_2O_3 - 1,20; FeO - 49,28; MnO - 0,50; MgO - 0,84; CaO - 5,60; Na_2O - 0,28; S - 0,3, Ппп - 28,55. Сидериты Ерунаковского каменноугольного района приобретают промышленный интерес, несмотря на низкое содержание железа, тем более что в отечественной и зарубежной практике есть опыт их переработки.

Талдинский угольный разрез может ежегодно попутно с углем добывать до 400-600 тыс. тонн сидеритов с содержанием Fe до 35%. Их можно перерабатывать на Абагурской обогатительно-агломерационной фабрике КМК, ЗСМК и Кузнецком заводе ферросплавов. Расстояние от ЗСМК и КМК до Талдинского угольного разреза около 60 км, а до Бакальского ГОКа более 1000 км.

Сидериты при оптимальном измельчении 0 – 8 мм успешно спекаются как в чистом виде, так и в смеси с рядовыми железорудными концентратами. Высокое отношение $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ в сидеритах позволяет при спекании получать офлюсованные агломераты с требуемой основностью. С увеличением в шихте количества сидеритов крупностью 0-8 мм структура агломерата становится более плотной и однородной, повышается выход агломерата, и улучшаются его кусковатость и механическая прочность. Производство офлюсованных агломератов на базе сидеритов Ерунаковского района может несколько расширить железорудную базу ЗСМК и КМК, а также привести к улучшению качества агломерата и показателей работы доменных печей. В связи с этим необходимо уточнить запасы сидеритизированных пород угольных месторождений и условия их залегания, организовать их добычу и построить установку для мелкого дробления сидеритов.

Проведены лабораторные и промышленные спекания агломерата с различным содержанием сидерита. Состав шихты: промышленного агломерата: магнетитовый концентрат - 91,4 %; магнетитовая руда - 5,0 %; сидерит (бакальский) - 3,6 %, известняк - 12,3 %, кокс - 6,8 %. Агломерат, полученный из этой шихты, имеет химический состав, %: Fe – 55,2; S – 0,22, CaO – 9,89; SiO_2 – 8,50; MgO – 2,15; FeO – 10,98; ппп – 1,42. Минеральный состав, %: магнетит (FeFe_2O_4) 50-60; гематит (Fe_2O_3) 10-5; кальциферрит (CaFe_2O_4) 3-5; вюстит (FeO) 1-2; оливин ($(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$) 2-3; кальциооливин (Ca_2SiO_4) -1; силикатное стекло 25-30. Магнетит светлый, голубовато-серый, частично маггемитизирован. Гематит маргитовый, располагается по стенкам сквозных пустот. По объему и степени окисленности агломерат не однороден.

Лабораторный агломерат получен с использованием местного сидерита. Состав шихты: магнетитовый концентрат – 65,8%, сидеритовая руда – 28,2%, кокс – 6,0%. Агломерат хорошо спечен, высокозакаисный, однородный, массивный, крупнокристаллический. Минеральный состав: железо (мет.) 1 – 2%, вюстит 25 – 30%, магнетит 30 - 35%, гематит – менее 1 %, оливин – около 25 %, стекло – около 5 %, ферриты кальция не обнаружены. Агломерат должен обладать хорошей механической прочностью.

Агломерат, полученный с более низким содержанием кокса на спекание, отличается более высокой пористостью и комковатой текстурой. Он отличается более высоким содержанием маргитового гематита, несколько меньшим содержанием вюстита и более высоким количеством магнетита. Силикаты в нем также кристаллические. Несмотря на более низкую степень проработки аглоспека, агломерат отличается крупнозернистостью. Кроме того, в нем встречаются ферриты кальция, причем при наличии кальциферрита, рудные минералы спекаются в сплошную однородную массу, представленную магнетитовой матрицей с пойкилитовыми включениями кальциферрита и маргитовыми включениями гематита.

Лабораторный агломерат с более высоким содержанием сидерита имеет состав шихты: концентрат – 41%, сидеритовая руда – 41%, известняк – 10%, кокс – 8%, возврат – 20%. При более высоком содержании кокса агломерат содержит меньше металлического железа, но больше вюстита. Он отличается крупными кристаллами вюстита и вюститизированного магнетита ($\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_{2-2,3x}\text{O}_4$). Гематит в агломерате почти полностью отсутствует, наблюдаются только единичные пластинки гематита по магнетиту. Металлическое железо встречается только в скоплениях полнокристаллических силикатах. Сидерит в процессе агломерации главным образом превращается в вюстит.

