

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24038

(13) С1

(46) 2023.06.30

(51) МПК

C 03C 10/06 (2006.01)

(54)

СЫРЬЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

(21) Номер заявки: а 20220104

(22) 2022.04.20

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Баранцева Светлана Евгеньевна; Климош Юрий Александрович; Яськов Валентин Иванович; Качанко Галина Борисовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ЛЕВИЦКИЙ И.А. и др. Об использовании глауконитового сырья в производстве изделий строительного назначения. Геология, поиски и освоение месторождений полезных ископаемых Беларуси. Сборник научных трудов. Минск: БЕЛГЕО, 2010, вып. 3, с. 195-197.

ВУ 8736 С1, 2006.

ВУ 7094 С1, 2005.

RU 2008284 С1, 1994.

KR 94-3462 В1, 1994.

SU 1662966 А1, 1991.

(57)

Сырьевая композиция для получения стеклокерамического материала, содержащая глауконитсодержащую вскрышную породу, доломит, технический глинозем, соду кальцинированную и оксид хрома при следующем соотношении компонентов, мас. %:

глауконитсодержащая вскрышная порода	52,4-56,3
доломит	34,1-38,4
технический глинозем	1,9-2,3
сода кальцинированная	6,0-7,0
оксид хрома	0,7-0,9.

Изобретение относится к технологии производства стеклокерамических материалов, в частности к изготовлению износостойких и химически устойчивых изделий из стеклокерамики и каменного литья для работы в условиях комбинированного воздействия трения различной природы и агрессивных сред, а также в качестве мелющих тел.

Известны составы шихты на основе природного минерального сырья, в состав которых входят тефрито-базальты, габбронориты [1]. Недостатком материалов, получаемых на основе вышеуказанных горных пород, является использование в качестве инициаторов кристаллизации дефицитного и дорогостоящего диоксида титана, а также летучего и токсичного фтористого кальция (CaF₂) [1].

ВУ 24038 С1 2023.06.30

В авторском свидетельстве [2] описано получение стеклокристаллического материала (каменного литья) на основе осадочных горных пород - песка, доломита, глины, хромита или из шлаков и зол. Однако для улучшения кристаллизационных свойств получаемых материалов и термических характеристик шихта содержит P_2O_5 и SO_3 , которые вводятся сернокислым хромом и апатитами.

Существенным недостатком использования вышеуказанных компонентов шихты является летучесть соединений серы и фосфора, что не обеспечивает стабильности процесса кристаллизации, необходимого соотношения формирующихся фаз и, соответственно, заданных показателей свойств. Кроме того, максимальная температура кристаллизации составляет 920-1000 °С, что связано с большими энергетическими затратами.

В описании изобретения [3] приведены данные по получению стеклокристаллического материала на основе магматических изверженных горных пород - диабаз, базальта, горн-блендита, пироксенового порфирита, шлаков и зол.

Недостатками материала, полученного на основе вышеуказанных компонентов, являются сложность обеспечения соотношения $FeO:Fe_2O_3 = 1,5-2,0$ вследствие необходимости соблюдения определенного окислительно-восстановительного потенциала в печи при варке стекла, а также содержание в составе щелочных компонентов и оксида марганца. Кроме этого, температура кристаллизации составляет 900-950 °С, что является нецелесообразным с точки зрения энергосбережения.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому материалу является шихта для износостойкого петроситалла [4], содержащая следующие компоненты (мас. %): диабаз 84,0-88,0; доломит 32,9, а в качестве инициатора кристаллизации применен оксид хрома 1,0-5,0. Недостатком указанной шихты является сложность, а в ряде случаев невозможность селективной добычи диабазов из-за специфики его залегания в кристаллическом фундаменте юга Республики Беларусь. Кроме этого, шихта имеет довольно высокую температуру варки (1450 °С), а температура кристаллизации составляет 870 °С с выдержкой при ней в течение 1 ч.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез износостойкого и химически устойчивого стеклокерамического материала, получаемого как по ситалловой, так и по камнелитейной технологии на основе сырьевой композиции, содержащей в качестве минеральной основы осадочную глауконитсодержащую вскрышную породу и доступные сырьевые компоненты, интенсификация процесса варки стекла, снижение температуры термической обработки, ускорение процесса кристаллизации и обеспечение заданного фазового состава при достижении степени закристаллизованности материала до 85-90 %.

