

С.Е. Баранцева, Н.М. Бобкова, Н.В. Аксаментова

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,<sup>2</sup>Институт геологических наук НАН Беларуси, г. Минск**ПОЛУЧЕНИЕ КАМНЕЛИТЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Исследования по использованию природных минеральных ресурсов и отходов промышленности имеют большое значение как с позиций расширения сырьевой базы Республики Беларусь, так и с позиций ресурсо- и энерго-сбережения.

На протяжении ряда лет на кафедре технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета при участии Института геологических наук НАН Беларуси проводятся исследования возможности синтеза различных силикатных материалов (ксамрики, стекла, глазурей, минеральных волокон, петроситаллов, каменного литья) на базе горных пород кристаллического фундамента юга Беларуси [1, 2].

Каменное литье, обладающее высокой химической стойкостью и хорошей сопротивляемостью абразивному износу [3], является одним из основных заменителей металлов. В виде простых и сложных изделий каменное литье широко применяется для защиты от коррозии реакционной химической аппаратуры для футеровки печей, котлов и бункеров горнообогатительных предприятий, в качестве мелющих тел для помола твердых материалов в шаровых мельницах.

Целью настоящего исследования являлась разработка составов каменного литья и оптимизация технологических параметров получения из него износостойких мелющих тел (цильбесов) по камнелитейной технологии на основе горных пород, добываемых на Микашевичском месторождении строительного камня. Среди них наибольший интерес представляют породы основного состава – мелкозернистые метадиабазы и среднезернистые метагаббро-диабазы, близкие по химическому составу к базальтам (табл. 1), традиционно используемым в камнелитейном производстве [3]. В пределах месторождения эти породы встречаются среди гранитоидов в виде останков и ксенолитов размером до 10-25 м и более, протягивающихся на расстояние в несколько сотен метров. Наиболее крупные тела этих пород развиты в северо-восточной части карьера. Контакты их с гранитоидами обычно неровные; часто наблюдаются постепенные переходы через зону пород среднего состава – микродиоритов. Ввиду тесной пространственной связи пород различного состава селективная добыча отдельных разновидностей затруднена. Поэтому были проведены экспериментальные исследования шихты горных пород (смесь «СМК»), составленной из метадиабазов, метагаббро-диабазов, микродиоритов и гранитов, взятых в соотношениях, близких к природным (табл. 1).

Анализ литературных данных показал, что химические составы каменного литья колеблются в сравнительно небольших пределах и примерно соот-

ветствуют следующей области составов (мас. %):  $\text{SiO}_2$  46-50%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12-15%;  $\text{TiO}_2$  2-3%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3-9%;  $\text{FeO}$  7-10%;  $\text{CaO}$  7-10%;  $\text{MgO}$  7,5-11%;  $\text{R}_2\text{O}_3$  2,5-4,5%;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,15-2,8%. Так, согласно данным [4] прогрессивные камнелитые материалы имеют следующий состав (табл. 2).

Таблица 1

Средний химический состав горных пород Микашевичского месторождения

Оксиды	1	2	3	4	5
$\text{SiO}_2$	50,06	52,10	54,14	71,93	57,45
$\text{TiO}_2$	1,19	1,11	0,99	0,20	0,86
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,13	16,79	17,13	14,39	16,43
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,78	4,85	4,74	0,08	3,72
$\text{FeO}$	5,37	5,96	5,10	1,80	4,60
$\text{MnO}$	0,18	0,17	0,14	0,03	0,13
$\text{MgO}$	3,99	4,00	3,39	1,09	3,09
$\text{CaO}$	8,26	7,59	6,62	1,90	5,94
$\text{Na}_2\text{O}$	3,25	3,46	3,71	3,64	3,56
$\text{K}_2\text{O}$	2,28	1,95	2,21	4,52	2,70
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,43	0,40	0,34	0,12	0,32
$\text{SO}_3$		0,63	0,53		0,38
П.п.п.	1,08	0,99	0,96	0,30	0,82
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Примечание\*: 1 – металиабазы; 2 – метагаббро-диабазы; 3 – микродиориты; 4 – граниты; 5 – средневзвешенный состав горных пород восточной части Микашевичского месторождения – смесь «СМК», включающая названные выше разновидности пород в соотношении 10 : 35 : 30 : 25.