Лабораторные спекания подобной шихты, после ее комплексной подготовки, позволили: снизить расход кокса в агломерационной шихте с 9% до 5%, расплавить и прореагировать все кусочки сидеритовой руды, получить в агломерате 20 – 30 % железа в закисной форме. Такой агломерат имеет высокое содержание железа (до 57%) и высокую прочность при восстановлении (горячую прочность), что позволит при переплавке улучшить технико-экономические показатели работы доменных печей.

В связи с изложенным открываются перспективы освоения Барандатского сидеритового месторождения. Оно расположено в 400 км от Новокузнецка, в 40 км южнее ст. Итат Транссибирской магистрали приурочено к Канско-Ачинскому буроугольному бассейну. Сидериты залегают в виде конкреционных тел линзообразной и пластовой формы, мощностью 2,4 м над Итатским буроугольным пластом. Содержание Fe в сидеритах 20-40 %, в гравитационном, флотационном и обжиг-магнитном концентрате – 40-49 %. Запасы сидеритовых руд только в контуре первоочередного буроугольного разреза составляют 1 млрд.т. Все запасы пригодны для открытой разработки. Размер годовой добычи 4,5-5,0 млн.т. Сидериты могут извлекаться попутно с высокоглиноземистыми глинами и огнеупорным сырьем.

Литература

1. Павленко С.И., Пермяков АА., Ни Л.П. Технология извлечения оксидов железа из гидроудаляемых зол тепловых электростанций// Известия вузов. Черная металлургия. – М., 1999. – №6. – С. 69-72.
2. Пермяков АА Минеральные отходы Южного Кузбасса и их утилизация//Эффективные технологии утилизации и переработки выбросов промышленных и бытовых отходов. – Новокузнецк, 1996. – С.13-18.

БИООКИСЛЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Т.Д. Углова, С.К. Малинкина, Л.М. Долгих

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

Биодеградация минералов и руд в большой степени зависит от минерального и химического состава, кристаллической структуры минералов, наличия примесей. Это особенно выражено в случае, когда идет речь о выщелачивании золота, так как оно может находиться как в золотокварцевых жилах, так и образовывать промышленные концентрации, накапливаясь в сульфидах (пирите, халькопирите, арсенопирите). При этом сопутствующие минералы (карбонаты) могут существенно затруднять процесс микробного извлечения. В связи с этим разработка способов извлечения золота требует специальных подходов в зависимости от минерального типа руд, их химического состава, наличия токсических примесей и должна быть привязана к определенным, конкретным рудам и рудопроявлениям.

Золото входит во многие геохимические ассоциации, различные по качественному составу и количественному соотношению элементов. Ввиду того, что золото имеет средство к ряду химических элементов, способно образовывать комплексы с органическими и неорганическими лигандами, сорбироваться на определенных минералах, мы сталкиваемся с большим разнообразием вещественного типа руд. Проблема извлечения золота не может быть решена в отрыве от исследования вещественного состава руд, так как наличие в золоторудных объектах труднообогатяемых минералов, таких как сульфиды, требует разработки принципиально новых подходов.

Одним из них является бактериально-химический способ извлечения золота, который основан на разрушении (окислении) сульфидных минералов под действием автотрофных микроорганизмов с последующим растворением золота в неагрессивных и нетоксичных средах.

Основная задача первого этапа (окисление сульфидов) заключается в выборе активных сульфидоокисляющих штаммов микроорганизмов, подборе оптимальных физиологических параметров для выбранной культуры и ее адаптации к конкретным минеральным объектам, отработки технологических режимов процесса. Каждый из этих этапов имеет свои особенности в зависимости от свойств штаммов и минерального состава руд.

