ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Сборник научных трудов

Российская Академия Наук

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Сборник научных трудов

Апатиты
2017

УДК 622.7:666.667
Г 35

Г 35 **Геоэкологические проблемы переработки природного и техногенного сырья:** сб. науч. тр. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2017. –154 с.

ISBN 978-5-91137-365-8

Выпуск сборника научных трудов приурочен к 80-летию со дня рождения профессора Виктора Николаевича Макарова (5.09.1937 — 27.08.2004), известного ученого — геолога, специалиста в области строительного материаловедения и геоэкологии. Материалы, представленные в издании, посвящены изучению актуальных геоэкологических проблем, связанных с переработкой природного сырья и техногенных отходов горно-обогатительных и химических производств, получению строительных и технических материалов.

Книга представляет интерес для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области геоэкологии, рационального использования минерального сырья, строительного материаловедения, обогащения полезных ископаемых.

Ответственные редакторы: д.т.н. Д. В. Макаров, к.т.н. О. В. Суворова
Рецензенты: к.т.н. П. Б. Громов, к.т.н. Г. В. Митрофанова

УДК 622.7:666.667

Научное издание
Технический редактор В. Ю. Жиганов
Подписано в печать 30.06.2017. Формат 70x108 1/16.
Усл. печ. л. 13,47. Тираж 300 экз. Заказ № 35.
ФГБУН КНЦ РАН
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14

ISBN 978-5-91137-365-8
© Коллектив авторов, 2017
© ФГБУН Кольский научный центр РАН, 2017
© ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева, 2017

Russian Academy of Sciences

KOLA SCIENCE CENTER

I.V.TANANAEV INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF RARE ELEMENTS AND MINERAL RAW MATERIALS

GEOENVIRONMENTAL ASPECTS OF PROCESSING OF NATURAL AND ANTHROPOGENIC MINERALS: COLLECTED RESEARCH PAPERS

Collection of Scientific Papers

Apatity
2017

UDC 622.7:666.667

Geoenvironmental aspects of processing of natural and anthropogenic minerals: collected research papers. Apatity: Publ. by the RAS Kola Science Center, 2017.- 154 p.

ISBN 978-5-91137-365-8

The book is arranged to commemorate the 80th anniversary of the birth of Viktor Nikolaevich Makarov (5.09.1937 – 27.08.2004), a prominent scientist, geologist, expert in the building materials science and geoecology. The presented research papers highlight the important geoenvironmental problems of processing of natural minerals and byproducts of mining, concentrating and chemical processes, and manufacturing of construction and technical materials. The book is of interest for researchers and engineers, undergraduate and post-graduate students majoring in geoecology, sustainable utilization of mineral raw materials, the building materials science, and mineral concentration.

Editors-in-Chiefs: D. V. Makarov, Dr.Sc. (Engineering), O. V. Suvorova, PhD (Engineering)
Reviewers: P. B. Gromov, PhD (Engineering), G. V. Mitrofanova, PhD (Engineering)

UDC 622.7:666.667

ISBN 978-5-91137-365-8
© Composite Authors, 2017
© I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, 2017
© Kola Science Centre of the RAS, 2017

Содержание

		Стр.
Бастрыгина С. В., Конохов Р. В.	Влияние модифицирующих добавок на свойства жаростойкого вермикулитобетона.....	10
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В.	Углеродсодержащие огнеупоры из кианитовой руды...	16
Герасимова Л. Г, Щукина Е. С.	Титаносиликатные наполнители для технических материалов.....	23
Гришин Н. Н., Иванова А. Г.	Переработка кианитового концентрата из руды Кейвского месторождения для получения корунда.....	32
Гришин Н. Н, Кочеткова Т. В.	Получение высокотемпературных фаз в вермикулите.....	39
Гришин Н. Н, Кочеткова Т. В., Щербина Н. Ф.	Керамические пигменты на основе титаномагнетита.....	45
Даувальтер В. А., Кашулин Н. А.	Загрязнение озера Имандра ртутью: проблема и ее история.....	51
Калинкин А. М., Гуревич Б. И., Тюкавкина В. В., Калинкина Е. В., Серова Е. С.	Механоактивированное композиционное вяжущее на основе портландцемента и титаномагнетитового концентрата.....	70
Кременецкая И. П., Иванова Т. К., Корытная О. П., Дрогобужская С. В.	Изучение возможности получения магнезиально-силикатного реагента из серпентинсодержащих отходов обогащения АО «Кольская ГМК».....	78
Пак А. А., Сухорукова Р. Н.	О водопоглощении и морозостойкости многослойного полистиролгазобетона.....	88
Светлов А. В., Макаров Д. В., Маслобоев В. А.	Интенсификация выщелачивания цветных металлов из некондиционных медно-никелевых руд.....	92
Слуковский З. И, Лащук В. В., Мартынов Е. В.	Применение факторного анализа при оценке параметров геохимических ассоциаций микроэлементов в загрязненных донных отложениях речных экосистем урбанизированной среды.....	101
Суворова О. В., Манакова Н. К.	Вспененные теплоизоляционные материалы на основе техногенных отходов Кольского полуострова	126
Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Гуревич Б. И.	Композиционные оксихлоридные магнезиальные материалы с добавкой кальций силикатных отходов обогащения апатито-нефелиновых руд.....	132
Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И.	Цементные композиции на основе кремнийсодержащих продуктов переработки шлаков медно-никелевого производства.....	140
Щукина Е. С., Киселев Ю. Г., Самбуров Г. О.	Получение диоксида титана для изолирующих материалов.....	146

Contents

		Page
Bastrygina S. V., Konokhov R. V.	Modifying agents and their effect on the performance of heat-resistant vermiculite concrete.....	10
Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharay T. V.	Carbon-containing refractory materials from kyanite ore	16
Gerasimova L. G., Shchukina E. S.	Titanosilicate fillers for technical materials.....	23
Grishin N. N., Ivanova A. G.	A corundum process from kyanite concentrate (Keivy deposit)	32
Grishin N. N., Kochetkova T. V.	Production of high-temperature phases in vermiculite	39
Grishin N. N., Kochetkova T. V., Shcherbina N. F.	Ceramic pigments based on titanium magnetite	45
Dauwalter V. A., Kashulin N. A.	Mercury pollution of Lake Imandra: history and state of the art	51
Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Tyukavkina V. V., Kalinkina E. V., Serova E. S.	Mechanically activated composite binding agent based on Portland cement and titanomagnetite concentrate	70
Kremenetskaya I. P., Ivanova T. K., Korytnaya O. P., Drogobuzhskaya S. V.	Exploring the possibility of obtaining a magnesia silicate reagent from serpentine-containing concentration waste of the Kola MMC.....	78
Pak A. A., Sukhorukova R. N.	About the water absorption and frost resistance of multilayered polystyrene gas concrete	88
Svetlov A. V., Makarov D. V., Masloboev V. A.	Intensifying the leaching of nonferrous metals from substandard copper-nickel ores.....	92
Slukovsky Z. I., Lashchuk V. V., Martynov E. V.	Assessing of microelements geochemical associations parameters in contaminated bottom sediments of river ecosystems in an urbanized environment by factor analysis.....	101
Suvorova O. V., Manakova N. K.	Foam heat-insulating materials from industrial waste of the Kola Peninsula	126
Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Gurevich B. I.	Composite oxychloride magnesia materials doped with calcium-containing silicate waste of apatite-nepheline ore concentration.....	132
Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I.	Cement composites based on silicon-containing products of reprocessed copper-nickel process slag	140
Shchukina E. S., Kiselev Yu. G., Samburov G. O.	Production of titanium dioxide for insulating materials	146

Посвящается
80-летию со дня рождения В. Н. Макарова –
доктора технических наук, профессора,
заместителя директора ИХТРЭМС КНЦ РАН

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 2017 году исполняется 80 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора Виктора Николаевича Макарова (5 сентября 1937 г. — 27 августа 2004 г.). Настоящий сборник статей посвящен его памяти.

Виктор Николаевич родился в Минске в семье врача. В 1959 г. окончил с отличием Криворожский горнорудный институт по специальности «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых». Работал в НИСе института, в 1965 году защитил диссертацию «Минералогия осадочных руд Яковлевского месторождения и особенности их хлоритизации» на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

В. Н. Макаров — выпускник школы, 1954 год (слева) и ВУЗа, 1959 год

В период с 1965 по 1975 гг. В. Н. Макаров работал в Геологическом институте Кольского филиала АН СССР сначала младшим, а затем старшим научным сотрудником, где занимался изучением структуры и минералогии ряда месторождений Печенгского рудного поля, разработкой методов оценки потенциальной рудоносности интрузивных тел с целью выбора первоочередных объектов поисковых работ и критериев на богатые разности медно-никелевых руд, исследованиями по обоснованию возможностей повышения полноты и комплексности использования руд. Виктор Николаевич был участником открытия и освоения одного из месторождений Печенгского рудного поля. Предложил типизацию медно-никелевых месторождений мира, минералого-технологическую классификацию медно-никелевых руд по обогатимости.

С 1975 по 1981 гг. В. Н. Макаров работал заведующим кафедрой в Ивановском энергетическом институте. Был в числе основных организаторов,

а с 1981 по 1987 гг. первым ректором Ивановского инженерно-строительного института (в настоящее время — Ивановского государственного архитектурно-строительного университета).

С 1987 г. В. Н. Макаров работал в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) Кольского филиала АН СССР (в настоящее время — Кольский научный центр РАН) ведущим научным сотрудником, заведующим Отделом технологии строительных материалов, заместителем директора по научной работе. Входил в состав Президиума Кольского научного центра РАН (КНЦ РАН).

Виктором Николаевичем разработана классификация горнопромышленных отходов по степени их экологической опасности с выделением первоочередных объектов для утилизации. Под его руководством были созданы технологии переработки силикатных компонентов техногенных месторождений в строительные и технические материалы: стекол, стеклокристаллических и керамических материалов, минерального волокна, теплоизоляционных материалов, конструкционных материалов и изделий из них, методы переработки техногенных отходов в материалы экологического назначения – мелиоранты для восстановления поврежденных кислотными дождями лесных экосистем. Научно обосновано использование искусственных геохимических барьеров для очистки стоков и осаждения тяжелых металлов, разработаны методы очистки воды природных водоемов.

В 1994 г. В. Н. Макаров защитил диссертацию «Оценка и управление качеством горнопромышленных отходов при переработке их в строительные материалы» на соискание ученой степени доктора технических наук в диссертационном совете Института проблем комплексного освоения недр РАН. В 1999 г. В. Н. Макарову было присвоено ученое звание профессора, под его руководством защищено 11 кандидатских диссертаций.

В. Н. Макаров — автор более 400 научных трудов, в том числе 17 монографий и 40 изобретений. Активно участвовал в подготовке научных кадров, являлся заместителем председателя диссертационного совета ИХТРЭМС КНЦ РАН. Был одним из организаторов Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета, преподавал на кафедре химии.

УДК 666.974.2:691.278:666.971.16

С. В. Бастрыгина, Р. В. Конохов

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКОГО ВЕРМИКУЛИТОБЕТОНА

Аннотация

Изучено влияние модифицирующих добавок Glenium 51, Glenium 503 и Плантикор на основные свойства жаростойкого вермикулитобетона. Установлено, что добавки снижают водопотребность бетонной смеси на 15–20 % и увеличивают остаточную прочность бетона при использовании добавки Glenium 51 в среднем на 20–40 %, добавки Glenium 503 — на 25–70 %, добавки Плантикор – на 5–35 % по сравнению с бездобавочными составами.

Ключевые слова:

модифицирующие добавки, жаростойкий вермикулитобетон, остаточная прочность

S. V. Bastrygina, R. V. Konokhov

MODIFYING AGENTS AND THEIR EFFECT ON THE PERFORMANCE OF HEAT-RESISTANT VERMICULITE CONCRETE

Abstract

The effect of modifying additives Glenium 51, Glenium 503 and Planticore on the main properties of heat-resistant vermiculite concrete has been investigated. It has been established that the additives reduce the water requirement of the concrete mix by 15–20% and, compared to plain mixes, enhance the residual strength of concrete by an average of 20–40 % with Glenium 51, by 25–70 % with Glenium 50, and by 5–35 % with Planticore.

Keywords:

modifying additives, heat-resistant vermiculite concrete, residual strength

Как известно, одним из эффективных видов химических добавок при производстве бетона и железобетона являются пластификаторы [1], которые давно и прочно завоевали ведущее место среди множества добавок, применяемых в технологии бетона. Основное назначение пластификаторов — увеличение подвижности или снижение жесткости бетонной смеси. С другой стороны, применение пластификаторов позволяет, за счет снижения водоцементного отношения (В/Ц), при сохранении заданной подвижности или жесткости бетонной смеси, повышать в значительной степени прочность и долговечность изделий [1–5].

В России широко известна немецкая строительная компания BASF, которая является лидером мировой химической отрасли и поставляет химические добавки для строительной промышленности. Добавки для бетона, пластификаторы, стабилизаторы, ускорители и замедлители твердения и другие продукты от концерна BASF позволяют получать бетонные смеси с улучшенными характеристиками [6]. Одной из таких добавок является добавка Glenium® — суперпластификатор второго поколения на основе эфира поликарбоновых кислот. Он разработан одновременно для уменьшения водоцементного отношения в бетонной смеси и поддержания ее подвижности в течение длительного времени.

Жаростойкий конструкционно-теплоизоляционный вермикулитобетон широко применяется в качестве теплоизоляции нагревательного оборудования. Однако при воздействии температур выше 800 ºС его прочность значительно снижается. Связано это с большим водопоглощением вспученного вермикулита и соответственно высоким В/Ц вермикулитобетона.

Цель исследований заключалась в изучении влияния различных видов модифицирующих добавок на свойства бетонной смеси и жаростойкого вермикулитобетона. В качестве добавок были выбраны добавки Glenium® 51, Glenium® 503 (производитель концерн BASF) и комплексная добавка «Плантикор», выпускаемая ООО «Стройэффект» (г. Чебоксары).

Химическая добавка Glenium® представляет собой водный раствор поликарбоксилатного эфира с характеристиками, приведенными в таблице 1.

По сравнению с традиционными суперпластификаторами бетонных смесей типа С-3, добавки Glenium® обладают более ярко выраженной пластифицирующей способностью за счет высокого эффекта диспергации, что позволяет получать бетонные смеси высокой подвижности и лучшей удобоукладываемости при более низком значении В/Ц. Добавки Glenium® 503 и Glenium® 51 имеют разный механизм действия, что позволяет получать бетоны с различными значениями ранней и конечной прочности [6].

Рекомендуемая дозировка добавки Glenium® 51 — 0.1–2%, добавки Glenium® 503 — 0.2–2.3% от массы цемента.

Таблица 1

Технические характеристики Glenium®

Технические данные	Glenium® 51	Glenium® 503
Внешний вид	Жидкость коричневого цвета	Жидкость от желтоватого до коричневого цвета
Плотность (при 20 °С), г/см^3	1.04±0.02	1.06±0.02
pH (при 20 °С)	6.5±1	6±1
Содержание хлоридов, мас. %	≤0.1	≤0.1
Содержание щелочей (Na_2O-эквивалент), мас. %	<0.6	<0.8

Добавка Плантикор — продукт, вводимый в бетонные и растворные смеси с целью улучшения их технологических и строительно-технических свойств. Добавка относится к категории смесевых препаратов и не является потенциально опасным химическим и биологическим веществом. Применяется как регулятор пластифицирующего эффекта, увеличивает подвижность бетона без снижения прочностных характеристик, повышает удобоукладываемость бетонной смеси и др. Рекомендуемый расход добавки от 0.6 % до 1.5 % от массы цемента в зависимости от условий твердения, применяемого цемента и температуры наружного воздуха. Добавка Плантикор производится из отечественных сырьевых материалов, что обуславливает их низкую стоимость.

Для разработки жаростойкого бетона в качестве вяжущего использовали портландцемент Cem II/A-V 42.5 R с расходом 300 кг/м^3, в качестве заполнителя — вермикулит вспученный со смешанным зерновым составом при расходе

125 кг/м^3, в качестве микронаполнителя — золошлаковую смесь Апатитской ТЭЦ в количестве 20 % от массы цемента. Количество добавки Glenium® варьировали от 0.5 до 2.0% от массы цемента, добавки Плантикор — 0.5, 1.0 и 1.5 % от массы цемента. Для того чтобы обеспечить начальную гидратацию цемента, проводили раздельное введение: сначала бетонная смесь 1–2 мин. перемешивалась с водой, потом к ней добавляли суперпластификатор. При этом обеспечивали достаточное время перемешивания после введения добавки. Бетонные смеси готовили пластичной консистенции, погружение стандартного растворного конуса составляло 4 см. При укладке бетонной смеси специальных методов уплотнения не применяли.

Разработанные бетоны испытывались на соответствие требованиям ГОСТ 20910-90 «Бетоны жаростойкие. Технические условия». Качество вермикулитобетона характеризовалось средней плотностью, прочностью при сжатии, усадкой, остаточной прочностью, коэффициентом теплопроводности.

Установлено, что введение добавок позволяет снизить содержание воды в бетонной смеси в среднем на 15–20 % по сравнению с бездобавочным составом, обеспечивая при этом постоянную для всех составов подвижность. В отличие от Плантикора, введение суперпластификатора Glenium приводит к большему снижению водопотребности бетонной смеси (рис. 1).

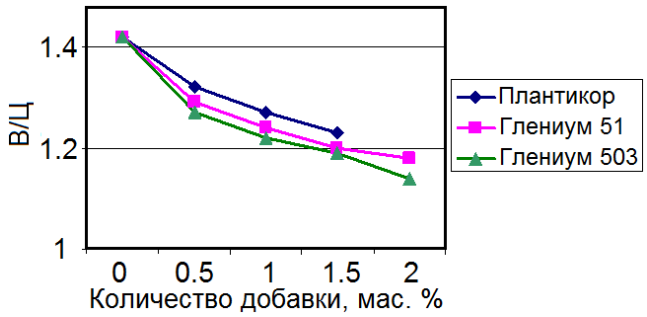


Рис. 1. Зависимость В/Ц от количества добавки

Помимо пластифицирующего эффекта добавки Glenium обладают и воздухововлекающим действием. Вовлечение воздуха происходит на стадии перемешивания смеси, причем добавки лишь стабилизируют воздушные пузырьки, образовавшиеся в смеси при ее перемешивании. С увеличением содержания добавок возрастает и количество в бетоне вовлеченного воздуха. Однако не существует строгого соотношения между количеством введенной добавки и степенью воздухововлечения: одни добавки могут оказаться более эффективными, другие менее. Кроме вида и дозировки добавки, воздухововлечение будет зависеть и от подвижности бетонной смеси. Все эти факторы заметно влияют на свойства бетонных смесей.

Плотность бетонной смеси по мере увеличения добавки Glenium с 0.5 до 2 % уменьшается, так как происходит поризация смеси за счет воздухововлечения. При введении добавки Плантикор эффект воздухововлечения практически не наблюдался. На рисунке 2 приведены микрофотографии структуры модифицированного вермикулитобетона с наименьшим и наибольшим содержанием добавки Glenium, которая оказывает различное поризующее действие на бетон.