Поскольку усредненный химический состав шихты Микашевичского месторождения отличается повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$ , для стимулирования направленного процесса кристаллизации расплава использовались оксиды хрома и железа, способствующие образованию пироксеновой фазы, определяющей технологические и физико-механические свойства камнелитых материалов [4, 5].

При выборе составов расплавов был применен метод математического планирования эксперимента с использованием симплекс решетчатого плана Шеффе [6, 7]. Область составов находилась в пределах: 89-93% смеси горных пород «СМК», 1-5% магнезитового порошка, 1-5% оксида хрома, 5% доломита (содержание доломита было принято постоянным). Шаг варьирования компонентов составлял 1%. Состав использованных сырьевых материалов приведен в табл. 3.

Усредненный состав прогрессивных камнелитых материалов

Состав шихты	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
азальт, орблендит, ромит	46,0	2,9	14,3	6,9	8,8	9,6	8,4	1,7	1,0
азальт, оломит, магнезит, ромит	46,6	2,8	13,9	6,5	7,6	10,7	9,0	1,8	0,9
диабаз, ромит	48,4	2,0	12,1	9,0	9,8	7,8	6,8	2,5	1,5
ируксеновый торфирит, ромит	49,5	2,0	15,0	3,7	9,0	7,6	9,6	2,4	1,5

Как показали эксперименты, расплавы, содержащие более 3 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нетехнологичны. Наилучшая ситаллоподобная структура отмечена у трех составов этой серии. Основной кристаллической фазой являются твердые растворы на основе диопсида (CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>).

Таблица 3

Состав сырьевых материалов

Компоненты	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Смесь "СМК"	57,45	0,89	16,43	3,72	4,60	5,94	3,09	3,56	2,70	—
Доломит	1,5–2	—	1–1,5	0,3	—	3,2	18–20	—	—	—
Магнезитовый порошок	3–4	—	—	—	—	2,3	13–95	—	—	—
Оксид хрома	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99,0

В результате компьютерной обработки выделена область, отвечающая максимальному выделению кристаллической фазы, которая лежит в пределах (мас. %): диабаз 89–90%; MgO 3–4%; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2–3%. Как и следовало ожидать, составы этой области имеют наиболее высокие показатели микротвердости (9965–10356 МПа). На примере одного из составов (состав № 7) изучена зависимость микротвердости от температуры термообработки (табл. 4) и установлено, что оптимальный температурный интервал для кристаллизации «сверху» составляет 850–900°C.

Для оптимизации состава расплава и улучшения технологических параметров при синтезе образцов по камнелитовой технологии и в соответствии с техническим заданием предприятия (ГПП «Березастройматериалы») необходимо было снизить температуру синтеза расплава, температуру кристаллизации «сверху» и сократить временные параметры термообработки. Анализируя полученные температурные данные и учитывая опыт ряда исследователей, работающих в данной области [3, 4], экспериментальный состав шихты № 7 был подкорректирован введением сверх 100% дополнительного количества доломита, мела и оксида железа. Откорректированный состав оказался

оптимальным как по технологическим и кристаллизационным параметрам, так и по показателям физико-механических и химических свойств.

