

УДК 553.3:666.32/36+666.29+666.11.01

И.А. Левицкий, Ю.Г. Павлюкевич, Ю.А. Климош, С.Е. Баранцева,
Ю.С. Радченко, С.А. Гайлевич

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск, Республика Беларусь

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД БЕЛАРУСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показана принципиальная возможность использования отходов обогащения железных руд Беларуси в составах керамических масс для производства кирпича, плитки облицовочной, майоликовых изделий, а также стекловидных глазурных фриттованных покрытий и стеклокристаллических материалов (петроситаллов и каменного литья).

Отсутствие запасов высококачественного минерального сырья в Республике Беларусь, а также необходимость экономного использования материальных и топливно-энергетических ресурсов требует разработки и совершенствования составов масс на основе местного алумосиликатного сырья. Как известно, горные породы магматического происхождения могут служить заменителями традиционных плавней и кварца в составах смесей для изготовления керамических материалов и изделий [1, 2].

Амфиболовые концентраты Околовского месторождения (Столбцовский район, Минская область), запасы которых в республике весьма масштабны, представляют собой группу породообразующих минералов подкласса цепочечных силикатов и характеризуются отличными от известных пород геолого-минералогическими характеристиками, что обусловлено своеобразием их образования и залегания, характерного для магнетит-кварцевой формации кристаллического фундамента Беларуси. Анализируя химический состав амфиболовых концентратов и "хвостов" от магнитной сепарации железных руд, приведенный в табл. 1, можно предположить, что они являются весьма ценным минеральным сырьем и по своему составу вполне пригодны для получения стеклокристаллических и стекловидных материалов, могут выполнять флюсующую и отошающую функцию в составах керамических масс различного назначения [3].

Таблица 1

Химический состав продуктов обогащения железных руд Околовского месторождения

Сырье	Химический состав, %*												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп
1**	55,95-61,05	0,19-0,24	5,99-6,09	2,41-3,99	14,72-18,22	0,25-0,40	6,34-7,12	4,28-5,12	0,30-0,36	0,83-1,10	0,69-0,86	0,12-0,15	1,09-1,83
2***	49,97-53,09	0,21-0,25	5,83-6,75	7,35-10,00	15,26-18,94	0,21-0,34	6,44-7,40	4,04-4,58	0,40-0,50	0,96-1,20	0,84-0,88	0,12-0,13	1,99-2,51

Примечания: * здесь и далее по тексту содержание приведено в массовых процентах; ** амфиболовый концентрат; *** "хвосты" от обогащения железные руды

Примечания: * здесь и далее по тексту содержание приведено в массовых процентах; ** амфиболовый концентрат; *** "хвосты" от обогащения железных руд

Целью данной работы было исследование возможности использования отходов обогащения природных железосодержащих кварцитов Околовского месторождения Беларуси в составах керамических масс для получения стеновых материалов, майоликовых и плотноспекшихся изделий бытового назначения, плиток для внутренней облицовки стен, а также стекловидных глазурных фриттованных покрытий и стеклокристаллических материалов (петроситаллов и каменного литья).

Для выявления влияния амфиболового концентрата и "хвостов" обогащения железных руд на технологические свойства керамических масс для производства стекловых материалов были исследованы шихты, составленные на основе глины "Лукомль" (Витебской обл.) в сочетании с различным количеством исследуемых добавок.

В ходе эксперимента установлено пластифицирующее действие "хвостов" от магнитной сепарации железных руд на керамическую массу. Так, добавка 20 % данного сырья к глине "Лукомль" повышает число пластичности с 16 до 20. Замечено снижение формовочной влажности с 18 до 14-16 % при сохранении хорошей формовости, а также уменьшение показателя чувствительности керамической массы к сушке.

Наиболее высокими эксплуатационными свойствами обладают образцы из массы с добавкой 20 % "хвостов" обогащения железных руд, обожженные при температуре 1000-1050 °С: предел прочности при сжатии – 43-63 МПа; водопоглощение – 7,7-13,3 %; кажущаяся плотность 2130-2190 кг/м³.

Таким образом, использование исследуемых материалов в производстве стекловых керамических материалов позволяет получать изделий высокой марки (М100-М250 по СТБ 1160).