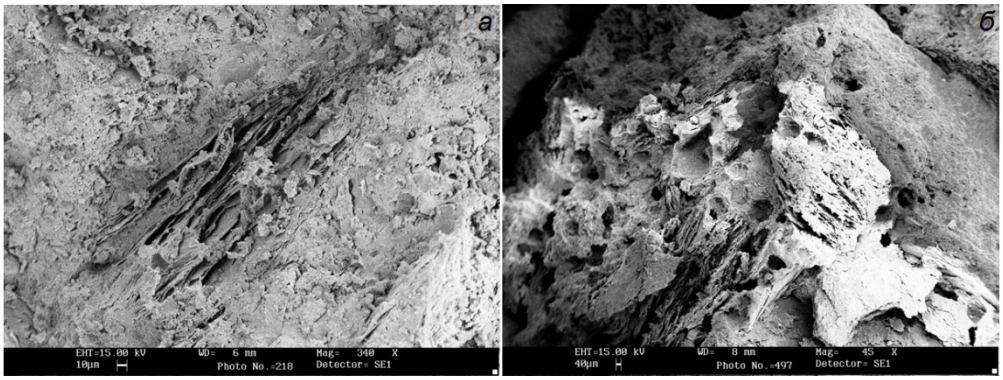


Рис. 2. Модифицированный вермикулитобетон
с добавкой 0.5 (а) и 2 % (б) Glenium

Основные свойства бетона с различными видами добавок определяли после режимов твердения и сушки на образцах – кубах размером 7.07×7.07×7.07 см и приведены в таблице 2. Остаточная прочность бетонов характеризовалась процентным отношением прочности бетона после нагрева до 800 °С к прочности бетона в проектном возрасте. Согласно вышеприведенному ГОСТу ее значения должны быть не ниже 30 %.

Таблица 2

Влияние добавок на основные свойства вермикулитобетона

Содержание добавки, мас. %	Прочность на сжатие после .., МПа		Плотность, кг/м^3	Остаточная прочность при 800 °С, %	Усадка при 800 °С, %	Коэффициент теплопровод-ности, Вт/(м·К)
	пропарки и сушки	28 суток				
без добавки	1.69	1.90	520	40.0	3.50	0.127
Плантикор						
0.5	1.71	2.25	545	42.1	3.56	0.144
1.0	2.08	2.58	555	53.4	3.09	0.156
1.5	1.93	2.45	537	48.2	2.84	0.142
Glenium 51						
0.5	1.64	1.82	549	47.7	3.56	0.143
1.0	1.50	1.62	544	49.4	3.38	0.141
1.5	1.40	1.50	538	53.0	3.27	0.137
2.0	1.36	1.44	536	55.5	3.25	0.133
Glenium 503						
0.5	1.67	1.80	546	50.5	3.38	0.143
1.0	1.42	1.74	539	59.1	3.27	0.141
1.5	1.27	1.60	526	60.0	3.23	0.139
2.0	1.21	1.54	521	67.8	2.86	0.137

При введении добавок Glenium отмечается падение прочности бетонов в проектном возрасте, однако остаточная прочность при этом увеличивается (рис. 3, 4). Максимальное значение остаточной прочности имеет состав с 2 % добавки Glenium® 503 (67.8 %). Также при введении добавок отмечается некоторое уменьшение усадочных деформаций, но их значения остаются достаточно высокими.

Снижение прочности вермикулитобетона с добавками в проектном возрасте скорее всего связано с замедлением процессов гидратации и твердения цементного камня вследствие слабой проницаемости воды через создаваемые ими адсорбционные слои в присутствии вермикулита, чего не наблюдается, например, у тяжелых бетонов. Так как эти слои экранируют новообразования минералов цемента и площади их контакта друг с другом, прочность такого бетона, как правило, ниже прочности бетона того же состава без добавки. С увеличением дозировки добавки адсорбционные слои становятся еще менее проницаемыми и прочность бетона еще больше снижается. Как видно из микроструктуры сколов образцов исходного и модифицированного составов вермикулитобетона (рис. 5) на поверхности исходного состава имеется множество игольчатых новообразований, относимых к гидросиликатам кальция, чего не наблюдается у модифицированного состава.

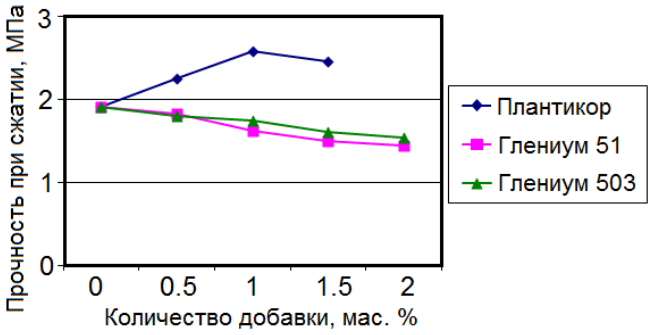


Рис. 3. Влияние количества добавки на прочность вермикулитобетона

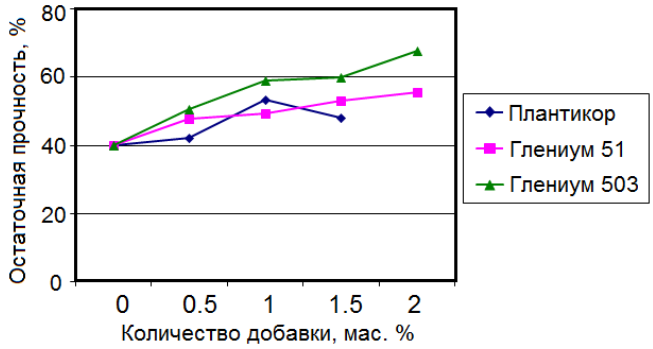


Рис. 4. Зависимость остаточной прочности модифицированных бетонов от вида и количества вводимой добавки

Увеличение расхода цемента до 400 кг/м^3 и использование добавок позволяет повысить прочность жаростойкого вермикулитобетона в проектном возрасте, но остаточная прочность при этом понижается.

Оптимальное количество добавки Плантикор, при котором отмечается наибольшее значение остаточной прочности (53.4 %), составляет 1 % от массы цемента. Также этот состав имеет наибольшие значения прочности и плотности по сравнению с составами с меньшим и большим расходом добавки.

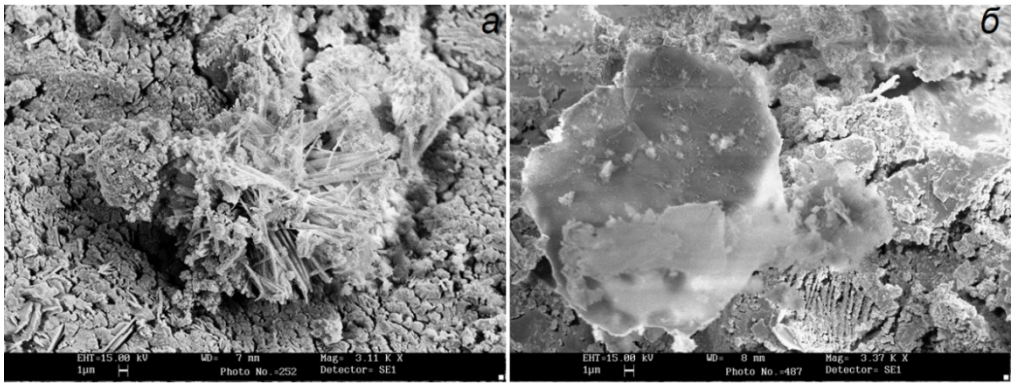


Рис. 5. Микроструктура сколов исходного (*а*)
и модифицированного добавкой Glenium (*б*) вермикулитобетона

Так как введение добавок привело к уплотнению бетонов по сравнению с бездобавочным составом, коэффициент теплопроводности их также повысился.

Таким образом, введение пластифицирующих добавок в жаростойкий конструкционно-теплоизоляционный вермикулитобетон позволяет за счет снижения водопотребности бетонной смеси увеличить остаточную прочность при использовании добавки Glenium® 51 в среднем на 20–40 %, добавки Glenium® 503 – на 25–70 %, добавки Плантикор – на 5–35% по сравнению с бездобавочными составами. С экономической точки зрения, учитывая достаточно высокую стоимость, предпочтительней использовать добавку Glenium® 503 в количестве 1 %.

Литература

1. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1973. 207 с.
2. Изотов В. С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона. М.: «Палеотип», 2006. 244 с.
3. Касторных Л. И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. 221 с.
4. Вовк А. И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов // Технологии бетонов. 2007. № 5. С. 18–20.
5. Вовк А. И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов. Ч. 2 // Технологии бетонов. 2007. № 6. С. 12–15.
6. Добавки в бетон. Технический каталог. СПб, 2009. 136 с.

Сведения об авторах

Бастрыгина Светлана Валентиновна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: bastr_sv@chemy.kolasc.net.ru

Конохов Рудольф Валерьевич,
инженер-технолог лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

УДК 666.762

О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ ИЗ КИАНИТОВОЙ РУДЫ

Аннотация

Разработана технология получения огнеупоров из Кейвских кианитов с применением карбонизированных гранул из того же исходного материала. Дан алгоритм введения компонентов в шихту и установлена температура обжига. Установлен бимодальный характер распределения гранул и основного материала по крупности. Сырая руда представлена частицами размером -1.6+0.4 мм (93 %), с доминированием фракции -0.315+0.2 мм (49 %), измельченная — -0.63 +0.4 мм (98 %), для гранул -0.63+0.2 мм (61.5 %). Для карбида кремния — фракция -0.63+0.4 мм (98 %). Данное распределение позволяет получить плотную упаковку материала. Кианитовую руду измельчали до крупности -0.063 мм на вибромельнице.

Ключевые слова:

кианит, огнеупоры, графит, антиоксидант, карботермическое восстановление, кварц, кристобалит, муллитизация, поверхность, диффузия SiO, поровое пространство, алюминий

O. A. Belogurova, M. A. Savarina, T. V. Sharay

CARBON-CONTAINING REFRACTORY MATERIALS FROM KYANITE ORE

Abstract

A process of refractory materials from kyanite ore of the Keivy deposit, involving the use of carbonated kyanite pellets, has been developed. An algorithm of feeding the components to the charge, and the roasting temperature, have been developed. The character of the size distribution of the pellets and the basic material was found to be bimodal. The particle size of the crude ore was -1.6+0.4 mm (93 %), with the dominating fraction of -0.315+0.2 mm (49 %); the ground ore was sized -0.63 +0.4 mm (98 %); the pellets -0.63+0.2 mm (61.5 %). For silicon carbide, the dominant fraction was -0.63+0.4 mm (98 %). This distribution provides a dense packing of the material. The kyanite ore was ground in a vibratory mill to the size of -0.063 mm.

***Keywords**:*

kyanite, refractory materials, graphite, antioxidant, carbothermic reduction, quartz, crystobalite, mullitization, surface, SiO diffusion, pore space, aluminum.

В настоящее время в промышленную переработку вовлекаются бедные и труднообогатимые руды сложного вещественного состава. Их добыча и обогащение связаны с ростом затрат при снижении извлечения полезных компонентов, а получаемые минеральные концентраты не всегда отвечают техническим условиям и требованиям современной промышленности.

Ранее нами показана возможность использования некондиционного, непластичного природного алюмосиликатного сырья Мурманской области и техногенных отходов для создания ряда материалов [1–5].

Цель работы — получение плотного огнеупорного материала из кианитовой руды Кейвского месторождения при использовании в шихте карбидизированных гранул.

Химический состав руды (мас. %): Al_2O_3 — 40.94, SiO_2 — 53.0, K_2O — 1.31, CaO — 1.57, TiO_2 — 1.16, Fe_2O_3 — 0.58, C — 2.33. В качестве углеродной

составляющей шихты для гранул использован бой графитовых стержней. Антиоксидант – алюминиевая пудра марки ПАП-1 по ГОСТ 5494-95.

Карботермические реакции в условиях восстановительной среды для псевдозакрытой системы Al_2O_3 — SiO_2 — C приводят к образованию SiC. В процессе карбидизации происходит восстановление кварца, присутствующего в руде и кристобалита, выделившегося в процессе муллитизации. Реакции для диоксида и монооксида кремния согласно термодинамическим расчетам приведены в работе [1].

$$SiO_{2(тв)}+C_{(тв)}\rightarrow SiO_{(г)}+CO_{(г)},$$
$$SiO_{2(тв)}+3C_{(тв)}= SiC_{(тв)}+2CO_{(г)},$$
$$SiO_{2(тв)}+2C_{(тв)}\rightarrow Si_{(тв)}+ 2CO_{(г)},$$
$$SiO_{2(тв)}+CO_{(г)} \rightarrow SiO_{(г)}+CO_{2\,(г)},$$
$$SiO_{(г)}+ 2C_{(тв)}= SiC_{(тв)}+ CO_{(г)},$$
$$2SiO_{(г)}+C_{(тв)}= SiC_{(тв)}+SiO_{2(тв)},$$
$$SiO_{(г)}+ 3CO_{(г)}= SiC_{(тв)}+ 2CO_{2(г)},$$
$$3SiO_{(г)}+ CO_{(г)}= SiC_{(тв)}+ 2SiO_{2\,(тв)},$$
$$SiO_{(г)}+ 3CO_{(г)}= SiC_{(тв)}+ 2CO_{2(г)},$$
$$CO_{2(г)}+ C_{(тв)}= 2CO_{(г)},$$
$$2CO_{(г)}+ 3\,Si_{(тв)}= 2SiC_{(тв)}+ SiO_{2\,(тв)}.$$

Структурные исследования гранул выполнены на растровом электронном микроскопе SEM LEO 420 фирмы ZEISS (Германия), оснащённом энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 400 фирмы OXFORD Instrument (Великобритания).

Улавливание газообразного монооксида кремния и связывание его в карбид происходит на поверхности углеродных частиц. Поверхностная структура углеродной частицы выглядит как множественные складчатые листы, что и обеспечивает большую площадь поверхности (рис. 1). При высоком их содержании общая площадь становится больше и доля кремния, задерживаемого в системе, возрастает. Диффузия SiO в объеме образца способствует переносу кремния по поровому пространству. На процесс влияют: размер частиц, наличие тесного контакта и тип углеродного восстановителя.

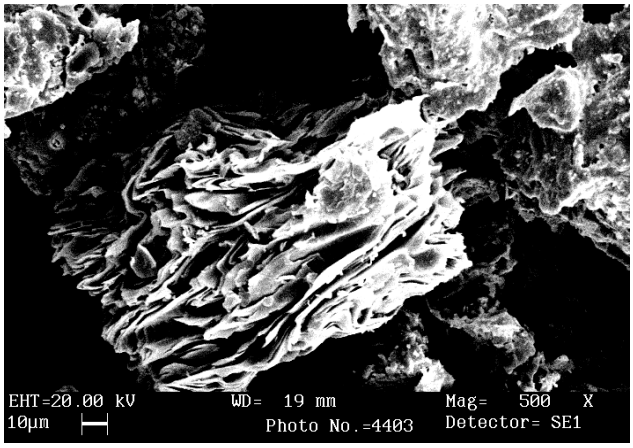


Рис. 1. SEM микрофотография поверхностной структуры углеродной частицы (аналитик к.х.н. В. В. Семушин)

Для преодоления окисления углерода в состав шихты вводят антиоксидант.

Разная плотность огнеупорного заполнителя и графита вызывает так называемое «всплывание» последнего. Особое внимание уделяли перемешиванию шихты при введении связки лигносульфоната (ЛСТ). Для равномерного распределения связующего необходимо вылеживание массы.

Подготовка к грануляции включала следующие этапы: кианитовую руду смешивали с половиной количества углерода и алюминиевой пудрой; вводили ЛСТ; вылеживали 2 часа; вводили остаток углерода; вылеживали; сушили в естественных условиях. Гранулы обжигали в графитовых тиглях и засыпке из коксика при 1350 ^{o}C, выдержка при конечной температуре составляла 2 часа.

На рисунке 2 приведена поверхностная структура карбидизированных гранул.

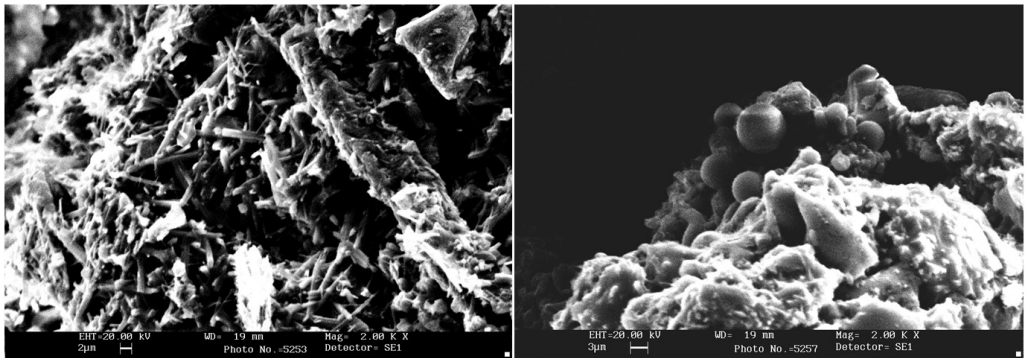


Рис. 2. SEM — микрофотографии поверхностной структуры карбидизированных гранул (аналитик к.х.н. В. В. Семушин)

Согласно анализу в структуре находятся: иглы муллита, карбид кремния, сфероиды алюмосиликата, обогащенного оксидом кремния, углерод, оксид алюминия.

Важное место при формировании структуры материала принадлежит модифицирующим добавкам. Карбид кремния обладает более высокой теплопроводностью, более низким коэффициентом термического расширения и отсутствием анизотропии (λ= 30 Вт/(м·К), α = 3.6x10^{-6} К$^{-1}$) по сравнению с муллитом (λ = 3–3.5 Вт/(м·К), $\alpha_а$ = 5.2· 10^{-6} К$^{-1}$, $\alpha_в$ = 7.1· 10^{-6} К$^{-1}$, $\alpha_с$ = 2.4· 10^{-6} К$^{-1}$ при 298–1098 К). Это создает предпосылки к уменьшению температурного градиента, напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении.

При получении высокотермостойких форстеритсодержащих материалов нами было показано, что эффективность структурирующего воздействия карбида кремния увеличивается при совместном введении с отходом производства ферросилиция (ОПФ), основной составляющей которого является кремний. Последний в результате реакционного спекания в восстановительной среде взаимодействует с монооксидом углерода, в качестве продукта реакции получается карбид кремния [6, 7]:

$$2Si_{(тв)}+CO_{(г)}\rightarrow SiC_{(тв)}+SiO_{(г)},$$
$$3Si_{(тв)}+2CO_{(г)}\rightarrow 2SiC_{(тв)}+SiO_{2(тв)}.$$

В исследовании японских ученых отмечено, что в поровом пространстве и на контактах зернистого заполнителя с матричной составляющей образование сверхтонких частиц карбида кремния обеспечивает дополнительные прямые связи в огнеупоре и способствует увеличению термостойкости [8].