Таблица 4

*Микротвердость образцов после термообработки в течение 1 часа*

Температура термообработки, °С	650	700	750	800	850	900	950
Микротвердость, МПа	6100	7350	8050	8550	10350	10550	10000

Для достижения необходимой вязкости расплава, обеспечивающей формирование камнелитых изделий без кристаллизации струи, обычно применяются корректирующие добавки оксидов щелочных металлов. В ходе эксперимента в качестве такой добавки был использован содовый «плав», представляющий собой отходы Гродненского ПО «Азот» и содержащий около 95%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Добавка «пlava» позволила снизить температуру варки расплава на 50-70°С, а температуру кристаллизации «сверху» на 100-120°С, что уменьшает энергозатраты на 20-25% без ущерба для технологических свойств образцов. Полученное таким образом каменное литье имеет следующие технические характеристики:

Температура варки, °С 1420 -1440.

Температура термообработки, °С 810-830.

Плотность, кг/м<sup>3</sup> 3100-3200.

Коэффициент износоустойчивости, % / час 0,040-0,045.

Микротвердость, МПа 8900-10000.

Химическая устойчивость, % :

в 1N NaOH 98,9 – 99,1;

в 1N HCl 99,6 – 99,5 ;

в H<sub>2</sub>O 99,8 – 99,7.

Фазовый состав полученного материала представлен пироксеновыми твердыми растворами, в которые входят диопсид ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), геденбергит ( $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и эгирин ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Количество кристаллической фазы приближается к 90%, что и придает камнелитым изделиям необходимые физико-химические и механические свойства.

Возможность значительной вариации содержания оксидов в составе каменного литья за счет широкого гетеро- и изовалентного изоморфизма пироксенов допускает использование не только горных пород типа «СМК» (табл. 1), но и близких по составу разновидностей пород других месторождений республики.

Производство камнелитейных изделий является экологически безопасным и малоотходным, так как тонкомолотые отработавшие свой цикл мелющие тела (цельпелбсы) используются в качестве добавок (до 5%) при производстве фрикционных дисков из шихты на железной основе для тракторов МТЗ на Молодечненском заводе порошковой металлургии.

### Список литературы

1. Перспективы использования горных пород основного состава юга Беларуси для производства минеральных волокон / Н.В. Аксаментова, Н.А. Кожемякина, С.Е. Баранцева и др. // Литосфера. – 1998. – №8. – С. 97-107.
2. Использование диабазов в силикатной промышленности / И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко, С.Е. Баранцева и др. // Материалы Междунар. конф. «Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе республики Беларусь» – Мн., 1999. – С. 92–93.
3. Хан Б.Х., Быков И.И. Производство и применение каменного литья. – Киев: УкрНИИНТИ 1968.
4. Технологические режимы производства камнелитых плит высокой размерной точности / Г.Г. Растегаева, Б.Х. Хан и др. // Стекло и керамика. – 1991. – № 8. – С. 3-6.
5. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. – Мн.: БГУ. 1974.
6. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976.
7. Scheffe H. Experiments with Mixtures // J. Roy. Statist. Soc., 1958. – Ser.B, V. 20. № 2. – P. 344-360.

УДК 666.295.4.

**Т.В. Колонтаева, И.А. Левицкий, Е.М. Дятлова**

Белорусский государственный технологический университет, г.Минск

## **МНОГОЖЕЛЕЗИСТЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Существенная экономия дорогостоящих сырьевых материалов при производстве глазурных покрытий может быть достигнута путем использования отходов различных производств в качестве дешевого железосодержащего дешевого сырья.

Использование оксидов железа для окрашивания глазури обусловлено различным валентно-координационным состоянием ионов железа. В частности, большой интерес представляют собой многожелезистые шламы нейтрализации гальванических стоков методов осаждения с помощью железных электродов, который находит все более широкое применение в гальваническом производстве.

Задачей исследования являлось изучение возможности утилизации гальванических отходов НПО «Ратон» и «Гомсельмаш» (г.Гомель).

Указанное сырье характеризуется достаточно стабильным химическим составом, наличием целого ряда красящих оксидов, что позволяет частично или полностью заменить дорогостоящие керамические пигменты, импортные в нашу республику.

Следует отметить, что остаточная влажность отходов после операции нейтрализации составляет более 70%, что требует их предварительной суш-