Решение поставленной задачи достигается тем, что сырьевая композиция для получения стеклокерамического материала содержит глауконитсодержащую вскрышную породу, доломит, технический глинозем, соду кальцинированную и оксид хрома при следующем соотношении компонентов, мас. %: глауконитсодержащая порода 52,4-56,3; доломит 34,1-38,4; технический глинозем 1,9-2,3; сода кальцинированная 6,0-7,0; оксид хрома 0,7-0,9.

В качестве минеральной основы сырьевой композиции применялась осадочная глауконитсодержащая вскрышная порода, являющаяся попутным полезным ископаемым Новодворского месторождения базальтов и туфов Республики Беларусь, залегающая в трех горизонтах: глауконитсодержащие пески и алевриты (горизонт 1), глауконитовые пески (горизонт 2) и алевролиты (горизонт 3). Химический и минеральный состав пород вышеуказанных горизонтов практически идентичен (табл. 1), вследствие этого использовалась их валовая проба, не требующая селективной добычи.

Химический состав проб глауконитсодержащей породы

Индекс пробы	Массовое содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	SO ₃
Горизонт 1	70,07	10,04	0,74	14,19	0,74	-	2,74	-	-	1,48
Горизонт 2	75,65	7,63	-	11,97	0,77	1,30	2,22	-	-	0,46
Горизонт 3	69,53	9,15	0,65	13,65	1,10	0,76	2,70	1,01	0,41	1,05
Глауконитсодержащая порода (валовая)	74,26	8,28	0,79	9,29	1,21	1,79	1,96	0,34	0,14	1,94

Применение глауконитсодержащих пород для получения стеклокерамических материалов неизвестно и предлагается впервые. Они представляют собой глаукониткварцевые слюдястые алевриты и алевролиты. Содержание минерала глауконита ($K(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg), [AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ в породах варьирует в пределах 10-25 мас. %; остальные минералы представлены кварцем (SiO₂), полевыми шпатами (альбит Na[AlSi₃O₈], анортит Ca[Al₂Si₂O₈], ортоклаз K[AlSi₃O₈]), каолинитом (Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈), мусковитом (KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂), сидеритом (FeCO₃), фосфатами ((CH₃O)_nP(O)(OH)_{3-n}).

Благодаря значительному количественному содержанию оксида железа в глауконитсодержащей породе для формирования пироксеновых твердых растворов типа авгита (Ca(Mg, Fe, Al)[(Si, Al)₂O₆]) введение дополнительного количества Fe₂O₃ не требуется, а недостающее содержание оксидов кальция и магния компенсируется введением доломита.

В табл. 2 приведен химический состав используемых сырьевых материалов.

Таблица 2

Химический состав сырьевых материалов

Компоненты шихты	Содержание оксидов, мас. %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	MnO	CuO	TiO ₂	Ag ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	ппп
Глауконитсодержащая порода	72,73	8,70	11,98	1,34	0,66	1,62	0,23	1,79	0,66	0,29	-	-	-
Доломит	3,52	1,6	0,18	20,5	29,5	-	-	-	-	-	-	-	44,7
Глинозем технический	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сода кальцинированная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58,0	-	42,0
Оксид хрома	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0	-

Изобретение поясняется конкретными примерами.

Пример 1.

Шихту для получения расплава стекла готовят по традиционной технологии с сухой подготовкой сырьевых материалов. Варку стекла осуществляют в газовой печи периодического действия при температуре 1420-1430 °С в течение 30 мин, выработку стекла производят при 1250-1260 °С. Изготовление образцов стеклокерамического материала производят методом отливки изделий с последующим отжигом при температуре 580 °С и кристаллизацией при 810-830 °С в течение 40 мин. Образцы каменного литья изготавливают из того же расплава стекла отливкой в металлические формы с последующей кристаллизацией изделия непосредственно после его затвердевания в нагретой до 810-830 °С печи в течение 40 мин в соответствии с технологией получения каменного литья.

ВУ 24038 С1 2023.06.30

Составы заявляемых сырьевых композиций и прототипа приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав заявляемых сырьевых композиций и прототипа

Компоненты шихты	Содержание компонентов, мас. %			
	1	2	3	Прототип [4]
Глауконитсодержащая порода	52,4	54,2	56,3	-
Диабаз	-	-	-	84,0-88,0
Доломит	38,4	36,7	34,1	32,9
Глинозем	2,3	2,0	1,9	-
Сода кальцинированная	6,0	6,3	7,0	-
Оксид хрома	0,9	0,8	0,7	1,0-5,0

Расчетный оксидный состав заявляемых стеклокерамических материалов представлен в таблице 4.