Бактериальное выщелачивание сульфидов может активно протекать только при благоприятных для жизнедеятельности бактерий условиях среды. Это три группы факторов:

- а) физико-химические (рН среды, окислительно-восстановительный потенциал, температура, степень аэрации, концентрация кислорода и углекислого газа);
- б) биологические (возраст культуры, концентрация бактерии, состав питательной среды, адаптация культуры к руде, ассоциация культур);
- в) технологические (соотношение Т:Ж, крупность пульпы, характер аэрации и перемешивания, длительность процесса).

На активность процесса выщелачивания совокупно действуют все факторы, которые в конечном счете определяют скорость размножения культуры, скорость процессов окисления минерального субстрата. В зависимости от типа перерабатываемых руд очень сильным колебаниям подвержен такой параметр, как рН, в свою очередь сильно влияющий на продолжительность лаг-фазы, скорость окисления сульфидов, уровень накопления биомассы.

Выщелачивание - это процесс, при котором микробные клетки вынуждены существовать в стрессовых условиях, испытывая воздействие минерального субстрата, особенно в плотных пульпах, возрастающих концентраций токсических металлов (медь, никель, мышьяк), дефицита кислорода и т.д. Адаптированная культура (Modak J.M., 1995) лучше осуществляет процесс выщелачивания как сульфидных минералов, так и золотосодержащих сульфидных концентратов.

Предложено много вариантов способа извлечения золота из сульфидных руд, базирующихся на бактериальном вскрытии сульфидных минералов, что облегчает последующее растворение ассоциированного с сульфидами золота. Вскрытие сульфидов достигается обработкой руды железоокисляющими бактериями родов *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, способными разрушать пирит и арсенопирит (Пат. № 5246486, 1995). После биоокисления последующее цианирование руды позволяет извлекать до 90 % золота. Этап биоокисления можно комбинировать с флотацией (Пат. № 9714818, 1998), активизировать процесс введением торфо-щелочного реагента (Пат. № 1790229, 1995) или же водной вытяжки растительных остатков или древесных опилок (Пат. № 2059004, 1996). Использование только бактериального

выщелачивания позволяет добиться 85-95 % извлечения золота, однако, такой результат достигается за 60-90 суток, что делает этот процесс нерентабельным. Поэтому дальнейшие поиски эффективных способов привели к созданию бактериально-химических методов переработки золотосодержащих упорных руд. Все они основаны на одном принципе и осуществляются в два этапа:

- вскрытие сульфидных минералов, осуществляемое микроорганизмами;
- растворение ассоциированного с сульфидами золота химическими реагентами.

Исследования проводились па трех образцах руд Сергеевского месторождения объединенных в одну технологическую пробу. По своему минеральному составу это были метабазалты с кварц-карбонатными прожилками и сульфидной минерализацией. В таблице 1 приведен химический состав исследуемого образца.

Как видно из табл. 1, до 50% состава пробы представлено силикатами и окислами алюминия; достаточно большое количество карбонатных минералов (до 13%) и не менее 5,5% сульфидов.

Исходя из данных табл. 1, исследуемая технологическая проба должна быть отнесена к упорным сульфидным рудам с высокой карбонатизацией, которые сложно поддаются обогащению.

В качестве микроорганизмов нами использован штамм *Thiobacillus ferrooxidans* M-1, выделенный в лаборатории биогеотехнологии. Штамм M-1 в течение ряда пассажей адаптировался к технологической пробе. Культивирование осуществляли на среде К-9 без добавления сернокислого железа.

Таблица 1

Химический состав технологической пробы Сергеевского месторождения

Содержание, %											Au, г/т
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	S _{общ.}	S _{сульфидн.}	S _{сульфатн.}	п.п.п.	Σ	
39,00	10,78	3,80	10,06	7,88	4,97	3,10	2,90	0,20	2,0	81,59	2,5

В случае использования неадаптированной культуры наличие карбонатных минералов в среде приводит к быстрому подщелачиванию среды уже в первые сутки культивирования и требует подкисления проб в течение 5-6 суток. В противном случае резко снижается Eh среды (ниже +400 mV), что приводит к торможению роста культуры и ее последующей гибели.