Фактором, определяющим многие физико-технические характеристики изделий наряду с операциями смешивания шихты и связующего, прессования, термообработки, является фракционный состав компонентов. Их ситовой анализ с целью определения содержания частиц в отдельных классах крупности осуществляли с помощью следующего набора сит: 0,063; 0,1; 0,16; 0,2; 0,315; 0,4; 0,63; 1; 1,6. Распределение частиц, исходя из гранулометрического состава, приведено на рисунке 3.

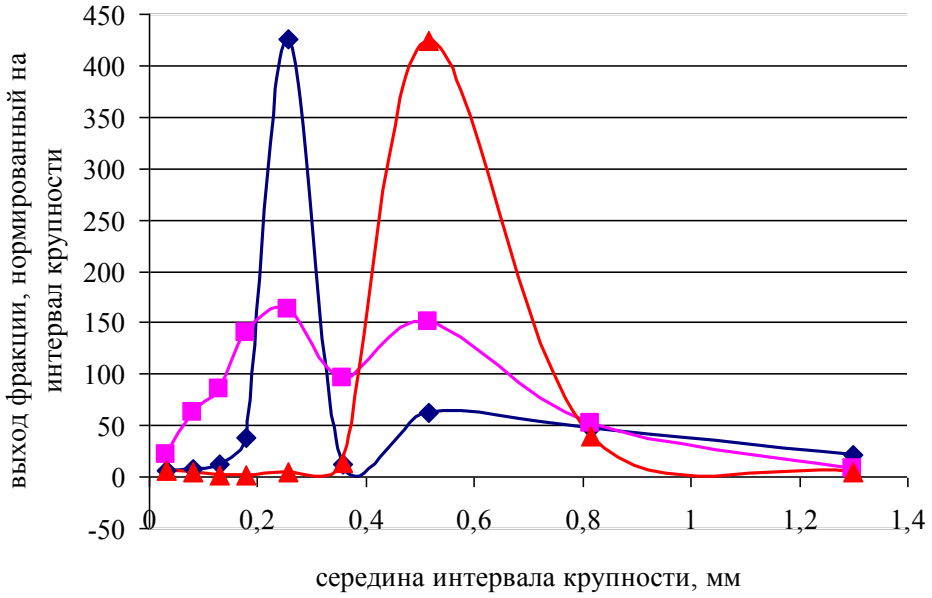


Рис. 3. Распределение частиц шихты по размеру.
Карбидизированные гранулы (1); кианитовая руда (2); карбид кремния (3)

Анализ дифференциального распределения частиц в исходных материалах показал, что для кианитовой руды и карбидизированных гранул оно является бимодальным. Сырая руда в основном включает частицы с размерами -1.6+0.4 мм (92 %), с доминированием фракции -0.315+0.2 мм (49 %). Преобладающий размер для гранул — 0.63+0.2 мм (61.5 %). Бимодальный характер распределения частиц двух основных компонентов шихты должен обеспечить плотную упаковку. Для карбида кремния преимущественная фракция -0.63+0.4 мм, составляет 98 %. Соотношение крупной и мелкой фракции сырой кианитовой руды в шихте исследовали с точки зрения влияния на физико-технические свойства.

В нашей работе шихта для получения огнеупорного материала содержала различные соотношения сырой кианитовой руды, карбидизированных гранул, карбида кремния и отхода производства ферросилиция.

Основные технологические этапы: гранулы смешивали с ОПФ и ЛСТ, вылеживали 2 часа, вводили крупную фракцию SiC, вылеживали, вводили кианитовую руду и при необходимости ЛСТ, вылеживали, образцы прессовали под нагрузкой 70 МПа, сушка в естественных условиях, восстановительный обжиг при 1450 °С с выдержкой 2 часа.

Кианитовая руда в шихте частично или полностью введена в виде фракции -0.063 мм, полученной при обработке на вибромельнице.

Графическая интерпретация влияния гранулометрического состава шихты на кажущуюся плотность, изменение объема, прочности и термостойкость приведена на рисунках 4-7.

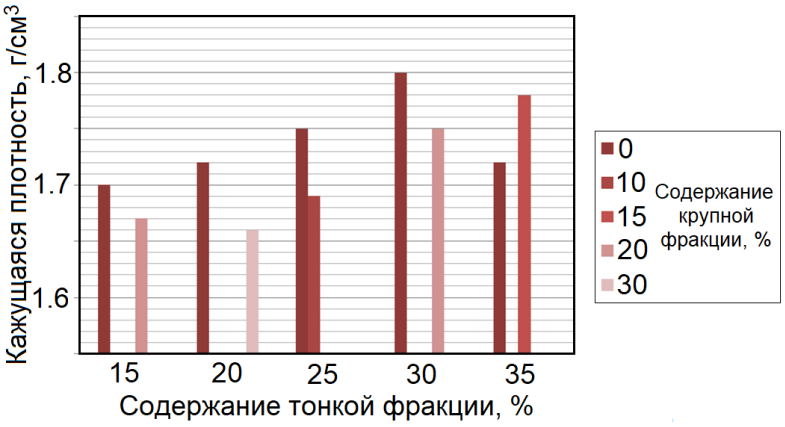


Рис. 4. Зависимость показателя кажущейся плотности от фракционного состава кианитовой руды

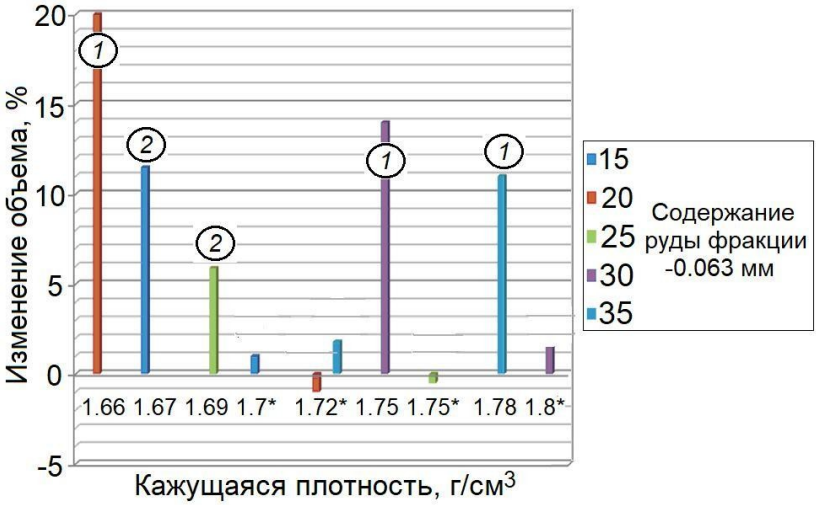


Рис. 5. Зависимость показателя изменения объема образца после термообработки от кажущейся плотности и фракционного состава кианитовой руды в шихте. Содержание руды 50 (1) и 35 % (2).
* — вся кианитовая руда -0.063 мм

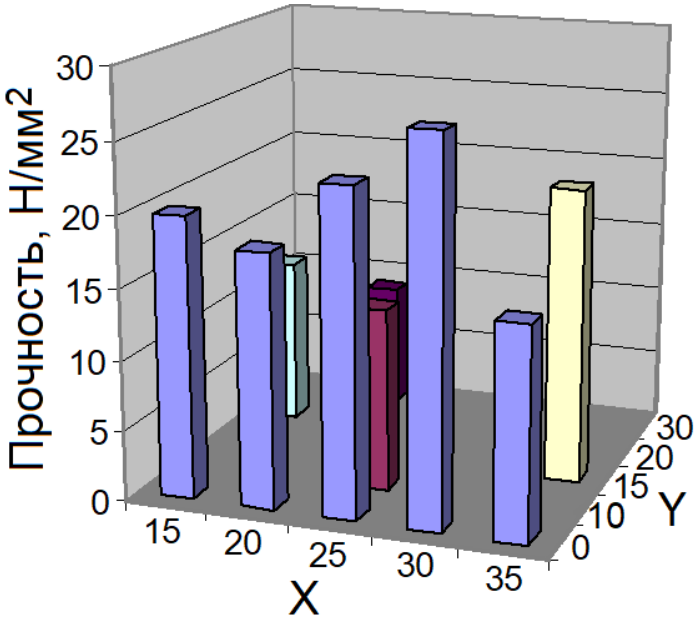


Рис. 6. Зависимость показателя прочности образца после термообработки
от фракционного состава кианитовой руды в шихте.
X – содержание руды фракции -0.063 мм,
Y – содержание руды крупной фракции, %

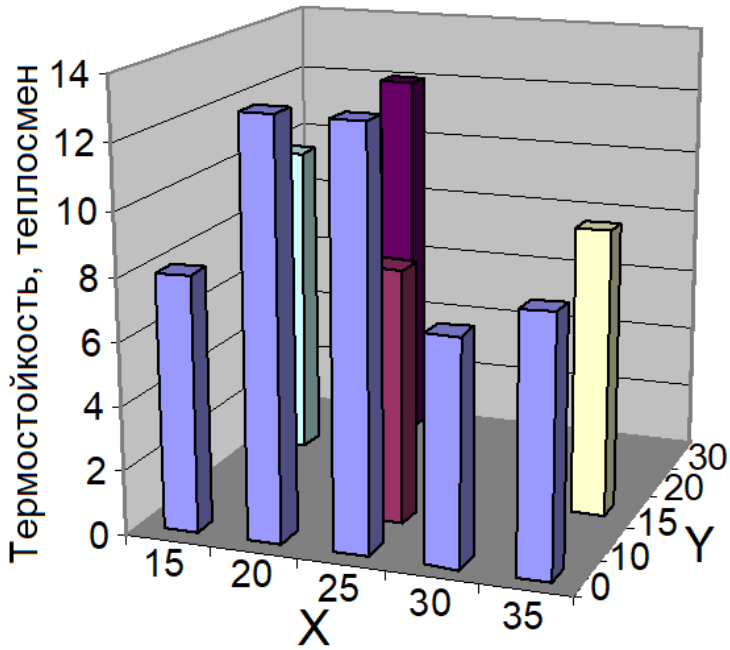


Рис. 7. Зависимость показателя термостойкости образцов после термообработки
от фракционного состава кианитовой руды в шихте.
X – содержание руды фракции -0.063 мм,
Y – содержание руды крупной фракции, %

Кажущаяся плотность увеличивается от 1.66 до 1.75 г/см^3, водопоглощение уменьшается до 17 %. Показатель открытой пористости более высокий у образцов с крупной фракцией кианитовой руды в шихте, по сравнению с составами, содержащими только тонкую составляющую. Отметим, что введение кианитовой руды фракции -0.063 мм уменьшает показатель изменения объема ($\Delta V = V_2/V_1$, где V_2 — объем обожженного образца, V_1 — объем сырого образца). Для образцов, содержащих 25 % тонкой фракции руды, ΔV = 0.99–1. Их размер не изменяется после обжига, тогда как образцы с крупной фракцией увеличиваются в 1.07–1.19 раз, то есть на 8–20 %. Прочность более высокая у образцов, содержащих 25–30 % сырой кианитовой руды фракции менее 0.063 мм.

В технологии для повышения термической стойкости применяют:

- смеси компонентов с различными коэффициентами линейного расширения;
- сочетание в шихте материалов с различной спекаемостью (введение шамота);
- определенный гранулометрический состав, исходя из того, что спекаемость крупных зерен хуже, чем мелких. Между зернами получаются микротрещины, в итоге скорость распространения трещин при термическом ударе уменьшается.

Более высокие показатели физико-технических свойств получены у образцов из шихты с количеством карбидизированных гранул 50–70 мас. %. Отметим, что кианитовая руда должна предварительно подвергаться помолу в вибрационной мельнице.

Литература

1. Белогурова О. А., Гришин Н. Н. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7–8. С. 48–55.
2. Белогурова О. А., Гришин Н. Н. Фазообразование в модифицированных муллитосодержащих материалах // IV Международная конференция «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» (6–10 июня 2010, Архангельск). Архангельск: ГОУ ВПО Архангельский ГТУ, 2010. С. 161–165.
3. Гришин Н. Н., Белогурова О. А., Иванова А. Г., Нерадовский Ю. Н., Войтеховский Ю. Л. Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе Al_2O_3 – SiO_2 – C // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 9–13.
4. Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кианитовой руды Кейвского месторождения // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7–8. С. 72–77.
5. Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Термостойкие огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения // Новые огнеупоры. 2013. № 9. С. 19–23.
6. Стрелов К. К., Кащеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. 608 с.

7. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 7. С. 1188–1195.
8. Акамине К., Суруга Т., Иошитами Ю., Асано К. Влияние дисперсности металлического кремния и температуры обжига на свойства корундографитовых изделий // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 2. С. 31–35.

Сведения об авторах

Белогурова Ольга Александровна,
к.т.н., с.н.с. сектора огнеупорных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

Саварина Марина Анатольевна,
инженер-технолог сектора огнеупорных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

Шарай Татьяна Валентиновна,
инженер-технолог сектора огнеупорных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

УДК 667.113.2

Л. Г. Герасимова, Е. С. Щукина

ТИТАНОСИЛИКАТНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация

Изучены свойства титансодержащих оксидных композиций (титано-силикатная), полученных методами совместного осаждения или супертонкого измельчения компонентов. Определены условия направленного синтеза материала заданного состава, структуры и дисперсности, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства наполнителей. Полученные при этом наноразмерные композиционные порошки состоят из диоксида титана(IV) рутильной или анатазной модификации, который внедрен в рентгеноаморфную матрицу кремнезема или является носителем (ядром) кремнеземной оболочки. Композиции характеризуются узким фракционным составом и обладают свойствами, гарантирующими их эффективное использование в составе рецептур различных функциональных материалов. Использование для синтеза в основном технических материалов, а не чистых реагентов, будет способствовать снижению стоимости наполнителей и расширению областей их применения.

Ключевые слова:
диоксид титана, анатаз, рутил, неорганические наполнители, измельчение, термолиз.

L. G. Gerasimova, E. S. Shchukina

TITANOSILICATE FILLERS FOR TECHNICAL MATERIALS

Abstract

The properties of titanium-containing oxide compositions (titanium silicate) obtained by methods of co-precipitation or superfine grinding of components were studied. The

conditions for directional synthesis of materials of a given composition, structure and dispersion, which ensure high performance properties of fillers, are determined. The obtained nanoscale composite powders consist of rutile or anatase titanium (IV) dioxide which has been introduced in amorphous silica matrix or it can also be a carrier (core) of a silica shell. There materials are characterized by a narrow fractional composition and possess properties that guarantee their effective use in the formulation of various functional materials. Use for the synthesis of mainly technical materials, rather than pure reagents, will help reduce the cost of fillers and expand their areas of application.

Keywords:
titanium dioxide, anatase, rutile, inorganic fillers, grinding, thermolysis.

Введение

В производстве лакокрасочных и строительных материалов широко используются неорганические наполнители [1–4]. Состав наполнителей и их физико-химические и технические свойства играют важную роль в повышении эксплуатационных свойств получаемых материалов. В частности, чем меньше размер частиц наполнителя, тем ниже энергетические затраты и выше степень гомогенизации рецептурного состава продуктов, что положительно сказывается на их эксплуатационных свойствах. У каждого наполнителя свои свойства и соответственно индивидуальные функции, что в совокупности также повышает качество конечной продукции. Наиболее часто в состав рецептур перечисленных выше материалов вводятся диоксид титана рутильной модификации и диоксид кремния. Технология получения таких продуктов включает сложные технологические переделы, что приводит к повышению их стоимости [5, 6]. С этой точки зрения композиционные наполнители обладают рядом преимуществ. Во-первых, их можно получать из минеральных и химических техногенных отходов, т.е. с меньшими материальными затратами. Во-вторых, такие наполнители обладают не только свойствами, входящих в их состав компонентов, но и приобретают новые свойства, которые зачастую значительно повышают эффективность их использования.

Целью настоящих исследований является изучение условий получения титансодержащих наполнителей на основе оксидов титана и кремния, исследование морфологических свойств поверхности частиц, состава и свойств.

Объекты и методы исследований

Для исследований использовали следующие материалы: сфеновый концентрат — титаносиликат кальция $CaSiTiO_5$ (титанит), титановую соль — аммоний сульфат титана(IV) $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА), гидратированный титаносиликатный осадок (ТСО), диоксид титана (анатаз), диоксид кремния. Некоторые характеристики компонентов приведены в таблице 1.

Гидратированный титаносиликатный осадок (ТСО) получали при взаимодействии сфена с 30–32 %-й соляной кислотой в условиях кипячения реакционной массы в течение 10 часов по реакции:

$$CaTiSiO_5 + 2HCl = \downarrow TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + CaCl_2.$$

В указанных условиях происходит образование гидратированного осадка композиционного состава, кальций из-за высокой растворимости остается

в солянокислотной жидкой фазе [7]. Выделенный осадок тщательно промывали водой, после чего проводили высокотемпературную обработку — при температуре 650–900 ^{o}C с получением титаносиликатного наполнителя композиционного материала.

Таблица 1

Характеристика объектов исследования

Материалы	Характеристика
Титанит	Содержание TiO_2 не менее 30 %, фракция частиц <40 мкм
СТА	Содержание TiO_2 20,8 %
ТСО-TiSi осадок	Содержание летучих, мас. % — 24.5, TiO_2 — 63,2, SiO_2 —11,3. Фазы: рутил + анатаз и рентгеноаморфный кремнезем
TiO_2 анатаз	Содержание TiO_2 — 96%, $S_{уд}$ — 3.61см^2/г, фракция частиц 2–50 мкм
SiO_2 кремнезем	Содержание SiO_2 — 92,8 %, $S_{уд}$ — 38.9 см^2/г, фракция частиц 0,5–15 мкм

Другой способ получения такого наполнителя основан на супертонком измельчении смеси, состоящей из анатаза и кремнезема. Анатаз получали термолизом титановой соли — СТА [8]. СТА выделяли кристаллизацией из сульфатного раствора титана(IV), образующегося в процессе взаимодействия сфена и серной кислоты [9, 10]. Высаливающим реагентом служил кристаллический сульфат аммония:

$$CaTiSiO_5+H_2SO_4 = \downarrow CaSO_4\cdot SiO_2\cdot nH_2O+TiOSO_4,$$
$$TiOSO_4+ (NH_4)_2SO_4+nH_2O= \downarrow (NH_4)_2TiO(SO_4)_2\cdot nH_2O.$$

Условия кристаллизации приведены в работе [11]. Термолиз СТА проводили при 850 ^{o}C.

Для совместного измельчения компонентов использовали планетарную мельницу типа Pulverisette-7. Емкость для измельчения (стакан) — 50 мл, количество стаканов — 4, титановые шары диаметром 10 мм. Стенки стаканов выполнены из титана. Скорость вращения стаканов — 600 об/мин. Соотношение шары : измельчаемый материал = 10:1. Количество измельчаемого материала — 6 г в один стакан. Продолжительность цикла механической активации – 1 час. После гомогенизации смесь подвергали термообработке. Выбранный метод измельчения совмещается с механоактивацией твердых материалов и поэтому широко используется в химической технологии [12–14].

Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводили с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа. Рентгенограммы снимали на приборе Shimadzu со скоростью 0.02 град/сек в диапазоне 2θ=6–70°, термограммы — с помощью ПРТ-1000 с Pt-PtRh термопарой со скоростью нагрева 10 град/мин, эталоном служил Al_2O_3. Также использовали сканирующую электронную микроскопию — SEM LEO 420. Для характеристики поверхностных свойств порошков

использовали анализатор поверхности Micrometrics ASAP 2000. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу BET с адсорбцией-десорбцией азота. Химический состав, включая микропримеси, определяли рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектрометра «Спектроскан МАКС GV».