Таблица 4

Оксидный состав заявляемых стеклокерамических материалов

№	Содержание оксидов, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	MnO	CuO	TiO ₂	Ag ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃
1	49,23	8,94	7,89	10,80	14,77	1,05	0,15	1,16	0,42	0,13	4,36	1,10
2	50,22	8,93	8,10	10,26	13,95	1,08	0,16	1,19	0,43	0,12	4,56	1,00
3	50,92	8,91	8,24	9,45	13,58	1,10	0,17	1,22	0,44	0,11	4,96	0,90

Особенностью данного изобретения является возможность получения стеклокерамических материалов двумя вышеприведенными технологическими методами.

При термической обработке благодаря использованию инициатора кристаллизации - оксида хрома и формированию на первом этапе центров кристаллизации со структурой хромшпинелида ((Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)₂O₄), формируется основная химически- и износостойкая пироксеновая фаза - твердый раствора типа авгита (Ca(Mg, Fe, Al)[(Si, Al)₂O₆]), что обеспечивает максимальную степень кристаллизации и комплекс физико-химических свойств материалов, показатели которых приведены в табл. 5.

Кроме этого, заявляемый состав сырьевой композиции обеспечивает снижение температуры варки стекла (на 20-30 °С) и кристаллизации (на 40-50 °С). Полученные из заявляемой шихты материалы отличаются повышенными по сравнению с прототипом значениями микротвердости, при этом износостойкость практически в 1,5-2 раза выше, чем у прототипа (табл. 5).

Изобретение позволяет расширить минерально-сырьевую базу Республики Беларусь за счет использования глауконитсодержащих осадочных вскрышных пород Новодворского месторождения для получения стеклокерамических материалов, а также будет способствовать улучшению экологической ситуации прилегающей территории.

Таблица 5

Физико-химические свойства материалов, полученных из заявляемых сырьевых композиций

Наименование свойств	Индекс стеклокерамического материала			
	1	2	3	Прототип [4]
Температура варки стекла, °С	1420-1430	1420-1430	1420-1430	1450
Температура выработки, °С	1250-1260	1250-1260	1250-1260	1380-1390
Температура термообработки, °С	810-830	810-830	810-830	860-870

Наименование свойств	Индекс стеклокерамического материала			
	1	2	3	Прототип [4]
Время выдержки, мин	40	40	40	60
Плотность, кг/м ³ стеклокерамика каменное литье	2890	2890	2890	2870
	2940	2940	2940	-
Микротвердость, МПа: стеклокерамика каменное литье	11150	11200	11215	10500-10700
	12000	12000	12005	-
Предел прочности при сжатии, МПа: стеклокерамика каменное литье	830	835	830	-
	890	890	890	-
Химическая устойчивость полученных материалов, %: 1н H ₂ SO ₄ 1н NaOH	99,29-99,98	99,29-99,98	99,29-99,98	99,40
	99,07-99,15	99,07-99,15	99,07-99,15	98,5-99,20
Износостойкость: длина вытертой твердосплавным контртелом лунки под нагрузкой 1 кг в течение 10 мин, мм	1,7	1,7	1,7	2,64

Возможность получения не только стеклокерамического материала, но и каменного литья из заявляемой сырьевой композиции позволит получить достаточно широкую линейку различных видов химически устойчивых и износостойких изделий, широко используемых в горнодобывающей, химической, металлургической и других отраслях промышленности, а также позволит сократить импорт аналогичных деталей.

Изобретение представляет интерес для предприятий горнодобывающей промышленности, металлургической, легкого машиностроения и промышленности строительных материалов Республики Беларусь, а также способствует улучшению региональной экологической напряженности за счет использования попутных полезных ископаемых - глауконитсодержащих песков, алевритов и алевролитов, являющихся отходами добычи полезного ископаемого - базальтов и туфов Новодворского месторождения Республики Беларусь.

Источники информации:

1. СУЛЕЙМЕНОВ С.Т. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана. Алма-Ата, 1969, с. 70, 142-268.
2. SU 1010037, 1983.
3. SU 937375, 1982.
4. БОБКОВА Н.М. и др. Получение износостойких петроситаллов на основе диабазов Республики Беларусь. Весці НАНБ. Сер. хім. навук, № 1, 2002, с. 92-95.