Адаптированная культура лучше размножалась на опытном образце, достигая необходимого уровня Eh (выше + 500 mV) через двое суток. Этап биоокисления руды осуществляли на среде К-9 с сульфатом железа и без него, в колбах емкостью 500 мл и рабочем объеме 100 мл, в соотношении твердой и жидкой фаз 1:10 и непрерывном встряхивании (150-180 об/мин). В табл.2 представлены данные об изменении химического состава проб после биоокисления.

Из данных таблицы 2 видно, что культивирование *T. ferrooxidans* в присутствии 40 г/л FeSO₄·7H₂O приводит к осаждению на рудных частицах ярозита, о чем свидетельствует повышение содержания общей и сульфатной серы и железа. Отмечено небольшое снижение сульфидной серы, что говорит о частичном разрушении сульфидных минералов. Осуществление процесса биоокисления в отсутствие сернокислого железа в среде приводит к более сильному разрушению сульфидных минералов при отсутствии отложений ярозита, что позволяет в дальнейшем осуществляться лучшему контакту между минералом и растворителями, используемыми для извлечения золота из руд после их биоокисления.

Таблица 2

Химический анализ руд, подвергшихся биоокислению *T. ferrooxidans* M-1

Характеристика пробы	Содержание форм серы, %			Содержание форм железа, %			Содержание Au, г/т
	S _{общ.}	S _{сульфидн.}	S _{сульфатн.}	Fe _{общ.}	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Биоокисление в присутствии 40 г/л FeSO ₄ ·7H ₂ O	3,61	2,30	1,01	14,76	11,24	3,52	2,13
Биоокисление в отсутствии FeSO ₄ ·7H ₂ O	2,58	2,10	0,32	10,03	7,32	2,71	2,05

Из литературных данных известно что, необходимая степень биоокисления сульфидов, обеспечивающая последующее эффективное растворение ассоциированного с ними золота, составляет 50-60%. При культивировании в среде К-9 с сернокислым железом такая степень окисления достигается на 8-е сутки; в отсутствие сернокислого железа этот процесс на 30-40% длительнее. Нами испытана возможность применения растворов неагрессивных соединений (тиосульфат натрия и тиомочевина) для доизвлечения золота из руд, подвергшихся биоокислению. Установлено, что наилучший результат достигнут при использовании тиомочевины. Максимально достигнутый эффект - 90% уровень извлечения золота из технологической пробы.

Таким образом, показано, что из сложных по составу и трудных для обогащения руд Сергеевского месторождения эффективное извлечение золота может быть достигнуто при использовании бактериально-химического способа извлечения.

Литература

1. Modak J.M., Natarajan K.A. Development of special strains of *Thiobacillus ferrooxidans* for enhanced bioleaching of sulphide minerals. // In: Biohydrometallurgical Processing. Chile. – 1995. – P.33-46.
2. Пат. № 5246486 А US, МКИ С 22 В 11/00. Biooxidation process for recovery of gold from heaps of low-grade sulfidic and carbonaceous sulfidic ore materialis James A. Briertey, Sandy, Utan, David L. A. - № 75-743; Изобретения стран мира – 1995, вып. 48. – № 4. – С. 18.

3. Пат. № 9714818 A1 WO, МКИ С 22 В 11/08. Способ экстрагирования золота, включающий в себя биофлотацию: Petrov N., Ulberg T. - № 96/02538; Изобретения стран мира -1998, вып. 48 – № 9. – С. 12.
4. Пат. № 1790229 A1 RU, МКИ С 22 В 3/18. Способ подготовки реагента для бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд Яшина Г.М., Нестерова С.В. Заявлено 29.08.90; Опубликовано 10.11.95, Бюл. №31.
5. Пат. № 2059004 C1 RU, МКИ С 22 В 3/18. Способ выщелачивания металлов из руд № 94023195/02; Заявлено 29.06.94; Опубликовано 27.04.96, Бюл. №12.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРЕЛЫХ ПОРОД УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОБЕТОНА

Ю.А. Фогель

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

Теплоизоляционные материалы занимают особое место среди материалов строительного назначения. Во всем мире нарастает тенденция к сбережению тепловой энергии. Введение в действие новых требований к повышению теплозащитных свойств наружных ограждающих конструкций зданий и сооружений различного функционального назначения требует постоянного расширения номенклатуры теплоизоляционных материалов повышенного качества, создание новых технологий производства высокоэффективных теплоизоляционных материалов для устройства многослойных систем утепления.

