

¹С.Е.Баранцева, ¹Н.М.Бобкова, ¹А.П.Кравчук, ²Н.В. Аксаментова

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск;

²Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси, Минск

ОТХОДЫ МИКАШЕВИЧСКОГО РУП «ГРАНИТ» – ПЕРСПЕКТИВНАЯ СЫРЬЕВАЯ ОСНОВА ДЛЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Изучена возможность получения стеклокристаллических материалов с высокими физико-механическими и химическими свойствами по ситалловой, камнелитейной и порошковой технологиям. Выявлены различия в формировании структуры и фазового состава при использовании различных технологических методов. Сделан вывод о перспективности синтеза стеклокристаллических материалов на основе отходов Микашевичского РУП «Гранит».

В настоящее время огромное значение для экономики республики имеет расширение минерально-сырьевой базы силикатной промышленности, решение вопросов энерго- и ресурсосбережения, а также экологических задач.

К наиболее значительному по мощности разрабатываемому месторождению строительного камня относится Микашевичское, расположенное на юге Беларуси. Главными типами горных пород в его пределах являются разнообразные гранитоиды (диориты, гранодиориты, граниты, лейкограниты), имеющие близкий минеральный состав и преимущественно крупно- и среднезернистую структуру, и породы основного состава (метадиабазы, метагаббро-диабазы и метагабброиды), имеющие призматически-офитовую, нередко призматически-зернистую структуру тонко-, мелко- и среднезернистых разновидностей. В последнее время соотношение гранитоидов и метадиабазов в карьере составляет 85:15. При производительности 5 млн м³ дорожного щебня, используемого в качестве наполнителя тяжелых бетонов, балластного слоя железнодорожных путей, компонента асфальтобетонных и дорожных покрытий, образуется около 1 млн м³ отходов в виде некондиционных мелких фракций и циклонной пыли.

Согласно данным литературы [1–3] на основе различных горных пород — изверженных (базальт, диабаз, гранит, нефелиновый сиенит и др.), осадочных (пески, глины, мергели, каолины и др.) и метаморфических (гнейсы, сланцы, мраморы, серпентиниты и др.) получены пироксеновые стеклокристаллические материалы, обладающие высокой твердостью, износостойкостью, механической прочностью и химической устойчивостью.

Цель работы — получение пироксеновых петроситаллов и каменного литья с плотной однородной структурой и заданным фазовым составом, обеспечивающим комплекс высоких физико-химических свойств.

Стекла для петроситалла синтезировались в фарфоровых тиглях в газовой печи при температуре 1440–1450°C, отливались на металлическую плиту и охлаждались, затем они подвергались термической обработке, а при получении каменного литья горячие заготовки, отлитые из расплава, помещались в печь, нагретую до 780–800°C и выдерживались 30 мин. Петроситалл получали одностадийной термической обработкой стекла при 800–850°C в течение 1 ч и методом термопластического формования массы, приготовленной из тонкомолотого стекла с удельной поверхностью 5000–6000 см²/г и парафина, с последующим спеканием и кристаллизацией изделий.

Комплексное экспериментальное исследование включало синтез стекол на основе горных пород, химический состав которых приведен в табл. 1, изучение структуры, фазового состава, физико-механических и химических свойств стеклокристаллических материалов.

Таблица 1

Химический состав применяемых горных пород

Наименование породы	Содержание оксидов, мас. %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Метадиабаз	53,45	0,98	16,91	4,13	5,32	0,16	4,29	5,96	4,30	2,67	0,45	0,14
Гранит	73,32	0,26	12,42	1,01	1,49	0,05	0,62	1,94	3,18	5,41	0,12	0,13
Смесь гранитоидов и метадиабазов	60,23	0,92	15,21	8,59	0,79	3,21	4,31	2,45	4,41	0,10	0,35	

Анализ химического состава пород, приведенного в табл. 1, позволил сделать вывод, что для формирования пироксеновой фазы в стеклокристаллических материалах, получаемых из стекол, необходимо дополнительное введение CaO и MgO, что восполнялось мелом и магнезитом. В качестве технологической добавки вводилось 5% (здесь и далее по тексту мас. %) Na₂O, а в качестве стимулирующей кристаллизацию добавки 1% Cr₂O₃.

Сырьевые композиции исследуемых серий приведены в табл. 2.

Пределы содержания основных компонентов в 5 составляли: SiO₂ 51,5–40,6; Al₂O₃ 12,5–16,7; FeO+Fe₂O₃ 8,6–10,5; CaO 14,8–24,8; MgO 2,9–17,4; Na₂O+K₂O 9,4–10,6 (серия Д) и SiO₂ 55,6–69,7; Al₂O₃ 9,4–11,8; FeO+Fe₂O₃ 1,9–2,4; CaO 1,4–20,7; MgO 0,6–20,5; Na₂O+K₂O 11,3–13,3 (серия Г). Результаты изучения стеклообразования и кристаллизации в системах на основе метадиабазы (серия Д) и гранита (серия Г) приведены в табл. 3.