Результаты и их обсуждение

Получение титаносиликатного наполнителя из ТСО

Для выбора режима термообработки (термолиза) с получением оксидной композиции проводили прокаливание ТСО в муфельной печи при 650, 750 и 900 °С в течение 2.5 ч. Прокаленный продукт измельчали на лабораторной вибрационной мельнице типа КМ-1, после чего определяли его фазовый состав и устанавливали некоторые показатели свойств по известным методикам (pH водной вытяжки, ВРС — водорастворимые соединения, МЧ — масляное число, R — разбеливающая способность) [15].

Данные таблицы 2 показывают, что повышение температуры термолиза ТСО сопровождается переходом анатаза в фазу рутила со стабильной кристаллической структурой. При температуре более 750 °С анатаз в составе твердой фазы отсутствует.

Таблица 2

Фазовый состав полученного осадка

№ п/п	Условия термообработки	Фазовый состав исследуемых образцов
ТСО исх	просушен на воздухе	Рутил + анатаз, рентгеноаморфный кремнезем
1	ТСО прокален при 650 °С	Рутил + анатаз, рентгеноаморфный кремнезем
2	ТСО прокален при 750 °С	Рутил, рентгеноаморфный кремнезем
3	ТСО прокален при 900 °С	Рутил, рентгеноаморфный кремнезем

Повышение температуры до 900 °С ведет к уплотнению структуры осадка, о чем свидетельствует резкое снижение показателя его удельной поверхности. При этом уменьшается пористость частиц порошка примерно в 2 раза, а диаметр пор увеличивается (табл. 3). При расчете размера частиц с учетом их удельной поверхности использовали формулу $D=6/S_{уд.}\cdot\rho$, где D — диаметр частиц, ρ — плотность частиц. Диаметр частиц увеличивается по мере повышения температуры их прокаливания. По мере повышения температуры прокаливания диаметр частиц увеличивается в 1.5 раза.

Таблица 3

Поверхностные свойства и размер частиц исследуемых образцов

Т обработки ТСО, °С	Sуд, $м^2$/г (BET)	Общий объем пор, $см^3$/г(по адсорбции)	D пор, нм	Диаметр частиц, нм
650	19.98	0.066	9.41	102.3
750	20.84	0.070	11.85	112.8
900	7.28	0.036	21.63	154.1

Анализ данных ТГА представленных на рисунке 1, показал, что в интервале температуры от 69 до 345 ^{o}C происходит удаление свободной и кристаллизационной воды. Общие потери ее составляют – 6.31 %. Вода присутствует в составе ТСО в виде малогидратированных компонентов – $MeO_2 \cdot H_2O$, где Me – Si и Ti. Гидратированный диоксид титана изначально имеет кристаллическую структуру. Ее окончательное формирование завершается при температуре чуть выше 600 ^{o}C с потерей массы равной 2.31 % (экзоэффекты соответствующие разложению примеси оксихлорида титана – 547.1 ^{o}C и перекристаллизации анатаза в рутил – 604.9 ^{o}C). Можно предположить, что температура 650-750 ^{o}C является приемлемой для формирования рутильной структуры титанового компонента.

В таблице 4 приведены данные по влиянию режима прокаливания ТСО на свойства наполнителя.

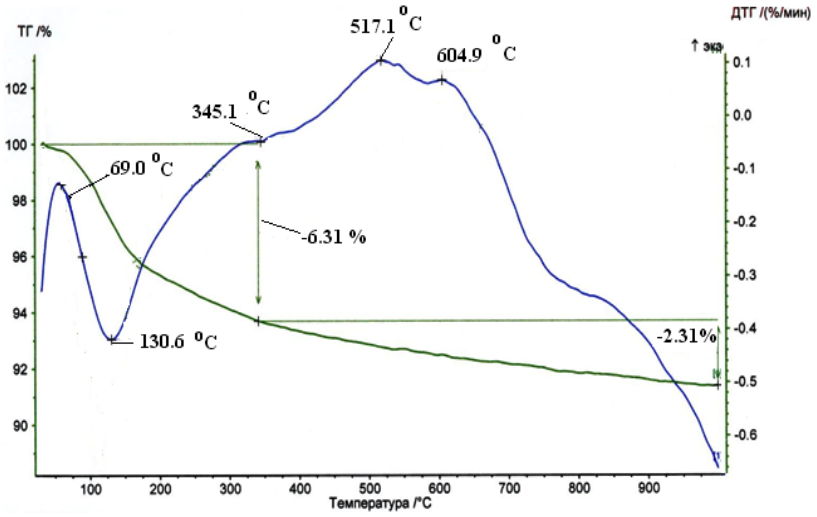


Рис. 1. Термограмма образца ТСО

Таблица 4

Показатели свойств наполнителя

Режим прокаливания ТСО	ВРС,%	pH	МЧ, г/100г продукта
650 ^{o}C – 2 ч	2.05	5.60	27.0
650 ^{o}C – 3.5 ч	0.89	6.51	25.4
750 ^{o}C – 2 ч	0.45	6.88	28.6

Прокаливание ТСО при 650 ^{o}C в течение 2 часов недостаточно для достижения полного удаления кислотного аниона (Cl^-) из осадка, о чем свидетельствуют показатели ВРС и pH водной вытяжки. При повышении продолжительности прокаливания до 3.5 часов, а также при увеличении температуры до 750 ^{o}C происходит увеличение скорости удаления хлора, что ускоряет процесс формирования диоксида титана со структурой рутила. При этом насыпная насыпная плотность образцов изменяется в узком интервале 760–790 г/дм^3. Такой продукт можно использовать для приготовления атмосферостойких кремнеорганических красок, обладающих дополнительно высокими показателями термо и водостойкости [4].

Получение титаносиликатного наполнителя из оксидов титана и кремния совместным ультратонким измельчением

Навеску диоксида титана, полученного термолизом СТА, измельчали в механической ступке вместе с кремнеземом. Соотношение компонентов по массе составляло $TiO_2 : SiO_2 = 1 : 0.1$ и $TiO_2 : SiO_2 = 1:1$. Приготовленную смесь помещали в планетарную мельницу и через час извлекали порошки и изучали их состав и свойства. С помощью РФА установлено, что в процессе измельчения смеси с исходным отношением компонентов $TiO_2 : SiO_2 = 1 : 0.1$, энергия интенсивного механического воздействия (удар) вызывает деформацию первичной структуры, а повышение температуры в точке удара способствует частичной (на 5–6 %) перекристаллизации анатаза в рутил (рис. 2 *а*). Повышение количества кремнезема в смеси препятствует этому процессу за счет поглощения им энергии, приводящей к перестройке структуры (рис. 2 *б*).

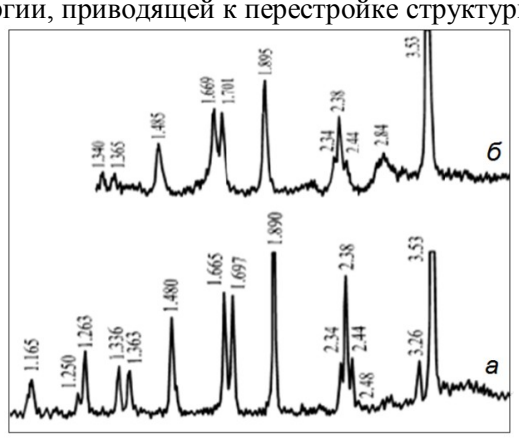


Рис. 2. Рентгенограммы композиций, полученных из оксидов с исходным соотношением $TiO_2 : SiO_2$: = 1 : 1 (*а*) и 1 : 0.1 (*б*)

Энергодисперсный анализ смеси компонентов ($TiO_2 : SiO_2 = 1 : 1$) перед механоактивацией (рис. 3 *а*) свидетельствует о низкой энергетической активности поверхностного слоя, а его состав (табл. 5) отражает присутствие титана и кремния в виде оксидов при незначительном количестве на поверхности карбоната кальция. Размер частиц компонентов смеси изменяется в пределах от 5 до 50 мкм (рис. 4 *а*). Грани кристаллов достаточно четко выражены.

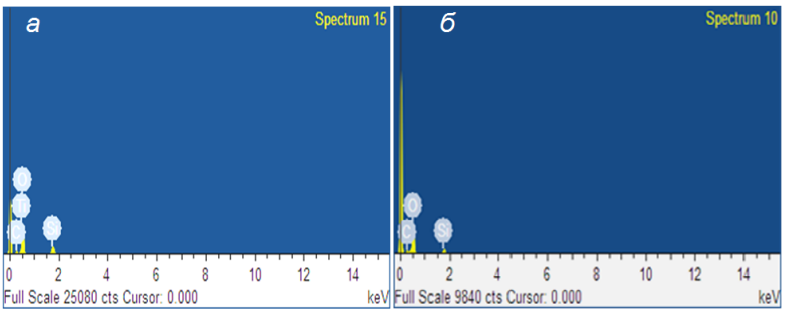


Рис. 3.– Энергодисперсионный анализ поверхности частиц. Образец до механоактивации (*а*), после механоактивации (*б*)

Таблица 5

Состав поверхностного слоя частиц смеси

Элемент	Мас. %	Атом. %	Мас. %	Атом %	Примечание
	до механоактивации		после механоактивации		
C	5.08	9.51	7.53	11.07	C – $CaCO_3$
O	44.13	62.07	64.92	71.62	O – SiO_2
Si	13.76	11.03	27.55	17.31	Si – SiO_2
Ti	37.03	17.40	–	–	Ti – Ti

После механоактивации интенсивность энергоактивности поверхности значительно повысилась (рис. 3 *б*) в основном за счет аморфизированного кремнезема. Отмечается и присутствие карбоната кальция, при полном отсутствии титана (табл. 5). Это свидетельствует, что поверхность титановых частиц покрыта аморфным слоем кремнезема (рис. 4 *б*). Размер частиц образца оболочкового строения не превышает 10 мкм, грани кристаллов сглажены.

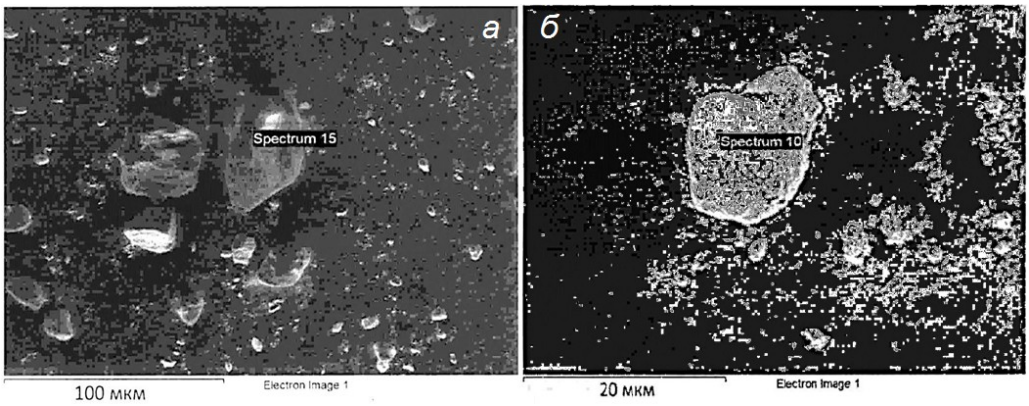


Рис. 4. СЭМ изображение образцов: частицы до механоактивации (*а*), после механоактивации (*б*)

Анализируя морфологические свойства поверхности частиц композиций (табл. 6) можно отметить, что удельная поверхность их после механоактивации повышается на 30 % при исходном соотношении TiO_2 : SiO_2 = 1 : 0.1 и незначительно уменьшается при TiO_2 : SiO_2 = 1 : 1 (по сравнению с показателем исходной смеси). Общей объем пор несколько выше в композиции с повышенным содержанием кремнезема. Судя по размеру пор, поровая система относится к мезопористой.

Таблица 6

Поверхностные свойства наполнителей

TiO2 : SiO2 в исходной смеси	Sуд, м2/г (BET)	Vпор, $см^3$/г	Dпор, нм
1 : 0.1	10.80	0.080	20.61
1 : 1	25.75	0.103	16.93

Состав и показатели свойств полученных наполнителей приведены в таблице 7.

Таблица 7

Состав и свойства титаносиликатных наполнителей

TiO_2:SiO_2 в исходной смеси	pH	ВРС,%	МЧ, г/100г продукта	TiO_2,%	SiO_2,%	R, усл.ед.
1 : 0.1	6.61	0.51	22.5	92.73	7.26	650
1 : 1	5.98	0.76	34.8	52.93	47.06	250

Полученные композиции могут использоваться при получении титаносиликатных эмалей, пластмасс, изделий строительного назначения – сухие строительные смеси, линолеум и др.

Заключение

С использованием доступных и дешевых материалов получены прекурсоры для синтеза титаносиликатных наполнителей, обладающих хорошими пигментными составами. Изучены два варианта синтеза, основанные на жидкофазной (химическая реакция) и твердофазной (механоактивация) гомогенизации исходных компонентов. Определены условия направленного синтеза композиций заданного состава, структуры и дисперсности, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства наполнителей. Получаемые при этом наноразмерные композиционные порошки состоят из диоксида титана(IV) рутильной или анатазной модификации, который внедрен в рентгеноаморфную матрицу кремнезема или является носителем (ядром) кремнеземной оболочки. Полученные наполнители обладают свойствами, гарантирующими их эффективное использование в составе рецептур различных функциональных материалов. Использование для синтеза в основном технических материалов, а не чистых реагентов, будет способствовать снижению стоимости наполнителей и расширению областей их применения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-43-510977.

Литература

1. Герасимова Л. Г., Скороходова О. Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: Изд-во ООО «ЛКМ-пресс», 2011. 237 с.
2. Мудров О. А., Савченко И. М., Шитов В. С. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении. Л.: Наука, 1981. 119 с.
3. Герасимова Л. Г., Кузьмич Ю. В., Щукина Е. С., Маслова М. В. Твёрдофазный синтез титановых соединений // Перспективные материалы. 2014. № 1. С. 65–70
4. Чуппина С. В., Жабрев В. А. Химические реакции и межфазные взаимодействия как основа синтеза и деградации органосиликатных композиций // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 12. С. 24–34.

5. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 653 с.
6. Майоров Д. В. Исследование и усовершенствование сернокислотной технологии нефелина и получения коагулянта для очистки воды. Автореферат дис… канд. техн. наук. Апатиты, 2001. 23 с.
7. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Получение титансодержащих материалов при переработке сфена и перовскита // Химическая технология. 2009. № 11. С. 674–680
8. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Маслова М. В., Щукина Е. С. Наноразмерный диоксид титана для термостойких герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 4. С. 9–15.
9. Маслова М. В., Герасимова Л. Г., Мотов Д. Л. Сернокислотное вскрытие сфенового концентрата в присутствии гидроксида алюминия // Химическая технология. 2002. № 6. С. 24–29.
10. Лазарева И. В., Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Охрименко Р. Ф. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 1. С. 18–21.
11. Motov D. L., Godneva M. M. Fluoric, Sulfatic and Fluorosulfatic Compounds of Group IV Elements: Forming and Properties. Editor-in-chief V. T. Kalinnikov. Saint-Petersburg: Nauka, 2009. 307 p.
12. Калинкин А. М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан и кальций содержащих минералов // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 10. С. 1585–1591.
13. Avvakumov E. G., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite // III International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» («FBMT 2009»). Novosibirsk. C.228.
14. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Роль механоактивации при получении минерального пигмента-наполнителя из титанита // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 12. С. 1953–1959.
15. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. М: Высшая школа. 1987. 253 с.

Сведения об авторах

Герасимова Лидия Георгиевна,
д.т.н., гл.н.с. лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов
ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Щукина Екатерина Сергеевна,
к.т.н., н.с. лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов
ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

УДК 669.712

Н. Н. Гришин, А. Г. Иванова

ПЕРЕРЕАБОТКА КИАНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ РУДЫ КЕЙВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРУНДА

Аннотация.

Выявлены основные зависимости низкотемпературной технологии получения корунда из кианитового концентрата. Разработанный процесс обогащения позволил получить высокоглиноземистый продукт с высоким содержанием корунда 85–100 %. Корунд характеризуется высокой прочностью, огнеупорностью, коррозионной стойкостью, стойкостью к химически активным средам и биоинертностью, поэтому является одним из перспективных материалов для изготовления пористой керамики, подложек для мембранных процессов.

Ключевые слова:

кианитовый концентрат, корунд, низкотемпературная технология, алюмосиликаты, глинозем, гидроокись алюминия

N. N. Grishin, A. G. Ivanova

A CORUNDUM PROCESS FROM KYANITE CONCENTRATE (KEIVY DEPOSIT)

Abstract.

Principal regularities of a low-temperature corundum process from kyanite concentrate have been established. The new kyanite concentration process yields a high-alumina product with a corundum content of 85-100%. Corundum is characterized by high strength, refractoriness, corrosion resistance, a resistance to chemically active media and a biological inertness, which is attractive in manufacture of porous ceramics and substrates for membrane processes.

Keywords:

kyanite concentrate, corundum, low-temperature technology, silicoaluminates, alumina, aluminum hydroxide.

Производство алюминия начинается с производства глинозема. Глинозем известен в виде двух модификаций: α-глинозем (корунд) и γ-глинозем. Корунд встречается в горных породах в виде бесцветных кристаллов. Однако чаще всего природный корунд загрязнен магнетитом, гематитом, кварцем и др. Глинозем γ-модификации в природе не встречается и образуется при обезвоживании гидроокисей в температурном интервале 500–900 ^{o}C. При нагревании выше 900 ^{o}C он превращается в α-Al_2O_3.

Были изучены методы переработки природных кианитов Мурманской области для получения глинозема в виде двух модификаций. Разработана технологическая схема гравитационного обогащения природного кианита, позволяющая получать кианитовый концентрат, состава, мас. %: Al_2O_3 — 56.5; SiO_2 — 40 при содержании железа в нем порядка 0.24; K_2O — 0.08, TiO_2 — 0.45 и при извлечении более 80 % по глинозему [1].

Ранее проводились исследования карботермического восстановления кианитовой руды и кианитового концентрата. Создавались условия, обеспечивающие преимущественное образование SiO_2 и удаление его из

кианитовой матрицы. В результате был получен высокоглиноземистый продукт с содержанием Al_2O_3 95 мас. % [2]. Также исследовали применение бифторидной технологии обогащения кианитового концентрата, что позволило получить корундовый концентрат с содержанием α-Al_2O_3 более 99 % и с выходом по Al_2O_3 95 мас. % [3, 4]. Получены патенты на переработку кианитового концентрата методом карботермического восстановления и методом фторидной технологии [5, 6].

В настоящее время разрабатывается низкотемпературная технология получения корунда из кианитового концентрата.