Теплоизоляционный ячеистый бетон обладает уникальным сочетанием физико-технических свойств (низкая теплопроводность, жесткость, негорючесть, высокая паропроницаемость). Это позволяет широко использовать его для утепления ограждающих конструкций, и исключает основные недостатки, присущие многослойным системам утепления на основе минераловатных и пенополистроительных изделий.

Типичным представителем теплоизоляционного ячеистого бетона является пенобетон.

Пенобетон – эффективный материал, который может применяться в виде блоков, плит различных размеров или в качестве наливного бетона с различными видами фасадной отделки. Пенобетон обладает повышенной прочностью при сжатии, низкой плотностью, низким значением коэффициента теплопроводности. Благодаря высокому термическому сопротивлению, здания из пенобетона способны аккумулировать тепло, что при эксплуатации позволяет снизить расходы на отопление на 20-30%.

В последние годы возрос интерес к технологии пенобетона, что объясняется ее простотой, гибкостью и универсальностью, а также появлением новых синтетических пенообразователей, устойчивых в цементных системах. Кроме того, при производстве пенобетона можно использовать различные тонкодисперсные добавки, такие как горелые породы, золы – унос, тонкодисперсные пески, диатомит и другие.

В данной работе рассмотрены пути использования горелых пород из шахтных отвалов в районе г. Анжеро-Судженска в качестве мелкого заполнителя при получении пенобетона. Мелкий заполнитель должен обладать гидравлической активностью. Гидравлическая активность горелых пород обусловлена наличием в них двух активных компонентов: остатков глинистой части в виде дегидратированных минералов и кремнеземистой части в виде растворимой или активной кремнекислоты.

Горелые породы представляют собой обожженные глинисто-песчанистые смеси с примесями угля, необожженной глины и глинистых сланцев. Исходным материалом для образования горелых пород служат так называемые пустые шахтные породы или межугольные сланцы, сопровождающие угольные напластования. Минеральный состав этих пород характеризуется присутствием сланцевых аргиллитов, алевролитов и песчаников, смешанных в различных соотношениях.

Целью настоящей работы является использование горелой породы (ГП) в качестве тонкодисперсной добавки в производстве пенобетона.

Все эксперименты проводились на основе расчетов сырьевой смеси с плотностью 500 кг/м³. Предварительно для выявления влияния добавок горелой породы на прочность пенобетона готовились пластичным методом образцы кубики. В качестве пенообразователя использовали ПБ-2000 в количестве 0,7 л/м³. Образцы готовились без вспенивания при соотношении вода/цемент 0,4 и выдерживались в течение 3, 7, 14, 28 суток. После твердения определяли плотность, прочность при сжатии образцов.

Результаты испытаний образцов полученных пенобетонов представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что удовлетворительную прочность показывают образцы с содержанием горелых пород 30%.

Таблица 1

Результаты испытаний образцов пенобетона на прочность

Состав горелая порода: портландцемент	Время твердения в сутках			
	3	7	14	28
100% цемента	10,00	15,36	15,62	
30:70	36,42	72,40	74,63	90,00
40:60	33,56	32,14	68,30	75,60
50:50	20,81	46,90	39,06	52,08

На втором этапе исследования определялось влияние пенообразователя на прочность плотных образцов пенобетона. Добавки пенообразователя вводились в количестве от 0,05% до 0,2% с интервалом 0,05% в расчете на 1 м³ пенобетона. После пропаривания образцы испытывались на прочность.

Данные таблицы 2 показывают, что максимальной прочностью обладают образцы с минимальным количеством пенообразователя.

Этот факт необходимо учитывать при изготовлении поризованных изделий и поэтому при дальнейших исследованиях поризация смесей проводилась с помощью пены полученной с добавкой 0,125% пенообразователя, которая обеспечивает достаточно высокую кратность получаемой пены.

Проведенные исследования показали, что горелые породы целесообразно использовать при производстве пенобетона.