Таблица 2

Сырьевые композиции для исследуемых расплавов

Исследуемые серии стекол	Компоненты шихты, мас. ч						
	Метадиабаз	Гранит	Смесь гранитоидов и метадиабазов	CaCO ₃	MgCO ₃	Na ₂ CO ₃	Cr ₂ O ₃
Серия Д	75–95	–	–	9,01– 18,2	10,45– 41,8	8,6	1,0
Серия Г	–	75–95	–	9,01– 18,2	10,45– 41,8	8,6	1,0
Серия ДГ	40–60	35–55	–	9,3	10,5	8,6	1,0
Состав СГМ	–	–	85	9,3	10,5	8,6	1,0

Таблица 3

Результаты изучения стеклообразования и градиентной кристаллизации

№	Визуальная характеристика стекла	Интервал ситалловой структуры, °С
Серия Д		
1 Д	Кристаллизация при выработке	810–1050
2 Д	Кристаллизация при выработке	820–1050
3 Д	Стекло	860–1050
4 Д	Кристаллизация при выработке	830–1050
5 Д	Стекло	750–1050
6 Д	Стекло	715–1050
7 Д	Кристаллизация при выработке	800–1050
8 Д	Стекло	790–1050
9 Д	Стекло	790–1050
10 Д	Стекло	760–1050
11 Д	Кристаллизация при выработке	760–1050
12 Д	Стекло	800–1050
13 Д	Стекло	840–1050
14 Д	Стекло	825–1050
15 Д	Стекло	820–1050

Серия Г		
№	Визуальная характеристика стекла	Интервал ситалловой структуры, °С
1 Г	Непровар	Отсутствует
2 Г	Непровар	то же
3 Г	Непровар	“ „
4 Г	Кристаллизация при выработке	“ „
5 Г	Кристаллизация при выработке	“ „
6 Г	Стекло	“ „
7 Г	Кристаллизация при выработке	“ „
8 Г	Кристаллизация при выработке	850–1050
9 Г	Стекло	855–1050
10 Г	Стекло	855–1050
11 Г	Кристаллизация при выработке	855–1050
12 Г	Кристаллизация при выработке	Отсутствует
13 Г	Стекло	Отсутствует
14 Г	Стекло	Отсутствует
15 Г	Стекло	855–1050

Расплавы, синтезированные на основе гранита, отличались повышенной вязкостью по сравнению с расплавами на основе метадиабаза, вероятно, из-за повышенного количества оксида кремния и небольшого содержания оксида железа. Замечено, что с повышением содержания MgO в стеклах, склонность их к кристаллизации в процессе выработки усиливалась.

Изучение кристаллизационной способности градиентным методом показало, что все стекла на основе метадиабазов объемно кристаллизовались при термообработке в интервале 750–1050°С без деформации с формированием ситаллоподобной структуры (табл. 3). Дифференциально-термический анализ стекла 5 Д, выбранного нами в качестве наиболее перспективного для получения стеклокристаллического материала (рисунок, кривая 1), подтвердил высокую склонность его к кристаллизации. Так, на его термограмме в интервале температур 650–720°С четко прослеживается эндоэффект, который соответствует процессу размягчения и, возможно, образованию центров кристаллизации, а также интенсивный экзоэффект с максимумом при температуре 810°С, свидетельствующий об активном формировании кристаллической фазы.

Стекла на основе гранита практически не кристаллизуются объемно (табл. 3) и не могут быть основой для получения стеклокристаллических материалов.

Совместное использование метадиабазы и гранита позволило синтезировать при температуре 1450°C оптимальный состав стекла серии ДГ, шихтовая смесь которого содержала, мас.ч: метадиабаз 40,0; гранит 55,0; углекислый магний 10,5; углекислый кальций 9,3; углекислый натрий 8,6; оксид хрома 1,0. Мелкокристаллическая объемная кристаллизация стекла ДГ происходила в интервале 760–1050°C. Термообработка при 850°C в течение 1 ч обеспечивает получение петроситалла с плотной, однородной ситалловой структурой и размерами кристаллов менее 1 мкм. Фазовый состав петроситалла представлен диопсид-авгитовым твердым раствором.

Анализ результатов вышеприведенных исследований и проектирование состава стекла на основе гранитных отсеков позволили получить ситализирующееся стекло СГМ. Идентичность кривых дифференциально-термического анализа стекол 5 Д и СГМ, приведенных на рисунке 1, свидетельствует о высокой кристаллизационной способности и перспективности использования стекла СГМ для получения стеклокристаллических материалов.