Из низкотемпературных технологий самый распространенный щелочной способ для получения глинозема – метод К. И. Байера для переработки высокосортных бокситов с небольшим количеством кремнезема (до 5–6 %). Для переработки высококремнистых алюмосиликатов (более 6 % кремнезема) применяют способ спекания [7]. Алюмосиликаты спекают с солями щелочных и щелочноземельных металлов, получая твердые алюминаты, которые затем выщелачивают. При охлаждении и нейтрализации полученного щелочного раствора кислотой получают осадок гидроксида алюминия, который промывают и отправляют на заключительную кальцинацию.

Обезвоживание гидроксида алюминия – это завершающая операция производства глинозема, которую осуществляют в печах, при температуре 850–1300 ^{o}C. Сырая гидроокись алюминия высушивается и обезвоживается. При нагреве происходят последовательно следующие структурные превращения:

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlOOH \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3.$$

Полученный оксид алюминия представляет собой прочное химическое соединение с температурой плавления 2050 ^{o}C [8].

В наших исследованиях шихту готовили с добавлением к кианитовому концентрату соды Na_2CO_3 и извести CaO, учитывая следующие весовые соотношения Na_2O/Al_2O_3=1.05 и CaO/SiO_2=2.00 [9, 10]. Полученные образцы обжигали при 1405-1420 ^{o}C с выдержкой при максимальной температуре 1–2 часа. Молотые обожженные образцы выщелачивали дистиллированной водой при нагревании. В полученном щелочном растворе осаждали гидроксид алюминия введением серной кислоты. Отфильтрованный, промытый и высушенный осадок отправляли на заключительную кальцинацию при температуре 850 ^{o}C. Глинозем в полученном материале был представлен γ-Al_2O_3.

Полученные результаты показали, что наиболее чистый продукт с большим выходом Al_2O_3 получается при температуре обжига 1410 ^{o}C.

Для уменьшения содержания нежелательных примесей (Na_2SO_4 и SO_3) осаждение гидроксида алюминия стали осуществлять с использованием соляной кислоты. Изучали влияние продолжительности выдержки при максимальной температуре обжига на качество получаемого продукта. Заключительную кальцинацию проводили при температуре 850 ^{o}C. В полученных материалах оксид алюминия также представлен γ-Al_2O_3. Результаты опытов показали, что наиболее чистый продукт получен с 2-х часовой выдержкой при максимальной температуре кальцинации, а с увеличением времени выдержки выход основного продукта уменьшился (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав материалов после обжига при 1410 °С
с различным временем выдержки при максимальной температуре

Компоненты	Концентрация, мас. %			
	Выдержка при максимальной температуре, час			
	1	1.5	2	3
Al_2O_3	98.93	99.21	99.69	99.24
Na_2O	-	-	-	0.21
Cl	-	0.44	-	0.07
$AlCl_3$	0.37	-	-	-
SiO_2	0.14	0.14	0.15	0.34
K_2O	0.22	0.08	0.03	0.08
CaO	0.25	0.06	0.09	0.03
TiO_2	0.07	-	-	0.01
Fe_2O_3	0.01	0.02	0.01	0.02
Выход Al_2O_3, %	80	76	72	71

Более наглядно содержание примесей в получаемых материалах представлено на рисунке 1. Это еще раз подтверждает, что наиболее чистый продукт получен с 2-х часовой выдержкой при максимальной температуре кальцинации.

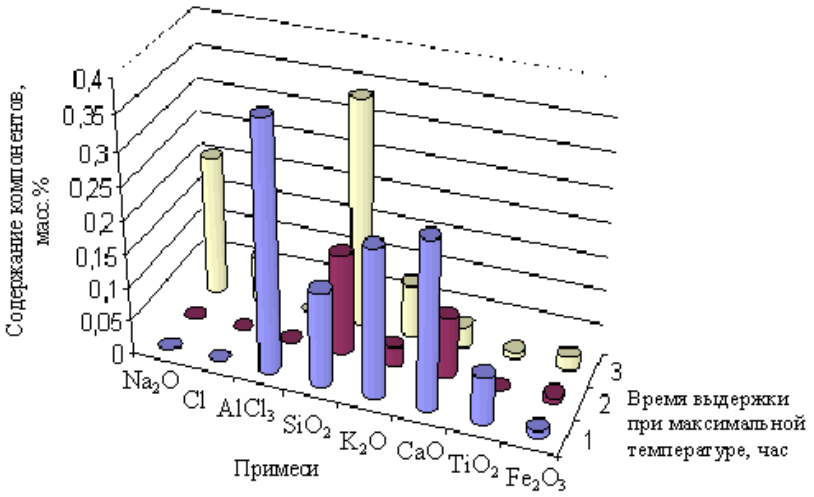


Рис. 1. Зависимость количества примесей от времени выдержки при максимальной температуре обжига

Для получения корунда α-Al_2O_3 температуру заключительной кальцинации необходимо увеличить. В следующих исследованиях ее осуществляли при температурах 1100-1200 °С. Материал для заключительной кальцинации получали при обжиге 1410 °С с выдержкой 1.5 часа при максимальной температуре.

После заключительной кальцинации при температуре 1100 °С с выдержкой 1 час, был получен материал с содержанием 20-25 % α-Al_2O_3 (корунд) и 75-80 % γ-Al_2O_3. С выдержкой 2 часа, при той же температуре был получен материал с содержанием до 40 % α-Al_2O_3 (корунд) и около 60 % γ-Al_2O_3.

Более чистый продукт с содержанием 99.74 % Al_2O_3, в котором 70–80 % составляет корунд, был получен после заключительной кальцинации при температуре 1200 °С с выдержкой 2 часа. Полученные данные представлены на рисунке 2 и таблице 2.

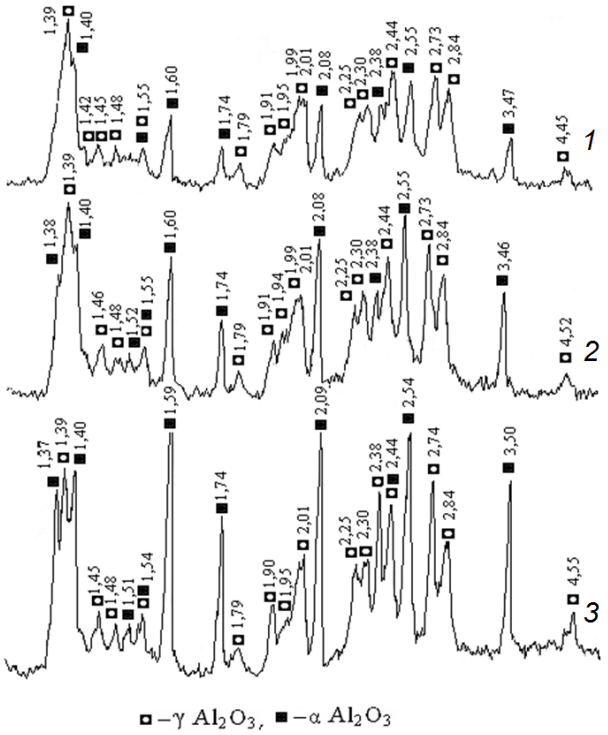


Рис. 2. Рентгенограммы материалов после обжига при 1410 °С с выдержкой 1.5 часа при максимальной температуре и заключительной кальцинацией:
1 – при 1100 °С с выдержкой 1 час (20-25% α-Al_2O_3 и около 75-80% γ-Al_2O_3);
2 – при 1100 °С с выдержкой 2 часа (до 40% α-Al_2O_3 и около 60% γ-Al_2O_3);
3 – при 1200 °С с выдержкой 2 час (70-80% α-Al_2O_3)

Получили продукт с содержанием Al_2O_3 больше 99 %, но для увеличения выхода основного продукта и уменьшения содержания примесей в получаемом материале необходимо более детальное изучение технологии его получения.

Эффективность способов получения глинозема, основанных на связывании кремнезема в двухкальциевый силикат, в значительной степени определяется степенью взаимодействия последнего с алюминатно-щелочными растворами и продуктами этого взаимодействия. В результате этого увеличивается содержание кремнезема в алюминатном растворе. Происходят потери глинозема и щелочи с образованием в процессе выщелачивания натриевых гидроалюмосиликатов $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1.7\text{-}1.9SiO_2{\cdot}H_2O$ и гидрогранатов,

содержащих переменное количество SiO_2 и H_2O, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2(6\text{-}2n) \cdot H_2O$, обладающих небольшой растворимостью и переходящих в отвальный шлам. Это приводит к снижению извлечения глинозема из сырья.

Таблица 2

Химический состав материалов, полученных с разной температурой и временем выдержки при заключительной кальцинации

Компонент	Концентрация, мас.%			
	Температура заключительной кальцинации с выдержкой при максимальной температуре			
	850 °С выдержка 4 ч	1100 °С выдержка 1 ч	1100 °С выдержка 2 ч	1200 °С выдержка 2 ч
Al_2O_3	92.82	98.51	99.13	99.74
Na_2O	6.38	0.29	0.04	0.01
SiO_2	0.12	0.22	0.22	0.10
Cl (S)	0.46	(0.07)	-	(0.01)
K_2O	0.03	0.07	0.07	0.04
CaO	0.05	0.16	0.17	0.06
TiO_2	-	0.57	0.26	0.01
Fe_2O_3	0.02	0.06	0.03	0.01
Выход Al_2O_3, %	72	66	64	64

Ввиду меньшей растворимости в щелочно-алюминатном растворе β-модификации двухкальциевого силиката по сравнению с α-модификацией для технологии производства глинозема наибольшее значение имеет получение спека с максимальным содержанием β-модификации двухкальциевого силиката.

При охлаждении двухкальциевого силиката последовательность полиморфных превращений имеет вид $\alpha_H \rightarrow \alpha_L \rightarrow \beta$, при этом температура перехода из α_H в α_L составляет 1160 °С из α_L в β составляет 680-620 °С.

Учитывая последовательность и температуры переходов полиморфных модификаций двухкальциевого силиката спек при охлаждении предлагают выдерживать при температурах 1160 °С и 680–620 °С в течении времени, необходимого для образования максимального количества β-модификации двухкальциевого силиката. Это обеспечивает увеличение на 2–4 % извлечения оксида алюминия [11].

Мы провели ряд исследований, учитывая предложенную выше зависимость переходов полиморфных модификаций двухкальциевого силиката. Обжиг осуществляли при температуре 1410 °С с выдержкой при максимальной температуре 1.5 часа. При охлаждении проводили выдержку по 30 минут при температурах 1160 и 650 °С. Для удаления излишних примесей в получаемом продукте увеличили объем воды для промывания отфильтрованного осадка гидроксида алюминия. Заключительная кальцинация проводилась при 1100 °С с выдержкой 1–2 часа при максимальной температуре. В результате проведенных испытаний был получен материал с высоким содержанием глинозема. Изменения, внесенные в технологию получения спека, позволили увеличить выход оксида алюминия (табл. 3, рис. 3). Содержание корунда в полученных материалах составило 85 % и 99.81 %.

Таблица 3

Химический состав материалов, полученных после обжига при 1410 °С с выдержкой 1,5 часа при максимальной температуре и выдержке при охлаждении по 30 минут при температуре 1160 и 650 °С. Заключительная кальцинация при 1100 °С с выдержкой 1-2 часа

Компонент	Концентрация, мас.%	
	Температура заключительной кальцинации 1100 °С с выдержкой при максимальной температуре, час	
	1	2
Al_2O_3	99.6	99.81
NaCl	0.02	–
SiO_2	0.08	0.06
S	0.02	0.02
K_2O	0.03	0.03
CaO	0.22	0.04
TiO_2	0.02	0.01
Fe_2O_3	0.01	0.01
Cl	–	0.01
Выход Al_2O_3 %	76	71
Содержание α-Al_2O_3,%	85	100

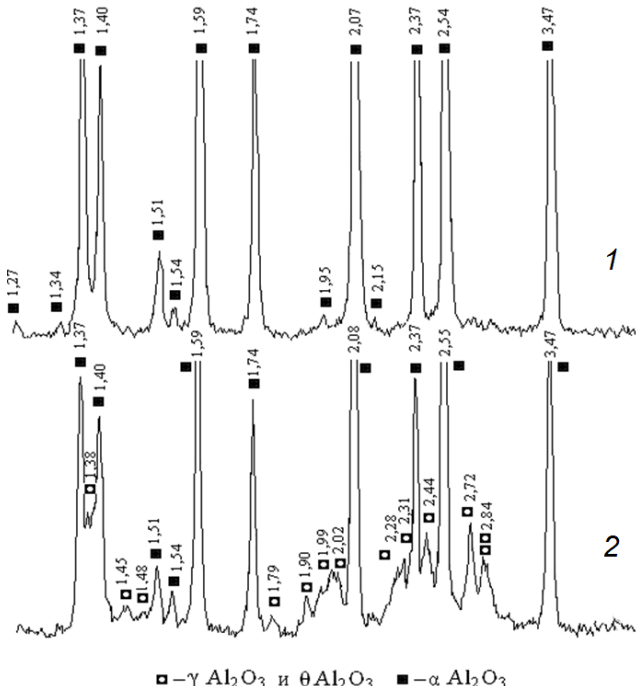


Рис. 3. Рентгенограммы полученного материала после обжига при 1410 °С с выдержкой 1.5 часа при максимальной температуре и выдержке при охлаждении по 30 минут при температуре 1160 и 650 °С. Заключительная кальцинация при 1100 °С с выдержкой 2 часа (1) и 1 час (2)

Выводы

Получен высокоглиноземистый продукт с высоким содержанием корунда 85–100 %. Корунд является одним из перспективных материалов для изготовления пористой керамики, подложек для мембранных процессов, так как характеризуется высокой прочностью, огнеупорностью, коррозионной стойкостью, стойкостью к химически активным средам и биоинертностью. Изделия из корунда применяют во многих областях техники: резцы, детали высокотемпературных печей, подшипники печных конвейеров, детали насосов, свечи зажигания в двигателях внутреннего сгорания. Высокая твердость корунда определяет его практическое значение: порошок корунда применяется для шлифовки драгоценных камней, металлов, оптических стекол. Из молотого корунда изготавливают круги шлифовальных станков.

Отходы, полученные при переработке кианитового концентрата методом спекания и выщелачивания содержат ортосиликат кальция, который можно использовать как компонент шихты в производстве облицовочной керамики и огнеупоров, фарфора, глазурей, как пигмент и наполнитель для лакокрасочных материалов.

Планируется разработать замкнутую технологическую схему комплексной переработки кианитовых руд, гарантирующую экологическую безопасность окружающей среды и обеспечивающую высокую степень извлечения алюминия с суммарным содержанием примесей порядка 0.03 % с получением полупродукта, пригодного для использования его в действующем производстве металлического алюминия и его сплавов.

Литература

1. Гришин Н. Н., Иванова А. Г., Мухина Т. Н., Калинников В. Т. Получение высокоглиноземистого продукта из кианитового концентрата Кейвского месторождения // Технология металлов. 2014. № 4. С. 3–9.
2. Гришин Н. Н., Белогурова О. А, Иванова А. Г. Обогащение кианита путем карботермического восстановления // Новые огнеупоры: сырьевые материалы. 2010. № 5. С. 11–20.
3. Гришин Н. Н., Иванова А. Г., Нерадовский Ю. Н., Калинников В. Т. Комплексное восстановление кианитовой руды Кейвского месторождения // Технология металлов. 2013. № 7. С. 3–10.
4. Гришин Н. Н., Иванова А. Г., Нерадовский Ю. Н., Калинников В. Т. Переработка кианитовой руды с использованием фторидных технологий // Технология металлов. 2013. № 9. С. 3–11.
5. Патент РФ №2489503. Способ переработки кианитового концентрата / Гришин Н. Н., Иванова А. Г., Белогурова О. А. Опубликовано 10.08.2013. Бюл. № 22.
6. Патент РФ №2518807. Способ переработки кианитового концентрата / Гришин Н. Н., Иванова А. Г. Опубликовано 10.04.2014. Бюл. № 16.
7. Патент РФ № 2446103. Способ получения глинозема из кианитового концентрата / Никитин М. В., Сизяков В. М. Опубликовано 27.03.2012. Бюл. № 9.
8. Технологический процесс получения алюминия. http://svyatik.org/svarka-1250.html.

9. Патент РФ №2327642. Шихта для получения глинозема / Сенюта А. С., Давыдов И. В., Голованов А. А., Дьяченко М. Г. Опубликовано 27.06.2008. Бюл. № 18.
10. Яшунин П. В., Киселев В. П. Кианиты — перспективное комплексное сырье алюминиевой промышленности // Труды ВАМИ. 1973. Т. 85. С. 113–116.
11. Патент РФ № 2364572. Способ получения алюминийсодержащего спека / Александров В. В, Александров А. В. Опубликовано 20. 08.2009. Бюл. № 23.

Сведения об авторах

Гришин Николай Никитович,
д.х.н., и.о. гл.н.с., заведующий ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: grishin@chemy.kolasc.net.ru

Иванова Алла Геннадьевна,
инженер-технолог сектора огнеупорных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: ivanova@chemy.kolasc.net.ru

УДК 691.278: 699.866

Н. Н. Гришин, Т. В. Кочеткова

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ В ВЕРМИКУЛИТЕ

Аннотация

В работе показано, что на вермикулите могут быть получены огнеупорные фазы: кордиерит, шпинель, корунд, форстерит, муллит, энстатит, что позволяет температуру применения вспученного вермикулита довести до 1450 °С, а кратковременный нагрев — до 1500 °С. В литературных источниках предлагается технология получения вермикулита с температурой применения до 1300 °С.

Ключевые слова:
вермикулит, вспучивание, температура применения

N. N. Grishin, T. V. Kochetkova

PRODUCTION OF HIGH-TEMPERATURE PHASES IN VERMICULITE

Abstract

The possibility of producing refractory phases (cordierite, spinel, corundum, forsterite, mullite and enstatite) on vermiculite, affording to extend the range of vermiculite application to 1450 °C, and increase the short-duration heating to 1500 °C, has been demonstrated. The known technology yields a vermiculite product with an operating temperature of up to 1300 °C.

Keywords:
vermiculite, bloating, operating temperature

В настоящее время в отечественной и зарубежной практике широко используются высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе вспученного вермикулита с различными видами связующего. В отечественной практике при футеровке промышленных тепловых агрегатов наиболее широкое

применение нашли формованные теплоизоляционные материалы на керамических и модифицированных силикат-зольных связках.

Известно, что при получении теплоизоляционных вермикулитовых изделий с применением глиняного связующего основными фазами, обеспечивающими огнеупорность материала, являются муллит и кордиерит [1, 2].

Однако технология получения материала с высоким содержанием кордиерита, имеющего высокую температуру плавления и обеспечивающего повышенную температуру применения, предусматривает длительные выдержки при температурах 1250–1300 ^{o}C, не обеспечивая достаточно высокой температуры применения. Поэтому одной из актуальных задач получения теплоизоляционных вермикулитовых изделий является снижение температуры, времени синтеза материала и достижение температуры его применения выше 1400 ^{o}C.

Получающийся после термообработки вспученный вермикулит обладает низкой объемной массой, повышенной огнестойкостью, низкой теплопроводностью, высокой звукопоглощающей способностью. Это определяет широкие возможности его использования в самых различных сферах.