Таблица 2

Влияние количества пенообразователя на прочность пенобетон

Количество пенообразователя	Прочность на сжатие, кг/см ²
0,05	105,50
0,10	52,03
0,15	98,85
0,20	53,76

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ ИНЗЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОДИАТОМИТОВОГО КИРПИЧА

Е.В. Царева

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

Диатомиты, представляющие собой кремнеземистую породу осадочного происхождения, применяются в производстве теплоизоляционной керамики. Теплоизоляционные строительные материалы на их основе имеют малую теплопроводность и используются благодаря этому для тепловой изоляции строительных конструкций зданий, а также промышленного оборудования и трубопроводов.

Диатомиты – породы органогенного происхождения, состоят из остатков диатомовых водорослей, или диатомей. Чем больше содержится обломков панцирей и неорганических примесей, тем выше объемный вес диатомита и ниже его теплоизоляционные свойства, которые обуславливаются его микропористой структурой.

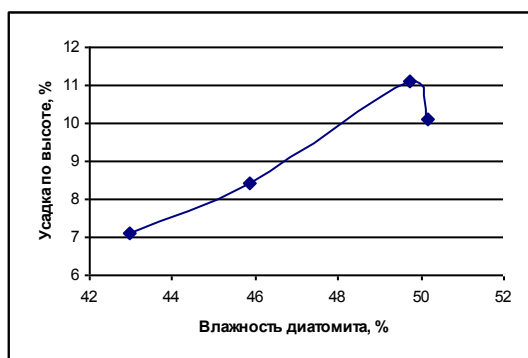


Рис. Влияние влажности диатомита на усадку пенидиатомитового кирпича после обжига

Химический состав диатомита в чистом виде может быть выражен формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$. Содержание SiO_2 составляет от 70 до 95%, а количество гидратной воды от 3 до 8% (Китайцев В.А., 1964). Кремнезем находится в аморфном состоянии. Кроме кремнезема, диатомиты содержат в небольших количествах глиноземистые вещества, карбонаты и сульфаты натрия, кальция и магния, а иногда и примеси органических веществ.

Диатомиты в природном состоянии обладают большой пористостью, достигающей до 80 – 85%. Пористость мелкая, преимущественно замкнутая, равномерно распределенная.

Объемный вес колеблется в широких пределах - от 300 до 900 кг/м³ (в сухом состоянии). Коэффициент теплопроводности – 0,81-1,16 кВт/м·град при средней температуре 20°С. Предельная температура применения 1000°С. Огнеупорность 1640°С. Водопоглощение

диатомитов достигает 150% (по весу). Цвет диатомитов белый или светло-желтый (Нагибин Г.В. и др, 1966; Факторович Л.М., 1962).

При производстве пенидиатомитового кирпича имеется проблема неравномерной пористости и изменение геометрических размеров (излишняя неравномерная усадка), что приводит к повышению уровня брака.

Целью данной работы является выявление зависимости качества готового пенидиатомитового кирпича от влажности, гранулометрического состава исходного диатомита и времени его перемешивания.

Замесы готовились с содержанием опилок 3 мас.%, которые были просеяны через сито №5. Диатомит с влажностями 50,16; 49,73 и 45,88%, после молотковой дробилки просеивался через сито №20, а диатомит с влажностью 42,95% просеивался через сито №5. Причем влажности 50,16 и 49,73% – это карьерные влажности; 45,88 и 42,95% – это влажности диатомита после подсушки. Подсушивался диатомит в небольших объемах (5 – 8 кг), в естественных условиях, в течение суток. Диатомит с водой перемешивался в течение 5 минут, затем добавлялись опилки, и шликер перемешивался еще 7 минут. Затем добавлялась канифольно-казеиновая пена, и пеномасса перемешивалась в течение еще 5 минут.

Сушка кирпичей производилась в туннельных сушилках при температуре 110°С. Длительность сушки 50-52 часа. Обжиг производился в туннельной печи, в течение 14 часов, при температуре 840 °С. После обжига замерялись размеры кирпичей, и по полученным данным была рассчитана огневая усадка. Затем кирпичи шлифовались, и определялась их прочность. Данные представлены в сводной таблице.