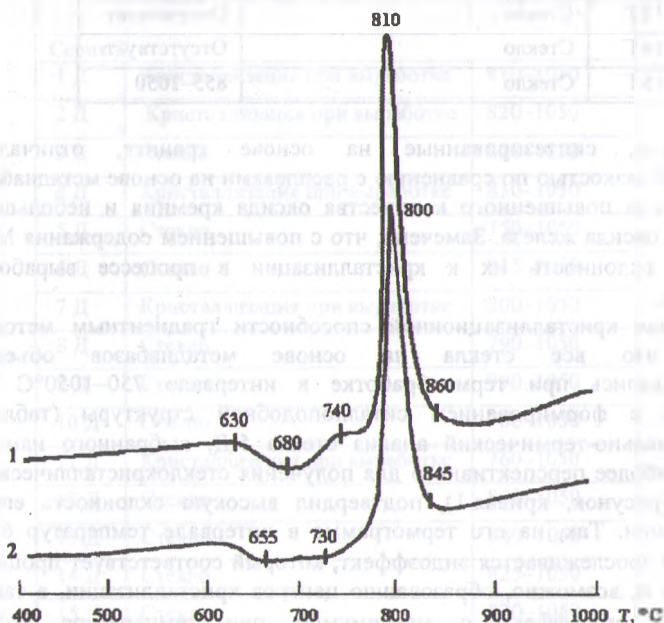


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа стекла 5 Д (1) и стекла СГМ (2)

При изучении процесса кристаллизации стекла СГМ выявлены следующие особенности. Образующиеся уже в процессе охлаждения расплава стекла кристаллы хромшпинелида, отвечающие составу хромпикотита $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$, являются центрами кристаллизации для пироксеновых фаз, которая происходит сначала по сферолитовому типу, а затем образуются твердые растворы.

Электронномикроскопическое изображение поверхности сколов образцов петроситалла и каменного литья свидетельствует о плотной, однородной структуре обоих материалов, отличающейся только размерами кристаллических образований: 1–2 и 8–10 мкм соответственно.

Фазовый состав полученного петроситалла и каменного литья идентичен и представлен твердыми растворами диоксида – $CaMg(SiO_3)_2$, алюминооксида – $Ca(Mg, Fe^{3+}, Al)(Si, Al)_2O_6$; выявлено присутствие некоторого количества нефелина – $(Na, K)Al_2Si_2O_8$.

Для получения малогабаритных деталей сложной конфигурации ситалловая технология не пригодна, поэтому были проведены исследования возможности изготовления петроситалловых изделий методом термопластического прессования. Особенностью вышеуказанного метода является необходимость проведения двухстадийного режима ситаллизации: 1 стадия – $800^\circ C - 1$ ч, 2 стадия – $1050^\circ C - 1$ ч. Это объясняется тем, что на 1-ой стадии термообработки изделие весьма интенсивно кристаллизуется, чему способствует развитая площадь поверхности, понижающая энергию активации процесса кристаллизации. Количество остаточной стеклофазы, скрепляющее кристаллики, минимально, в результате чего прочностные характеристики изделия невысоки. Увеличение количества стеклофазы на 2-ой стадии термообработки приводит к интенсификации процессов спекания и получению петроситалла с монолитной, плотной, тонкокристаллической структурой и высокими физико-химическими свойствами.

Таблица 4

Основные показатели свойств петроситаллов и каменного литья

Свойства	Петроситалл Д	Петроситалл СГМ	Каменное литье СГМ
Плотность, $кг/м^3$	3015	2930	2950
Температура начала размягчения, $^\circ C$	970–980	970–980	970–980
Микротвердость, МПа	9600–9800	8900–9300	9100–9150
Кислотостойкость, 5	99,84	99,71	99,92
ТКЛР, $(\alpha \cdot 10^7 K^{-1})$ в интервале $20-300^\circ C$	108	104–106	102
Коэффициент износостойкости, 5/ч	0,027	0,031	0,026

В табл. 4 приведены сравнительные характеристики физико-химических и термических свойств петроситаллов и каменного литья оптимальных составов.

Подтверждена возможность получения высокоизносоустойчивых и химически стойких пироксеновых петроситаллов и каменного литья на основе горных пород кристаллического фундамента Беларуси – гранитоидов и метадиабазов. Изучен механизм кристаллизации стекол пироксенового состава и подтверждено, что критериальным фактором, обеспечивающим вышеуказанный комплекс свойств, является формирование в стеклокристаллических материалах химически устойчивого и механически прочного пироксенового твердого раствора из диоксида – $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, алюмодиоксида – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$; алюмоавгита – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$. Использование гранитных отсеков Микашевичского РУП «Гранит» исключает сложный процесс селективной добычи метадиабазов в карьере, обеспечивая при этом решение задач материало- и ресурсосбережения, а также импортозамещения.

Благодаря комплексу высоких механических и химических свойств, применение изделий из петроситалла и каменного литья возможно в различных отраслях промышленности и техники, где условия эксплуатации сопряжены с комбинированным воздействием трения различной природы и агрессивных сред.

Список литературы

1. Безбородов М.А. Стеклокристаллические материалы. – Минск: Наука и техника, 1982.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. – Минск: БГУ, 1974.
3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1988.

**С.Е.Баранцева, Л.Ф.Папко, Ю.Г.Павлюкевич, Ю.С.Радченко,
Ю.А.Климош**

Белорусский государственный технологический университет, Минск ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКОЛ, СТЕКЛОВИДНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Установлена возможность использования отходов обогащения железных руд в качестве сырьевой основы для получения стекол, стекловидных и стеклокристаллических материалов и определены их основные физико-химические свойства. Изучены цветовые характеристики архитектурно-строительных стекол, особенности формирования структуры