Для обеспечения эффективной тепловой изоляции применяют вспученный вермикулит с размером зерна не более 3 мм и достаточно высокой степенью обогащения (объемная масса не более 200 кг/м^3). Однако температура плавления всех вермикулитов ниже температуры разливаемой стали, вследствие чего они не могут обеспечить длительную тепловую изоляцию металла. Исходя из этого следует, что для длительной тепловой изоляции металла следует использовать более огнеупорные вермикулитовые смеси. Использование в качестве связки в изготовлении керамовермикулитовых плит огнеупорной глины, позволяет увеличить эксплуатационную температуру применения вермикулита до 1300 ^{o}C [2].

Ранее нами были приведены исследования по модифицированию вспученного вермикулита активным кремнеземом, полученным из сырого вермикулита путем кислотной обработки. Исследования были направлены на получение высокотемпературных фаз раздельно на вермикулитовом заполнителе, плохо поддающемся термохимическим превращениям.

Химический состав сырого вермикулита ОАО “Ковдорслюда”, мас.%: SiO_2 — 34.38; Al_2O_3 — 11.22; $\sum$ FeO+Fe_2O_3 — 6.70; CaO — 1.24; MgO — 24.82; TiO_2 — 0.56; K_2O — 0.27;Cr_2O_3 — 0.11; MnO — 0.06; NiO — 0.08; п.п.п. – 20.50.

При температуре обжига 1100-1200 ^{o}C в фазовом составе кроме энстатита ($T_{пл.}$ = 1550 ^{o}C) появляется кристобалит ($T_{пл.}$ = 1713 ^{o}C), который является более высокотемпературной фазой, чем энстатит. При микроскопическом исследовании образцов установлено, что кремнийсодержащая фаза находится по краям вермикулитового наполнителя. Для ее равномерного распределения по поверхности вермикулита проводили карботермическое восстановление оксида кремния. Для этого вермикулит смешивали с оксидом кремния и углем в количестве от 15 % до 20 %, необходимом для протекания реакции карботермического восстановления всего оксида кремния Полученный керамовермикулит, на основе модифицированного вермикулита и огнеупорной глины, имел следующие физико-механические характеристики при температуре обжига 1200 ^{o}C: огневая усадка 3.7 %; прочность при сжатии 3.3 МПа; плотность 1.11 г/м^3; теплопроводность 0.116 Вт/(м·К) [3].

На лабораторном уровне были проведены исследования по получению высокотемпературных фаз непосредственно в вермикулите. Для проведения исследований во вспученный вермикулит Ковдорского ГОКа фракции -2.5+1.2 мм вводили смесь из:

1. 20% NaOH + 40% $Al_2(SO_4)_3$;
2. 20% NaOH + 40% глинозем;
3. 10% NaOH + 40% глинозем;
4. 5% NaOH + 40% глинозем +40% $Al_2(SO_4)_3$;
5. 3% NaOH + 40% глинозем +40% $Al_2(SO_4)_3$.

Составы прокручивали в барабане 30 минут для равномерного смешивания массы. Смеси обжигали при 1200 °С с выдержкой при конечной температуре 1 час. Основными высокотемпературными, кристаллическими фазами модифицированного вермикулита, обожженного при 1200 °С, являются: шпинель ($MgAl_2O_4$ $T_{пл.}$ = 2030 °С), форстерит (Mg_2SiO_4 $T_{пл.}$ = 1890 °С), кристобалит (SiO_2 $T_{пл.}$ = 1713 °С), муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ $T_{пл.}$ = 1810 °С), α-Al_2O_3 ($T_{пл.}$ = 2050 °С). В таблице 1 представлены составы модифицированного вермикулита, температура обжига и основные кристаллические фазы, образовавшиеся после обжига.

Полученный модифицированный вермикулит пропускали через сито 1 мм и добавляли в огнеупорную глину Боровичско-Любытинской группы месторождений. Основным компонентом этих огнеупорных глин является каолинит, характеризующийся высокой дисперсностью, что предопределяет высокую пластичность сырья. Используемая глина имеет число пластичности 18-23, формовочная влажность 28-42 %, огнеупорность 1680 °С.

Химический состав огнеупорной глины, мас.%: Al_2O_3 — 34.89; Fe_2O_3 — 2.19; SiO_2 — 57.34; CaO — 0.8; MgO — 0.7; TiO_2 — 2.16; Na_2O+K_2O — 1.22; п.п.п. — 0.7 [3].

При нагревании каолин подвергается муллитизации. Муллит имеет высокую температуру плавления и повышенную механическую прочность. Известно, что муллит формируется в двухкомпонентной системе Al_2O_3 – SiO_2 при температуре выше 1400 °С. В трех- и более компонентных системах, содержащих Na_2O, K_2O, CaO, TiO_2, которые присутствуют в природных материалах, температура образования муллита снижается вследствие появления жидкой фазы, при относительно низкой температуре обжига [4].

Массу, перемешивали в барабанах в течение 30 минут, увлажняли до формовочной влажности 10–13 % и прессовали при давлении 14 МПа. Отпрессованные образцы сушили при 110 °С до постоянного веса и обжигали при 1300-1450 °С, с выдержкой при конечной температуре 1 час.

На основе модифицированного вермикулита и огнеупорной глины получены высокотемпературные материалы. Введение модифицированного вермикулита № 1 и № 2 в массу увеличивает количество стеклофазы в образцах при 1300 °С. Образцы имеют оплавленную, деформированную поверхность и высокую плотность.

Введение модифицированного вермикулита № 3, № 5 увеличивает температуру обжига образцов до 1450 °С. Образцы после обжига форму не потеряли, оплавлений нет, пористые. Плотность образцов — 1.58–1.85 г/см^3, предел прочности при сжатии — 13.47–15.24 МПа. Введение модифицированного вермикулита № 4 увеличивает температуру обжига образцов до 1400 °С, плотность образцов 1.58 г/см^3, предел прочности при сжатии 11.04 МПа. Основными высокотемпературными, кристаллическими фазами являются муллит, шпинель, кордиерит, кристобалит. При 1450 °С образцы расплавились.

Введение от 5 до 20 % NaOH нецелесообразно, так как образуется большое количество аморфной фазы, а интенсивность основных пиков кристаллических фаз (форстерита, шпинели и корунда) уменьшается. Образцы начинают оплавляться. В таблице 2 приведены основные физико-технические свойства керамовермикулита на основе огнеупорной глины и модифицированного вермикулита.

Таблица 1

Составы модифицированного вермикулита и его кристаллические фазы после обжига

№ состава	Состав модифицированноговермикулита				$T_{обж.}$, °C	Кристаллические фазы
	Вермикулит, 100 мас. %	NaOH, мас. % сверх 100 %	Глинозем, мас. % сверх 100 %	$Al_2(SO_4)_3$, мас. % сверх 100 %		
1	Вспученный	20	-	40	1200	шпинель $MgAl_2O_4$ +++ форстерит Mg_2SiO_4 ++++ нефелин $NaAlSiO_4$ +++
2	Вспученный	20	40	-	1200	шпинель $MgAl_2O_4$ + + + нефелин NaAlSiO4 + + + + форстерит Mg_2SiO_4 + + дяоюдаоит $NaAl_{11}O_{17}$ +
3	Вспученный	10	40	-	1200	форстерит +++ шпинель $MgAl_2O_4$ + + α- Al_2O_3 ++
4	Вспученный	5	40	40	1200	форстерит ++ шпинель $MgAl_2O_4$ + + + α- Al_2O_3 ++ энстатит +++ муллит +
5	Вспученный	3	40	40	1200	форстерит +++ шпинель $MgAl_2O_4$ + + ++ α- Al_2O_3 ++ энстатит ++ муллит +

Примечание: + – интенсивность пиков на рентгенограмме.

Таблица 2

Физико-технические свойства керамовермикулита на основе огнеупорной глины и модифицированного вермикулита

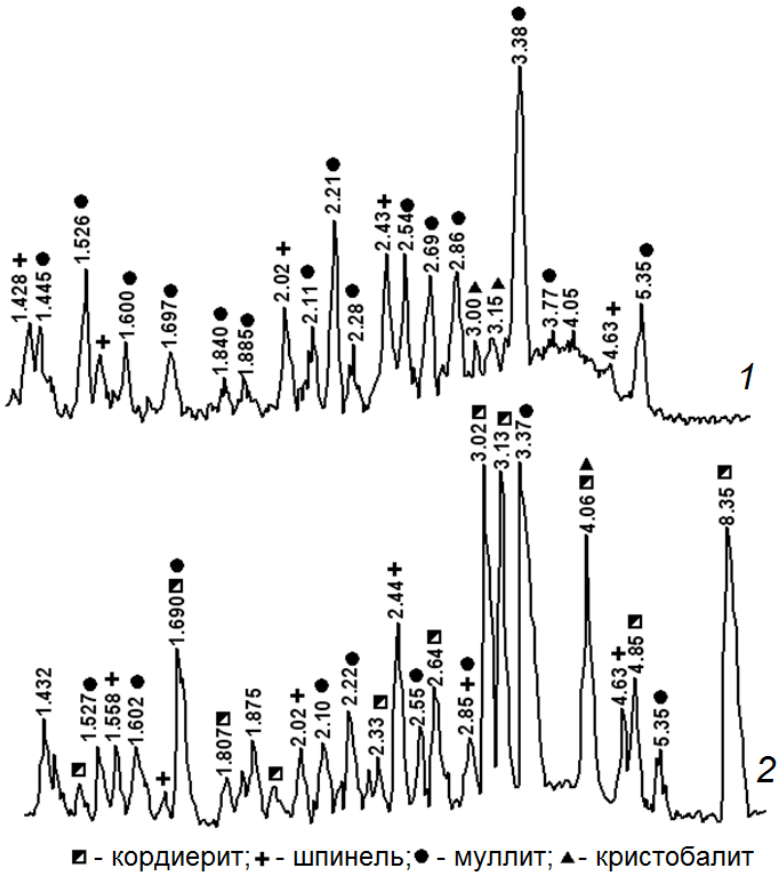
№ состава	Глина, мас.%	Модифицированный вермикулит, мас.%	№ модифицированного вермикулита	Формовочная влажность массы, %	$T_{обж.}$, °C	Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Плотность, г/см^2
1	80	20	1	13.7	1250	0.33	6.00	67.42	1.94
1	80	20	1	13.7	1300	0.66	1.00	26.06	1.66
2	80	20	2	11.4	1250	0.66	6.29	59.68	1.99
2	80	20	2	11.4	1300	0.33	1.99	22.84	1.74
3	80	20	3	12.3	1350	0.66	5.96	51.54	1.88
3	80	20	3	12.3	1400	0.49	5.79	41.03	1.85
3	80	20	3	12.3	1450	0.66	6.62	15.24	1.92
4	60	40	5	12.4	1400	0.33	2.66	39.16	1.82
4	60	40	5	12.4	1450	0.66	1.33	13.47	1.66
5	60	40	4	12.7	1350	0.66	3.64	29.27	1.75
5	60	40	4	12.7	1400	0.99	0.67	11.04	1.58
5	60	40	4	12.7	1450	Образцы вспучились, потеряли форму, стекло на поверхности			

У состава № 4 определяли теплопроводность. Она составила: при 1300 °С — 0.375 Вт/м·К, плотность 1.96 г/см^2; при 1400 °С — 0.298 Вт/м·К, плотность 1.82 г/см^2; при 1450 °С — 0.190 Вт/м·К, плотность 1.66 г/см^2.

На рисунке представлена рентгенограмма керамовермикулита, состоящего из 60 мас. % глины огнеупорной и 40 мас. % модифицированного вермикулита (вермикулит вспученный — 100 мас. %; глинозем — 40 мас. % сверх 100 %; $Al_2(SO_4)_3$ — 40 мас. % сверх 100 %; NaOH — 3 мас. % сверх 100 %).

У образцов с составов №№ 3–5 обожженных при 1450 °С исчезает кордиерит, кристаллические фазы представлены муллитом и шпинелью, появляется аморфная фаза.

Физико-химические исследования фазовых превращений керамовермикулитовых смесей показали, что при использовании модифицированного вермикулита и огнеупорной глины, путем подбора компонентов можно получить составы с высокими огнеупорными свойствами. В результате обжига керамовермикулитовых смесей образуются высокотемпературные кристаллические фазы, как кордиерит, муллит, корунд и шпинель, что придает материалу повышенную огнестойкость и открывает перспективу применения этих материалов до 1400 °С.



Рентгенограмма керамовермикулита с модифицированным вермикулитом, обожженного при 1400 (1) и 1450 °С (2), с выдержкой 1 час

Литература
1. Суворов С. А., Скурихин В. В. Физико-химические исследования и свойства интегрированных высокотемпературных теплоизоляционных материалов // Новые огнеупоры. 2004. № 2. С. 44–52.
2. Суворов С. А., Скурихин В. В. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе вермикулита // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 12. С. 24–31.
3. Щербина Н. Ф., Кочеткова Т. В., Бастрыгина С. В., Гришин Н. Н. Синтез высокотемпературных фаз на вермикулитовом наполнителе // Стекло и керамика. 2014. № 6. С. 20–24.
4. Стрелов К. К., Кащеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. С. 172–185.

Сведения об авторах

Гришин Николай Никитович,
д.х.н., и.о. гл.н.с., заведующий ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: grishin@chemy.kolasc.net.ru

Кочеткова Татьяна Викторовна,
инженер-технолог сектора огнеупорных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: koche_tv@chemy.kolasc.net.ru

УДК 666.291.5

Н. Н. Гришин, Т. В. Кочеткова, Н. Ф. Щербина

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНОМАГНЕТИТА

Аннотация

На основе хибинских титаномагнетитов получены температуроустойчивые пигменты с добавкой оксидов Zn, Co, Mn, Mg сложной цветности. Добавки этих пигментов в количестве 3–7 % в глазури и затем в керамику позволяет ее окрасить и укрепить.

Ключевые слова:
титаномагнетит, керамические пигменты, цветность

N. N. Grishin, T. V. Kochetkova, N. F. Shcherbina

CERAMIC PIGMENTS BASED ON TITANIUM MAGNETITE

Abstract

Temperature-stable pigments doped with Zn, Co, Mn and Mg oxides of a broad color range obtained from the Khibiny titanomagneties are discussed. Admixing 3–7 % of the dopants to the glaze, and then to the ceramics, improves the strength and imparts color to the ceramics.

Keywords:
titanomagnetite, ceramic pigments, chromatic level.

Оксидная керамика, в том числе из сложных оксидов, находит все более широкое применение. Для улучшения ее свойств используются добавки, образующие твердые растворы с основными фазами.

Одним из природных сложных оксидов является титаномагнетит, который может рассматриваться как многокомпонентная природная система. Титаномагнетит относится к природным титанатам железа. Титаномагнетит представляет собой, в основном, твердые растворы или механические смеси ильменита и магнетита. В некоторых титаномагнетитах Хибинского массива присутствует также ульвошпинель. Он обладает способностью к созданию непрерывного ряда твердых растворов, в образовании которых могут участвовать такие элементы как Mg, Mn, Co, Ni. Наиболее распространенным и доступным методом проведения твердофазных реакций является механическое смешивание, при одновременном измельчении исходных материалов, с последующей термической обработкой [1].

При окрашивании глазурей наиболее приемлемым решением является введение в них в качестве второй фазы пигментов (керамических красок). В качестве пигментов служат окрашенные соединения, устойчивые при высоких температурах и инертные к силикатным расплавам. Цвет, в который окрашиваются ионы в силикатных стеклах, зависит в основном от их валентного состояния и координационного числа.

Для исследований использовали титаномагнетитовый концентрат АО «Апатит», получаемый при переработке апатито-нефелиновых руд. Химический состав титаномагнетита, мас. %: Fe_2O_3 — 32.0–37.0; FeO — 36.0–45.0; TiO_2 — 14.5–16.5; SiO_2 — 1.0–4.0; CaO — 1.4–1.9; MnO — 1.6–2.0; P_2O_5 — 0.2–0.5; V_2O_5 – 0.3–0.5; MgO — 0.4–0.9; Na_2O — 0.3–0.9; K_2O — 0.2–0.6.

Исследования фазового состава сырого титаномагнетита показали, что он представлен магнетитом, ильменитом, ульвошпинелью и, в качестве примеси, нефелином. При обжиге титаномагнетита в интервале температур 900–1200 ^oC ульвошпинель разлагается с образованием магнетита и ильменита. При конечных температурах обжига фазовый состав материала представлен гематитом и псевдобрукитом Проведенные исследования оказали, что при температуре нагревания 1200 ^oC в титаномагнетите завершаются процессы фазообразования. Полученные соединения устойчивы к изменению температур и могут служить основой для синтеза пигментов [2]. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

Для получения пигментов на основе титаномагнетита титаномагнетитовый концентрат измельчали в яшмовой ступке до полного прохождения через сито 0063 и смешивали с оксидами катионов-модификаторов: магния, цинка, марганца и кобальта. Полученную шихту увлажняли 1 % поливиниловым спиртом, затем формовали таблетки при удельном давлении 30–50 МПа. Синтез пигментов проводили на смесях, содержащих от 20 до 60 мас. % оксидов катионов-модификаторов. Диапазон температур обжига составлял от 750 до 1200 ^oC. Скорость подъема температуры в печи 180 ^oC/час, с выдержкой при конечной температуре не менее 4 часов. Фазовый состав полученных материалов изучали методом рентгенофазового анализа. Анализ полученных результатов позволил выявить оптимальные составы и температуру синтеза. Установлено, что образование шпинельных соединений начинается при температуре обжига 800–850 ^oC и заканчивается при

1100–1200 °С. Наиболее полно синтез проходит при изотермической выдержке не менее 4 часов (рис. 2). В фазовых составах синтезированных пигментов, в основном, присутствуют ферриты и титанаты вводимых катионов [3].