Таблица

Результаты исследований полученных образцов пенидиатомитового кирпича

№ замеса	Фракция диатомита, мм	Влажность диатомита, %	Общая усадка, %	Объемный вес после обжига, г	Прочность, МПа
----------	-----------------------	------------------------	-----------------	------------------------------	----------------

1	≤20	50,16	8,2-8,5-10,1	489	1,5
2	≤20	49,73	7,8-8,1-11,1	440	1,3
3	≤20	45,88	7,7-7,7-8,4	469	1,4
4	≤5	42,95	7,9-8-7,1	490	1,4

В производственных условиях кирпич получают, используя фракцию ≤ 100мм и время перемешивания 9-10 минут. При таких исходных условиях прочность на сжатие составляет 0,8-1,0 МПа.

По данным проведенного эксперимента можно сделать следующие выводы:

1. У диатомитов с карьерной влажностью усадка по высоте и ширине одинаковая, но с понижением влажности до эксплуатационной (ниже 47 %) усадка по высоте после обжига уменьшается с 11,1 до 7,1 %.

2. При увеличении времени смешивания компонентов до 12 минут, получается кирпич с равномерно распределенной пористостью, что, следовательно, повышает его прочность. Также равномерно распределенная пористость получается при уменьшении размера частиц диатомита (просев через сита №20 и №5). Полученная прочность превышает технические требования (прочность при сжатии не менее 0,8 МПа).

3. Просеивание опилок позволяет удалить крупные включения, гасящие пену.

4. При подсушке диатомита до эксплуатационной влажности (ниже 47 %) возможен его полноценный помол до нормативных значений (<5 мм) и он полностью распускается в воде, что позволяет получить равномерно распределенную пористость, а, следовательно, повысить прочность пенодиатомитового кирпича.

Литература

1. Китайцев В.А. Технология теплоизоляционных материалов. - М.: Стройиздат, 1964. – 404 с.
2. Нагибин Г.В., Павлов В.Ф., Эллерн М.А. Технология теплоизоляционных и гипсовых материалов. - М.: ВШ, 1966. – 467 с.
3. Факторович Л.М. Краткий справочник по тепловой изоляции. - Ленинград: Гостоптехиздат, 1962. – 451 с.

НЕАВТОКЛАВНЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ КУЗНЕЦКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА И АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК

А.В. Яценко

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

Потребность российского рынка в теплоизоляционных материалах постоянно растет. С каждым годом увеличивается количество заводов по производству газобетона на порландцементном и известково-кремнеземистом вяжущем а также пенобетона на высокомарочном порландцементном вяжущем (M500). В технологической цепочке создание таких материалов для увеличения прочности используется автоклавная обработка. Безавтоклавная технология создания материалов из этих составляющих приводит к снижению прочности в 1,5 – 2 раза.

Высокая себестоимость готовой продукции отпугивает потенциальных инвесторов, а так же влияет на конечную стоимость готовой продукции.

В результате проведенного исследования рынка и технологий получения теплоизоляционных материалов поставлена задача получения теплоизоляционного материала ячеистой структуры неавтоклавного твердения, имеющего высокие прочностные характеристики при низкой себестоимости. Одним из вариантов решения задачи может быть использование шлакощелочного вяжущего имеющего высокие прочностные характеристики, а также короткие сроки схватывания бетонной смеси. Для его получения используются шлаки цветной и черной металлургии. В качестве жидкости затворения применяют растворы щелочи и жидкого стекла. Анализ литературных источников показал, что исследования с шлакощелочными вяжущим начали проводиться еще в 50-60 годах. Основоположником исследований является профессор В.Д. Глуховский (Глуховский и др., 1978). На основе шлакощелочных вяжущих можно получать тяжелые бетоны с прочностью 30-140 МПа, а это означает, что использование таких вяжущих при производстве ячеистых бетонов позволяет значительно повысить прочность межпоровых перегородок.