Вторым этапом данной работы являлось изучение поведения исследуемого сырья в составах керамических масс для получения майоликовых и плотнотспекшихся изделий хозяйственного назначения.

В ходе проведенных исследований установлено флюсующее действие амфиболовых концентратов и "хвостов" от магнитной сепарации железных руд, позволяющее получать изделия с высокими физико-химическими свойствами: водопоглощение изделий, обожженных при температуре 1050 °С, находится в пределах 2,23-4,9 %; плотность – 2020-2510 кг/м³; ТКЛР – $(61,2-67,14) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Фазовый состав изделий представлен α -кварцем, анортитом, гематитом.

Кроме того, установлена принципиальная возможность использования продуктов обогащения железных руд в качестве плавня в производстве керамических плиток для внутренней облицовки стен, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 6141.

Следует отметить, что показатели свойств (водопоглощение, ТКЛР, предел прочности при изгибе) близки у всех составов, обожженных при одинаковой температуре, что указывает на идентичное воздействие исследуемых амфиболовых концентратов и "хвостов" от магнитной сепарации железных руд на спекание керамики. Оптимальной температурой обжига является 1050 °С. При этой температуре показатели водопоглощения находятся в пределах 14-16 %, что обеспечит необходимое сцепление с раствором при облицовке стен. Предел прочности при изгибе составляет 17-23 МПа, значения ТКЛР керамического черепка – $(59,8-63,4) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, что находится в пределах совместимости с ТКЛР глазурей промышленных составов.

Исследования по получению стеклокристаллических материалов на основе метадиабазов, проведенные нами ранее [4], подтвердили возможность их получения как по ситалловой, так и по камнелитейной технологии. Близость составов амфиболовых концентратов и хвостов магнитной сепарации к области пироксенообразования в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ является вполне оправданной предпосылкой для синтеза петроситаллов и каменного литья на их основе.

В результате исследований установлено, что экспериментальные пробы двух видов амфиболовых концентратов и "хвостов" от магнитного обогащения железных руд пригодны для вышеуказанной цели. Расплавы на их основе имеют большую склонность к кристаллизации при выработке.

Необходимость подшихтовки такими компонентами, как доломит, кварцевый песок, кальцинированная сода опадала, поскольку специфический состав исходных компонентов, а именно высокое содержание (до 25 %) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ уже обеспечивает сравнительно неплохие реологические свойства расплава.

Добавка Cr_2O_3 в качестве стимулирующего кристаллизацию компонента эффективна как для петроситаллов, так и для каменного литья. За счет образования первичных центров кристаллизации (хрошпинелиды, магнетит) на них интенсивно формируется пироксеновая фаза (твердые растворы на основе пожонита и авгита), обуславливающая достаточно высокие показатели абразивоустойчивости и химической стойкости.

Основные технологические и физико-химические свойства полученных стеклокристаллических материалов приведены в табл. 2.

Разработанные материалы можно рекомендовать для изготовления кислотоустойких футеровочных изделий (петроситаллы и каменное литье) и мелющих абразивоустойчивых тел (каменное литье).

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства

Основные характеристики материала	Вид материала	
	петроситалл	каменное литье
Технологические:		
- температура синтеза расплава, °C	1430 - 1450	1430 - 1450
- температура ситаллизации, °C	800	770 - 790
- время выдержки при максимальной температуре, ч	1	0,5
Физико-химические:		
- плотность, кг/м ³	3016	2945
- химическая устойчивость в 1 н HCl, %	99,68	99,89
- износоустойчивость, %/ч	не опред.	0,05207
- фазовый состав	пижонит, авгит	пижонит, авгит

При использовании исследуемого минерального сырья мы имеем следующую стеклообразующую систему $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (где $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$), представляющую научный интерес вследствие значительного содержания в составе разновалентных ионов железа и, там самым, обуславливающую целесообразность разработки на ее основе цветных стекловидных покрытий с разнообразными цветовыми и физико-химическими характеристиками [5].