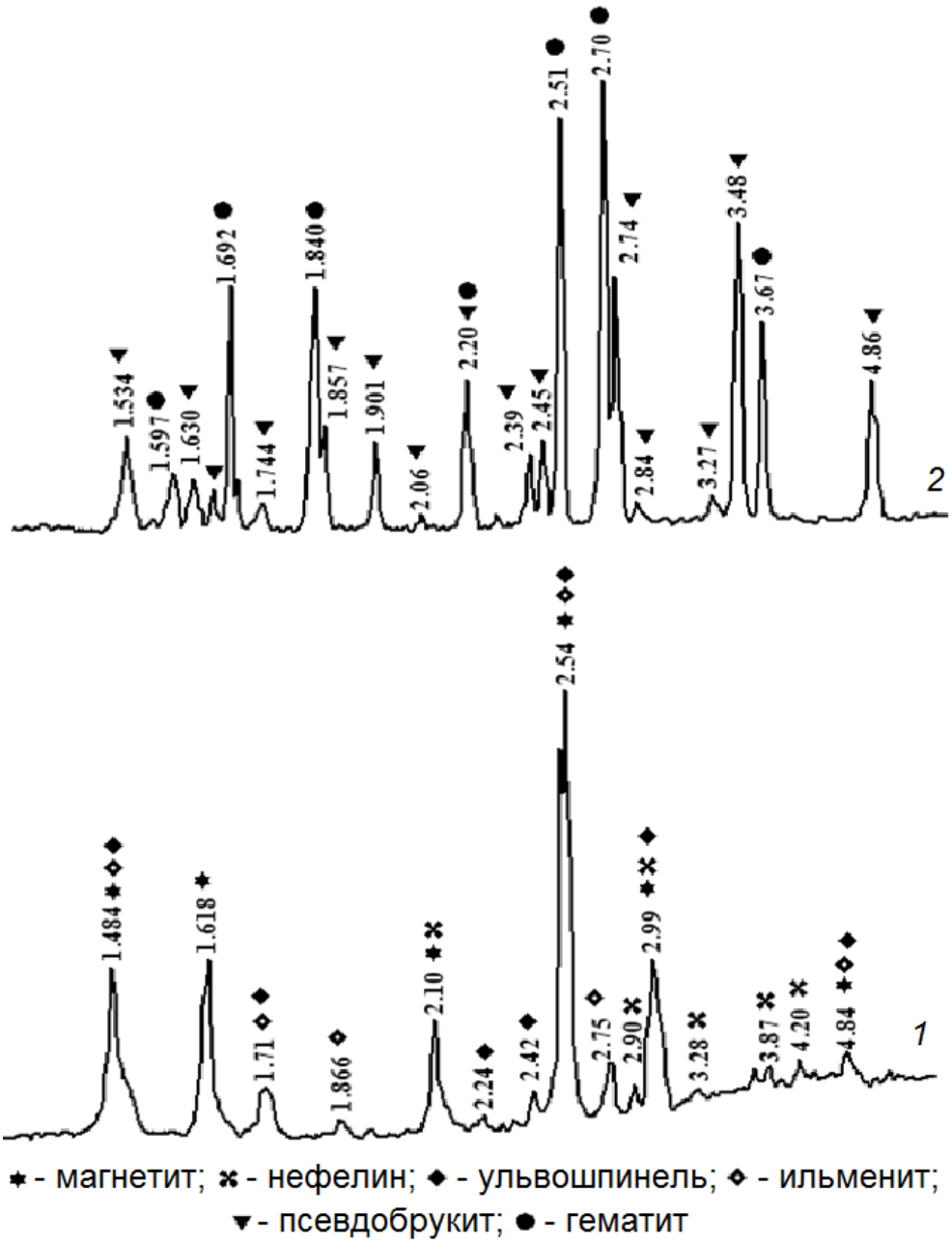


Рис. 1. Рентгенограммы титаномагнетита: сырец (1);
обжиг при температуре 1200 °С (2)

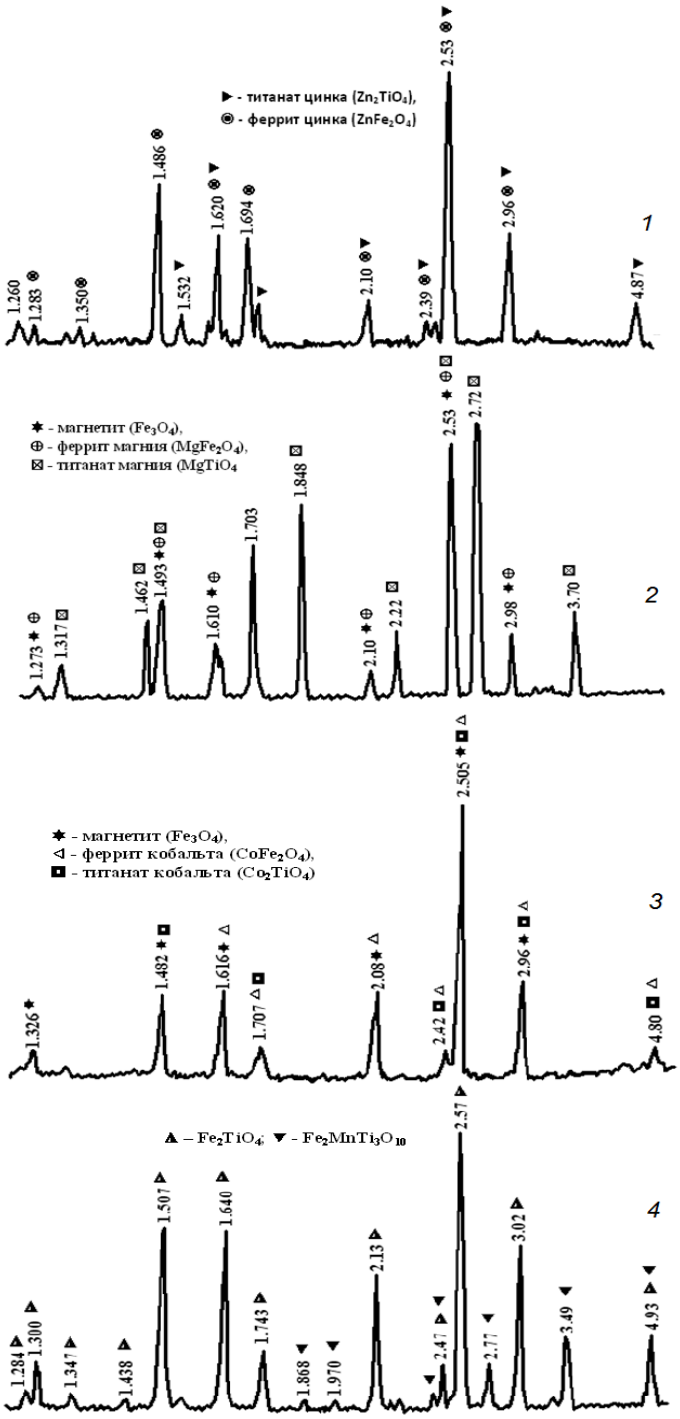


Рис. 2. Рентгенограммы пигментов после обжига при 1200 °С. Титаномагнетит 60% + оксид цинка 40% (1); титаномагнетит 60% + оксид магния 40% (2); титаномагнетит 60% + оксид кобальта 40% (3); титаномагнетит 50% + оксид марганца 50% (4)

Полученные пигменты имеют нормальную и обращенную структуру шпинели. Область оптимальных составов керамических пигментов на основе титаномагнетита: 50–60 мас.% титаномагнетита, 40–50 мас. % оксидов катионов-модификаторов Mg, Mn, Co, Zn.

Для окрашивания глазурей пигмент вводили в глазурную шихту в количестве 3–7 мас. %.

Химический состав используемой прозрачной нефелиновой глазури, мас. %: SiO_2 — 52.25; Al_2O_3 — 9.53; Fe_2O_3 — 1.06; TiO_2 — 0.22; CaO — 17.10; MgO — 0.21; Na_2O — 3.84; K_2O — 2.01; B_2O_3 — 15.83.

Химический состав используемой белой глушенной нефелиновой глазури, мас. %: SiO_2 — 50.29; Al_2O_3 — 15.55; Fe_2O_3 — 1.57; TiO_2 — 0.31; CaO — 7.09; MgO — 0.15; Na_2O — 5.49; K_2O — 2.96; B_2O_3 — 16.63.

Из полученной массы формовали таблетки и обжигали на керамической подложке при температуре 1040–1080 ^oC.

Взаимодействие керамических пигментов с силикатным расплавом при синтезе на их основе глазурей приводит к принципиальному и непредсказуемому изменению, как структуры, так и цветности первоначального пигмента. Фазовый состав глазурных стекол изучали с помощью рентгенофазового анализа [4]. Установлено, что при обжиге получены практически рентгеноаморфные стекла, в качестве кристаллической фазы присутствует кварц (рис. 3, табл. 1).

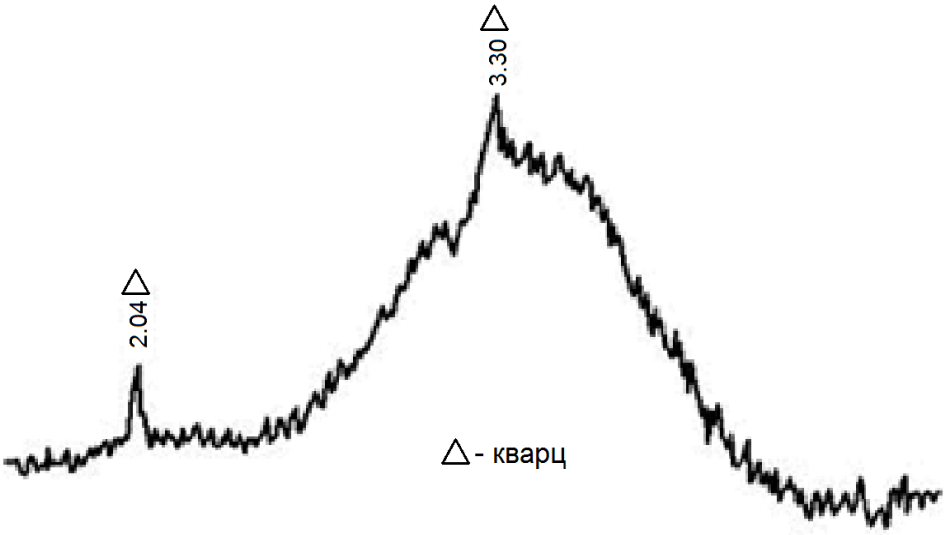


Рис. 3. Рентгенограмма глушенной нефелиновой глазури с 5 % пигмента (60 % титаномагнетита, 40 % оксида цинка). Температура обжига 1080 ^oC

Полученные материалы были использованы в качестве керамических пигментов для окрашивания белых глушенных и бесцветных глазурей. Оптимальная температура обжига глазурей содержащих пигменты на основе титаномагнетита 1040–1080 ^oC.

Таблица 1

Изменение цвета глазури в зависимости от содержания в пигменте модифицирующего оксида

Оксид	Содержание оксида в пигменте, мас. %	Цвет глазури	
		глушеная нефелиновая глазурь	прозрачная нефелиновая глазурь
ZnO	10	светло-коричневый	темно-синий
	20	бежевый	темно-синий
	30	бежевый	сиреневый
	40	бежевый	сиреневый с желтыми вкраплениями
MgO	10	песочный	темно-сиреневый
	20		голубой
	30		голубой
	40		светло-серый
Mn_2O_3	10	бежевый	темно-синий с коричневыми вкраплениями
	20	светло-коричневый	темно-синий с коричневыми вкраплениями
	30	коричневый	синий
	40	коричневый	синий

Литература

1. Щербина Н. Ф., Кузнецов В. Я., Кособокова П. А. Синтез соединений шпинельного типа на основе системы $FeO{\cdot}Fe_2O_3$ — $FeTiO_3$ – ZnO // Деп. в ВИНИТИ 24.05.00. № 1502-В99. ИХТРЭМС КНЦ РАН. Апатиты, 2000. 5 с.
3. Щербина Н. Ф, Кособокова П. А., Кузнецов В. Я. Изучение поведения титаномагнетитового концентрата в процессе нагревания // Химия, технология и свойства силикатных материалов. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1999. С. 18–22.
4. Патент РФ № 2248333. Керамический пигмент коричневого цвета / Щербина Н. Ф., Кочеткова Т. В., Елисеева В. И. Опубликовано 20 03.2005. Бюл. № 8.
5. Патент РФ № 2302387. Глазурь / Щербина Н. Ф., Кочеткова Т. В., Елисеева В. И. Опубликовано 10.07.2007. Бюл. № 19.

Сведения об авторах

Гришин Николай Никитович,
д.х.н., и.о. гл.н.с., заведующий ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: grishin@chemy.kolasc.net.ru

Кочеткова Татьяна Викторовна,
инженер-технолог сектора огнеупорных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: koche_tv@chemy.kolasc.net.ru

Щербина Нина Федоровна,
старший инженер сектора огнеупорных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

УДК 624.131.41

В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОЗЕРА ИМАНДРА РТУТЬЮ: ПРОБЛЕМА И ЕЕ ИСТОРИЯ

Аннотация

Проведены исследования содержания Hg и других элементов в донных отложениях оз. Имандра для определения их современного содержания и истории загрязнения. Установлено, что Hg поступала в оз. Имандра в результате деятельности предприятий апатитонефелинового и медно-никелевого производств. При проведении горновзрывных работ на первых этапах разработки месторождений в капсулях-детонаторах использовалась гремучая ртуть. Во время Великой Отечественной войны на базе комбината “Апатит” работал цех по изготовлению зажигательных фосфорных бомб, в которых в качестве капсюля-воспламенителя также использовалась гремучая ртуть. Вторым крупным источником поступления Hg в оз. Имандра является комбинат “Североникель”, на котором также проводились горнопроходческие работы на рудниках и перерабатываются медно-никелевые сульфидные руды, содержащие помимо соединений Ni и Cu и соединения других тяжелых металлов, в том числе и Hg. Установлено, что масса Hg, накопленной в донных отложениях оз. Имандра, составляет более 2.2 т.

Ключевые слова:

ртуть, горнодобывающие, горно-перерабатывающие и горно-металлургические предприятия, донные отложения, озеро Имандра

V. A. Dauwalter, N. A. Kashulin

MERCURY POLLUTION OF LAKE IMANDRA: HISTORY AND STATE OF THE ART

Abstract

The study outlines the history of the Imandra Lake pollution with mercury and other elements and a research of the current element contents in the lake bottom sediments. Initially, the main sources of the lake’s pollution with Hg were the effluents of apatite-nepheline and copper-nickel ore concentration plants. At the early stage of the deposits stripping, the metal fuses contained mercury fulminate. During the World War II, one of the shops of the Apatit combine produced flame phosphorus bombs, where the detonating fuse also contained mercury fulminate. Another major source contributing to the lake’s pollution with Hg is the Severonikel combine, where the mining workings used to be performed using mercury fulminate, and the processed copper-nickel sulfide ores contain, besides Ni and Cu, other heavy metal compounds, including Hg. The estimated amount of Hg in the bottom sediments is over 2.2 t.

Keywords:

mercury, mining, mining and processing and mining and metallurgical companies, bottom sediments, Lake Imandra

Введение

Евро-Арктическая зона России, в том числе Мурманская область, обладает уникальными минерально-сырьевыми ресурсами. На территории Мурманской области находятся крупнейшие в стране горнодобывающие, горно-перерабатывающие и горно-металлургические предприятия, ежегодно извлекающие на поверхность земли миллионы тонн горных пород, выбрасывающие в атмосферу и

сбрасывающие в водоемы и водотоки тысячи тонн загрязняющих веществ, в том числе высокотоксичных соединений металлов и органических загрязнителей. Среди загрязняющих веществ чрезвычайно опасными для природы и человека являются тяжелые металлы, в первую очередь высокотоксичные халькофильные элементы (Hg, Cd, Pb, As), способные мигрировать в воздушной и водной средах на значительные расстояния благодаря своим внутренним и внешним геохимическим особенностям (например, относительно низкой температурой плавления, большой способностью образовывать металлорганические комплексы и т. д.) [1]. Эти элементы в последние десятилетия приобрели статус глобальных загрязняющих элементов [2, 3].

Наиболее опасной из вышеназванного перечня халькофильных элементов является Hg, которая относится к не-эссенциальным элементам с высокой степенью токсичности для живых организмов [4, 5]. Она обладает способностью к высокой биоаккумуляции, возрастающей по трофической цепи экосистем, токсическими и канцерогенными свойствами [6–9]. Повышенные концентрации Hg в водных экосистемах могут регистрироваться в течение длительного времени и при включении в пищевую цепь способны нарушать воспроизводство организмов, находящихся на вершине трофической пирамиды [10, 11]. Водные системы являются коллекторами загрязняющих веществ, выпадающих на поверхность Земли. Мигрирует Hg в водоемы в двух основных фазовых состояниях — в растворенном и взвешенном. Наиболее значимые химические формы в водных экосистемах — это элементарная ртуть (Hg^0), неорганическая ртуть (Hg^{2+}), монометилртуть (CH_3Hg^+) и диметилртуть (CH_3HgCH_3). Адсорбентами и аккумуляторами Hg являются взвешенные в воде вещества и донные отложения (ДО) водоемов. Неорганические соединения металла, поступающие в водные экосистемы, быстро попадают в ДО в силу высокой сорбционной способности мелкодисперсных взвешенных в воде частиц, оседающих на дно водоемов и образующих ДО [12, 13]. Однако ДО не представляют собой депо бесконечно длительного хранения Hg. Металл из ДО способен вновь поступать в водные массы перейдя в металлорганическую форму в результате бактериального метилирования и вовлечения в биогеохимический цикл [14, 15]. Распределение Hg между водными массами и ДО, а также переход неорганических соединений в металлорганические и обратно зависит от многих морфометрических, гидродинамических, физико-химических и биологических параметров водоема [16–19].

В глобальный круговорот Hg к настоящему времени вовлечено 3–7 тыс. т металла, из которого более половины приходится на антропогенные источники [20–22]. В отличие от других тяжелых металлов, Hg, в силу особых физико-химических свойств, способна перемещаться в атмосфере на тысячи километров от источников эмиссии [23]. После выпадения на земную поверхность пути миграции металла разнообразны. Часть из общего количества испаряется и вновь поступает в атмосферу. Часть металла при анаэробных условиях восстанавливается до малорастворимых в воде сульфидов и на длительное время выводится из круговорота. Часть выпавшей из атмосферы Hg образует комплексные соединения с фульво- и гуминовыми кислотами и в составе этих комплексов мигрирует в поверхностном стоке по водосборному бассейну, пока не достигнет водоема [24]. На территории водосборного бассейна, особенно большого по площади, могут располагаться локальные источники поступления

этого металла, к которым в первую очередь относятся предприятия, использующие Hg в технологических процессах, промышленные, жилищно-коммунальные и сельскохозяйственные объекты, использовавшие в прошлом металлорганические фунгициды [25]. Ввиду крайне низких содержаний в воде, загрязнение Hg можно выявить преимущественно на основе изучения ее содержания в ДО и рыбах [6].

Озеро Имандра расположено на крайнем северо-западе Европейской территории России. Котловина озера находится в глубокой тектонической депрессии, которая простирается с севера на юг от Кольского залива Баренцева моря до Кандалакшского залива Белого моря [26]. Эта депрессия делит Мурманскую область на две части: западную — материковую, и восточную — полуостровную. Озеро Имандра — самый крупный водоем в Мурманской области и один из крупнейших в Заполярье. Антропогенные факторы, которые в последние годы по значимости становятся сопоставимыми с природными, влияют на экологическое состояние озера в результате непосредственного сброса сточных вод и неорганизованных стоков и вследствие глобальных изменений окружающей среды и климата. Наличие уникальных месторождений полезных ископаемых и удобное расположение на пути основных транспортных магистралей вызвало развитие мощного индустриального комплекса на территории водосбора оз. Имандра, что привело к высокой антропогенной нагрузке на водоем. Среди основных производств выделяются следующие: горнодобывающая промышленность (АО «Апатит»), металлургическая промышленность (цветная металлургия — АО «Североникель»; черная металлургия – АО «Олкон» и АО «Ковдорский ГОК»), энергетический комплекс (каскад Нивских ГЭС, Кольская АЭС, Апатитская ТЭЦ), а также хозяйственно-бытовые стоки городов Оленегорск, Мончегорск, Кировск, Апатиты и других населенных пунктов, расположенных на водосборе озера (рис. 1).

Целью данной работы было исследование содержания Hg в ДО оз. Имандра для определения установления современного содержания и истории загрязнения этим чрезвычайно опасным для экосистемы озера металлом.