Одной из проблем, возникающих при использовании шлакощелочных вяжущих, является наличие несвязанной щелочи, в результате чего на поверхности образцов в процессе твердения появляются высолы. Для связывания свободной щелочи целесообразно использовать активные минеральные добавки, содержащие в своем составе опаловидные разновидности кремнезема, глины, горелые породы. При введении опоки, трепла и диатомита содержание свободной щелочи уменьшается в 1,3-1,7 раза, а новообразования, возникающие при гидратации шлакощелочных вяжущих с глинистыми компонентами, содержат почти в 1,5-2 раза меньше свободной щелочи по сравнению с обычными шлакощелочными, кроме того, введение глинистых повышает прочность в 1,2-1,5 раза. Введение добавок обусловлено тем, что в составе шлакощелочных вяжущих они выполняют роль дополнительного вяжущего, способного связывать избыток щелочи в трудно растворимые гидроалюмосиликаты натрия. Пропаривание и запаривание также снижает процент свободной щелочи, но значительно повышает стоимость готового продукта и увеличивает длительность технологического цикла.

Химический состав исследованных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых материалов

Материал	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O	п.п.п
Инзенский диатомит	84,0	1,14	1,33	1,98	6,26	1,02	-	3,8
Шлак Новокузнецкого металлургического комбината	39,88	41,97	3,17	1,19	12,39	-	-	1,4

Глина Родионовская (обожженная)	70,39	5,37	1,36	5,17	14,12	-	3,55	-
---------------------------------	-------	------	------	------	-------	---	------	---

Шлак измельчался до удельной поверхности 3000 см²/г. Диатомит использовался в виде высушенного с остаточной W=3,44% порошка с удельной поверхностью 13000 см²/г. Глина обжигалась и измельчалась до удельной поверхности 3000-3500 см²/г.

Отдозированные сухие компоненты затворялись раствором дисиликата натрия $\rho=1,2$ г/см³. Эта смесь перемешивалась с алюминиевой пудрой марки ПАК-3 в течение 30-60 с. Процесс поризации продолжался в течение 10-15 мин. После выдержки в естественных условиях 1-1,5 ч образцы извлекались из форм и помещались в воздушно-влажную среду для твердения в течение 28 суток. Затем образцы высушивались до постоянной массы, после чего определялась их плотность и прочность.

Таблица 2

Свойства полученного шлакощелочного ячеистого бетона

№ п/п	Р/Ш	В/Т	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа, (7 сут)	Количество не связанной щелочи от введенной, %
1	0,56	0,35	370	1,22	17,5
2	0,518	0,35	450	1,76	16,1
3	0,465	0,35	530	1,93	15,4

Сначала были получены образцы без активных минеральных добавок с плотностью 530-385 кг/м³ (табл. 2). Далее изучалось влияние добавок обожженной глины и диатомита на свойства ячеистого бетона. Результаты исследований представлены в таблице 3, из которой видно, что добавки обожженной глины и диатомита положительно влияют на связывание щелочи. В образцах с диатомитом количество свободной щелочи уменьшилось в 1,3 раза, в образцах с обожженной глиной – в 1,25 раза. Исследованием установлено, что конец сроков схватывания с активными минеральными добавками увеличивается с 20 до 32 мин., что можно объяснить повышенными водоудерживающими свойствами этих добавок.

Таблица 3

Результаты введения активных минеральных добавок

Добавка	Количество добавки, % от массы шлака	Р/Ш	В/Т	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа, (7 сут)	Количество не связанной щелочи от введенной, %
Диатомит	5	0,536	0,35	410	1,27	14,1
	7		0,37	420	1,27	13,6
Обожженная глина	15	0,473	0,35	460	1,82	12,9
	20		0,36	510	2,09	12,6

Кроме того добавки снижают усадочные явления при формировании межпоровых перегородок и всего массива изделия.

Отмечено положительное влияние добавок на прочность образцов. В результате взаимодействия кремнезема опаловых пород и алюмосиликатов со свободной щелочью образуются низкомолекулярные силикаты и мало растворимые гидроалюмосиликаты натрия, которые в результате ионного обмена $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ упрочняют структуру за счет образования гидросиликатов кальция и гидроалюмосиликатов кальция.

Из полученных данных следует что на основе шлакощелочного вяжущего с использованием доменного шлака Кузнецкого металлургического комбината с использованием активных минеральных добавок можно получать ячеистые шлакощелочные бетоны с плотностью 300-500 кг/м³, прочностью при сжатии 1,2-2,2 МПа причем твердение продолжается в течение длительного времени и наиболее интенсивно в первые 12 месяцев.

Литература

1. Глуховский В.Д Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. - Киев: «Будівельник», 1978. – 184с.