Синтез стекол и стекловидных покрытий осуществлен в боросиликатной системе. Экспериментальные данные показали, что синтез стекол происходит достаточно легко в температурном интервале 1350-1400 °C и выдержке при максимальной температуре 1,5-2 ч. Полученные силикатные расплавы не агрессивны. Стекла окрашены в черно-зеленый цвет, поверхность блестящая. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при выработке не обнаружено, что свидетельствует о возможности получения на основе данных стекол качественных глазурных покрытий.

Стекловидные покрытия, полученные на основе исследованных стекол, характеризуются хорошей кроющей способностью, цветовая гамма представлена красно-коричневыми, шоколадными, темно-коричневыми и желто-зелеными покрытиями.

Исследованием цветовых характеристик покрытий и их фазового состава определено, что кристаллизация железистых фаз – гематита и магнетита обуславливает формирование красно-коричневого глазурного покрытия. Выделение же в глазурах пироксеновой фазы приводит к формированию покрытий в основном матовой и полуматовой фактуры и вызывает желто-зеленое окрашивание. Выявлено, что качественное и количественное соотношение выделяющихся кристаллических фаз обусловлено химическим составом и структурой исходных глазурных стекол. Определяющим фактором, влияющим на кристаллизационный процесс, выступает соотношение

$(R_2O+RO)/(Al_2O_3+B_2O_3+Fe_2O_3)$. При избытке (R_2O+RO) (оксиды доноры кислорода) кристаллизуется пироксеновая фаза. При недостатке (R_2O+RO) преобладающая часть ионов железа находится в шестикоординированном состоянии и образует железокислородные области, что и определяет интенсивное выделение при обжиге несиликатной фазы – гематита.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что амфиболовые концентраты и "хвосты" магнитной сепарации железных руд Околовского месторождения обладают благоприятным комплексом технологических свойств. Они могут применяться для производства стеновых керамических материалов в количестве 10-20 %, в составе масс для плиток внутренней облицовки стен при содержании 8 %, а также в качестве флюсующего компонента в майоликовых и плотнотспекшихся керамических массах низкотемпературного обжига в количестве 5-20 %. Их можно использовать для получения глазурных фритт, петроситаллов и каменного литья в количестве соответственно 55-70 % и 85-100 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hannicke H. Natursteinmehle Entstehung und Verwendung moglichkeiten im Bereich der Keramischen Industrie / H. Hannicke, E. Wachhol // Sprechsaal Inter. Ceram. Class Magasine. 1987. B.120, № 2. S.113-115.
2. Ильина В.П. Керамические плитки на основе кварцполе-вошпатовых пород горно-промышленных предприятий Карелии / В.П. Ильина, В.В. Синцова // Стекло и керамика. 1994. № 1. С.16-18.
3. Химический состав породообразующих минералов кристаллического фундамента Беларуси / А.А. Архипова и др. Мн.: ИГН НАН Б, 1997. 168 с.
4. Бобкова Н.М. Получение износостойких петроситаллов на основе диабазов Республики Беларусь / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.И. Галабурда // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2002. № 1. С. 92-95.
5. Радченко Ю.С. Синтез цветных глазурных покрытий на основе метадиабазов / Ю.С. Радченко, И.А. Левницкий // Стекло и керамика. 2000. № 12. С. 20-23.

УДК 678.5.067.002.8

В.Т. Липик, В.Н. Марцуль, Ю.М. Сапего*, Ю.В. Полянская

Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет",

*Отдел организации аналитического контроля Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь

ЭМИССИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Представлены результаты исследований продуктов термодеструкции полиэтилентерефталата на предмет содержания ароматических и полициклических ароматических веществ, способных послужить основой для образования диоксинов. Исследован состав газовой и твердой фазы при термодеструкции ПЭТФ, а также отдельно состав веществ, конденсирующихся из газовой фазы. В результате работы установлено, что в газовой фазе при горении ПЭТФ содержатся бифенилы, флуорен, флуоренон, терфенилы, а также другие полициклические ароматические вещества, которые при окислении, хлорировании и других реакциях могут образовывать диоксины.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) незаменим в производстве пластиковой тары, химических волокон, плёнок. Большинство изделий из ПЭТФ находятся в эксплуатации непродолжительное время, после чего попадают в отходы. Проблема вторичной переработки ПЭТФ становится актуальной, поскольку объём упаковочного материала