Материалы и методы

Исследования оз. Имандра, в том числе и экологические, начались с момента освоения территории Мурманской области. Масштабные исследования начались в 20-е годы прошлого столетия, и первое и довольно подробное описание оз. Имандра дано Г. Д. Рихтером в 1934 году по результатам работы Имандрской экспедиции Географо-экономического научно-исследовательского института при ЛГУ в 1925–1927 гг. [27]. Детальные исследования состояния ДО оз. Имандра проводятся со времени организации ИППЭС КНЦ РАН в 1989 г. сотрудниками лаборатории водных экосистем. Подробная съемка озера, в том числе с отбором ДО, была проведена в середине 1990-х годов [26] и в 2010–2012 гг. Детальные исследования содержания Hg в ДО (также как и в органах и тканях рыб) стали возможными с начала 2000-х гг., благодаря приобретению современного оборудования, и в настоящее время Hg определяется с использованием проточно-инжекционной ртутной системы Perkin-Elmer FIMS 100. При написании данной работы использовались результаты съемки озера 2010-2012 гг.

Для оценки современного экологического состояния оз. Имандра и изучения истории развития и загрязнения озера был исследован химический состав ДО. Образцы ДО брались отборником колонок открытого гравитационного типа, изготовленного из плексигласа (внутренний диаметр 44 мм), с автоматически закрывающейся диафрагмой [28]. Помимо Hg, в ДО определялись содержания тяжелых металлов (ТМ – Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, As, , Mn, Fe, Cr), щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Ca, Mg, Sr), а также Al и P. Методы отбора колонок ДО, пробоподготовки и химического анализа описаны ранее [29-32].

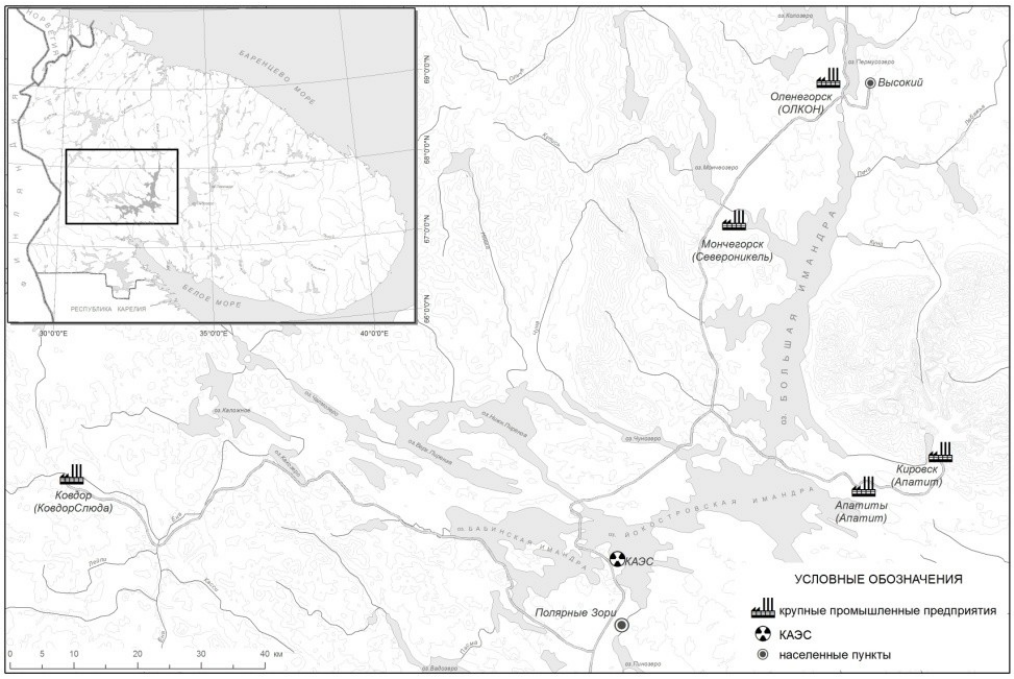


Рис. 1. Карта оз. Имандра и расположение крупных населенных пунктов и промышленных предприятий на его водосборе

При выборе мест отбора колонок ДО основное внимание уделялось акваториям, куда непосредственно поступают сточные воды предприятий: комбинат «Североникель» — Монче губа, Оленегорский ГОК — Куреньга губа, АО «Апатит» — Белая губа и южная часть Большой Имандры, Африкандское рудоуправление — Зашеечная губа, Кольская АЭС – Молочная губа и восточная часть Бабинской Имандры. Акватория западной части Бабинской Имандры (Уполокша и Камка губы) рассматривалась как относительно незагрязненная, не подверженная непосредственному влиянию сточных вод, хотя водосбор этой части озера испытывает аэротехногенное загрязнение. Акватория влияния промышленных стоков АО «Апатит» была исследована более подробно в 2012 г., где отобраны колонки ДО на 12 станциях (рис. 2).

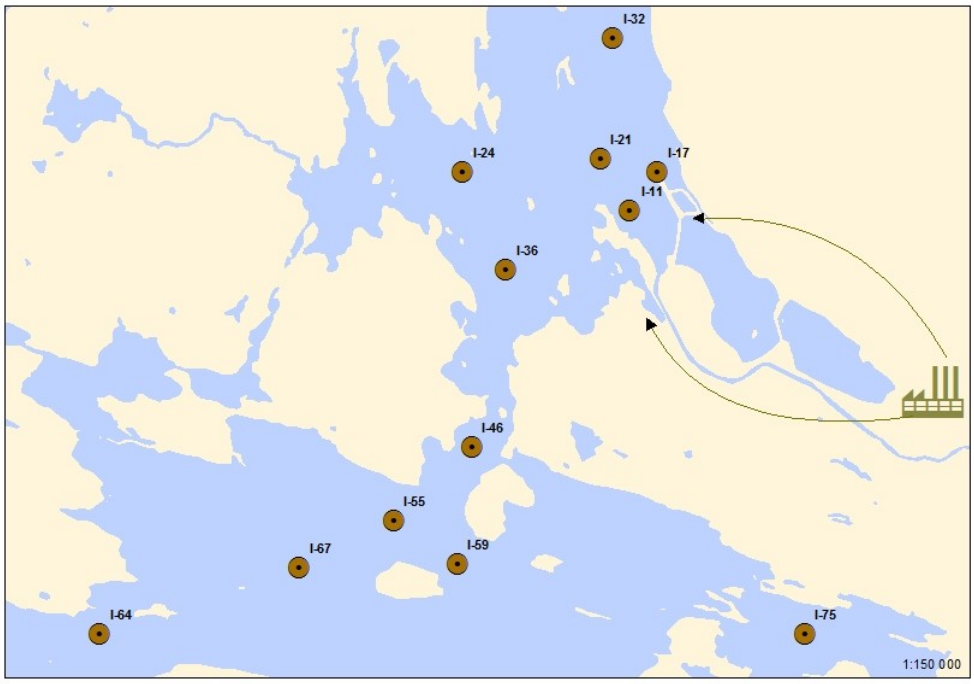


Рис. 2. Схема станций отбора проб ДО на оз. Имандра
в зоне влияния стоков АО «Апатит»

Результаты и обсуждение

Фоновые концентрации ртути в донных отложениях

Фоновые концентрации элементов отражают геохимические особенности территории водосбора, позволяют получить количественные значения степени загрязнения водных объектов и определить аномалии с целью поисков месторождений полезных ископаемых [33]. Для установления интенсивности антропогенной нагрузки на озеро и степени его загрязнения необходимо знать природные концентрации элементов в ДО, которые существовали до любой деятельности на берегах озера или его водосбора и определяются, как правило, в самый нижних глубоких частях колонок ДО. Скорость осадконакопления в озерах Северной Фенноскандии, и Мурманской области в том числе, оценивалась равной примерно 1 мм в год, а диапазон находится в пределах от 0.3 до 1.25 мм/год в озерах, аэротехногенно загрязняемых [34–36], 1.5–3 мм/год в озерах, загрязняемых стоками промышленных предприятий, например, Куэтсъярви [37, 38]. При исследовании состояния ДО оз. Имандра осуществлялся отбор колонок длиной 20–25 см. Следовательно, можно предположить, что в нижних слоях отобранных колонок ДО должны быть зафиксированы природные фоновые содержания элементов. Хотя в акваториях поступления большого количества взвешенного материала со стоками промышленных предприятий (главным образом, рудников и обогатительных фабрик АО «Апатит») скорость осадконакопления значительно увеличилась, поэтому длины некоторых колонок, возможно, было недостаточно, чтобы отобрать ДО из фоновых, доиндустриальных слоев. Поэтому при

определении средних фоновых концентраций элементов в ДО оз. Имандра некоторые содержания не учитывались, потому что эти значения были явно выше фоновых, например, на станциях близко расположенных к месту поступления стоков АО «Апатит» (станции в Белой губе), комбината «Североникель» (станции в Монче губе).

Фоновые концентрации Hg в ДО оз. Имандра находятся в широком диапазоне (табл. 1), что отражает значительные вариации в геохимии водосборной территории (коренных и четвертичных пород, покрывающих их почв), скорости эрозионных процессов, модуля стока (водного, ионного и твердых веществ), т.е. всех условий формирования химического состава ДО озера. Средние значения фоновых концентраций Hg в образцах ДО, отобранных в 2000-е годы, меньше в полтора раза по сравнению с образцами 1990-х гг. Вероятно, это связано с более современным и точным оборудованием для определения концентраций Hg в последние годы. Средние фоновые концентрации Hg в ДО 200 малых озер Мурманской области (табл. 1) немного меньше средних содержаний в оз. Имандра, определенных в образцах 2000-х гг., и в 2 раза меньше, чем средние фоновые содержания Hg, установленные в образцах 1990-х гг. В Скандинавских озерах средние фоновые концентрации Hg в ДО больше в оз. Имандра (табл. 1). Вероятно, объяснение этому лежит в усовершенствовании аналитического оборудования в последнее время по сравнению с 70–80-ми годами прошлого века, когда были проведены исследования Скандинавских озер [39, 40].

Таблица 1

Средние (X), минимальные (Min) и максимальные (Max) фоновые концентрации Hg в ДО оз. Имандра, отобранных в 1990-е и 2000-е гг., Скандинавских озер [44] и малых озер Мурманской области (МО, с дополнениями и изменениями по [29, 31, 32]. ОП – среднее содержание в осадочных породах [41]

ОП	СО	МО			Оз. Имандра 1990-е гг.			Оз. Имандра 2000-е гг.		
		X	Min	Max	X	Min	Max	X	Min	Max
0.4	0.12	0.035	0.003	0.112	0.071	0.003	0.190	0.044	0.005	0.103

Материал, образующий ДО озер, поступает из водной толщи и приносится как с территории водосбора (аллохтонный), так и образуется в самом озере (автохтонный). В то же время, ДО в результате дальнейших преобразований и диагенетических процессов образуют осадочные горные породы. Поэтому ДО водоемов (в том числе и оз. Имандра) можно рассматривать как связующее звено между гидросферой и литосферой. Академик А. П. Виноградов определил среднее содержание элементов в осадочных горных породах на основе анализа глин и сланцев [41]. Анализируемые нами ДО оз. Имандра и озер его водосбора по гранулометрическому составу представляют собой глинистые илы [42, 43], т.е. очень близки к глинам и сланцам, поэтому содержание элементов в ДО водоемов разумно сопоставлять с их содержанием в осадочных горных породах. В осадочных горных породах концентрации Hg в среднем находятся в большем количестве, чем в фоновых слоях ДО оз. Имандра (табл. 1). Вероятно, это

связано с тем, что ДО состоят не только из минеральных, но также и из органических веществ (в оз. Имандра до 30 %), которые, таким образом «разбавляют» общее содержание элементов.

Для сравнения в табл. 2 приведены фоновые содержания Hg в ДО озер Фенноскандии и Северной Америки.

Таблица 2

Фоновые значения Hg (мкг/г сухого веса)
в ДО озер Фенноскандии и Северной Америки

Страна	Озеро/Территория	Hg	Источник
Норвегия	Оз. Тирифьорден	0.050	[45]
Норвегия	Оз. Мьесса	0.070-0.090	[46]
Швеция	Бореальные озера	0.030-0.095	[39]
Швеция	Бореальные озера	0.050-0.120	[40]
Финляндия	Бореальные озера	0.020-0.050	[47]
США	Висконсин	0.040-0.070	[48]
США	Сев. Миннесота	0.030-0.060	[49]
Канада	Онтарио	0.100	[50]
США/Канада	Великие американские озера	0.030-0.080	[51]

Сравнивая результаты, можно сделать вывод, что фоновые значения Hg по результатам исследований других авторов находятся в хорошем соответствии с нашими данными для оз. Имандра. Особенно хорошее совпадение наблюдается с исследованиями бореальных озер Финляндии, Швеции и США.

Территориальное распределение фоновых содержаний Hg (в мкг/г) в ДО оз. Имандра представлено на рисунке 3. Высокие фоновые содержания Hg приурочены к Монче губе, что связано с наличием залежей сульфидных Cu-Ni руд на водосборе этой части озера.

Низкие значения фоновых содержаний Hg приурочены к плесу Бабинская Имандра и губы Пиренга Большой Имандры. Распределение величин фоновых содержаний Hg в ДО различных плесов оз. Имандра показано в табл. 3. Как уже было сказано, при определении средних фоновых концентраций элементов в ДО оз. Имандра некоторые содержания не учитывались вследствие большой скорости осадконакопления и эти значения были явно выше фоновых, например, на станциях близко расположенных к месту поступления стоков АО «Апатит». Максимальные фоновые значения концентраций Hg приурочены в северной части большой Имандры, а минимальные к южной части этого плеса.

Таблица 3

Средние (X), минимальные (Min) и максимальные (Max)
фоновые концентрации Hg в ДО разных плесов оз. Имандра,
отобранных в 2000-е гг.

Север Большой Имандры			Юг Большой Имандры			Йокостровская Имандра			Бабинская Имандра		
X	Min	Max	X	Min	Max	X	Min	Max	X	Min	Max
0.063	0.014	0.110	0.020	0.005	0.040	0.050	0.022	0.088	0.034	0.010	0.058

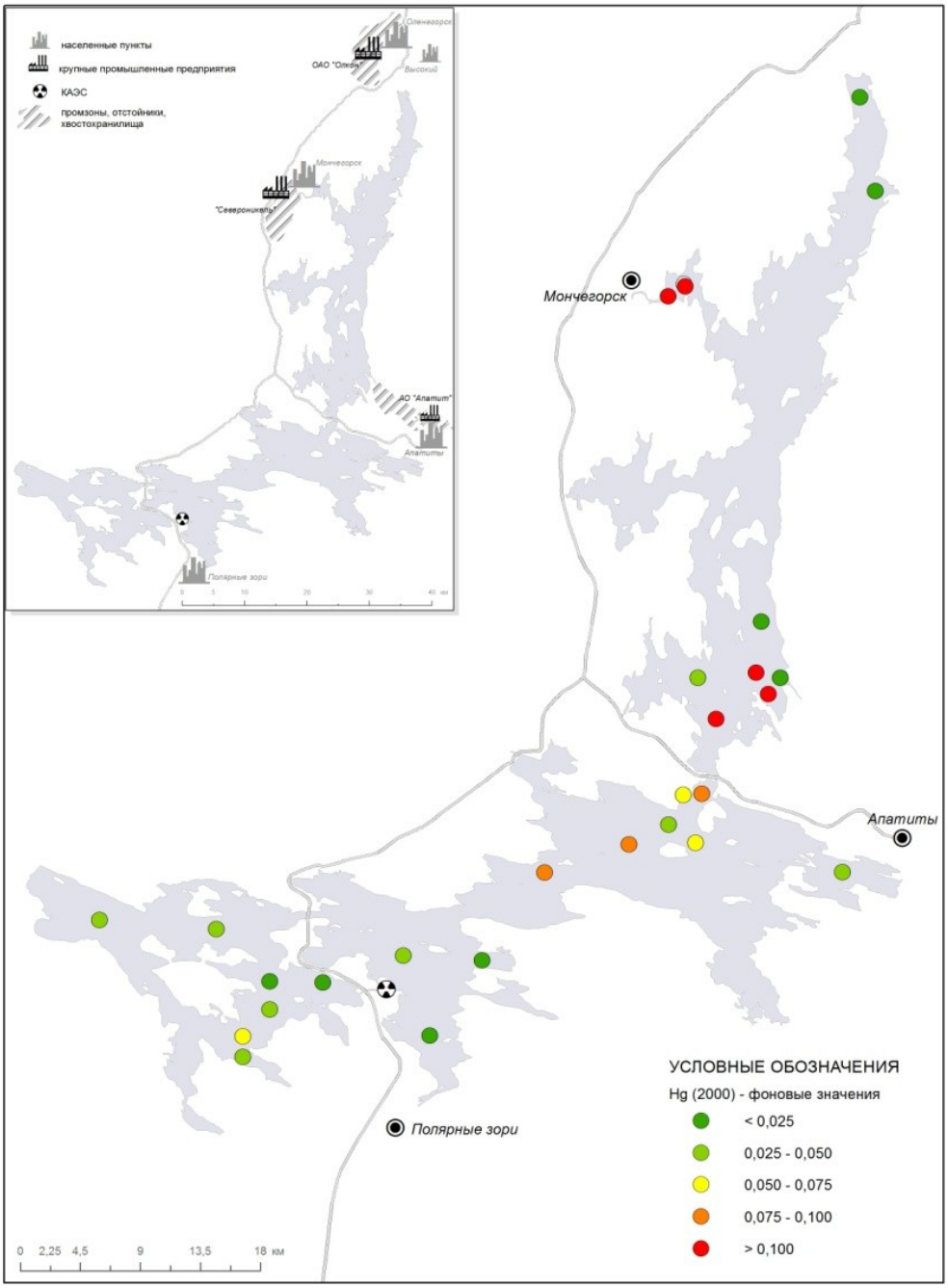


Рис. 3. Территориальное распределение фоновых значений Hg (в мкг/г) в ДО оз. Имандра (2000-е гг.)

Вертикальное распределение концентрации ртути в донных отложениях

В результате исследований было установлено аномальное распределение концентраций Hg в ДО, объяснение которому авторы попытались дать в данной публикации. В вертикальном распределении Hg в ДО исследуемых станций Большой Имандры, близко расположенных к акватории поступления стоков разработки апатитонефелиновых месторождений, четко отмечается приповерхностный максимум (рис. 4) от 0.6 до 2.3 мкг/г на разных глубинах от 7 до 14 см колонок ДО (в зависимости от скорости осадконакопления). Эти содержания Hg практически на 2 порядка больше средних фоновых концентраций (0.035 мкг/г) этого чрезвычайно токсичного халькофильного элемента в ДО озер Мурманской области [52].

Ниже максимальных содержаний на 2-3 см отмечаются содержания Hg, сопоставимые со средними фоновыми концентрациями Hg в ДО озер Мурманской области. Сопоставление с вертикальными профилями других загрязняющих элементов (рис. 5) приводит к выводу, что по времени увеличение Hg в оз. Имандра совпадает с началом поступления элементов со стоками ОАО «Апатит» (K, Na, Sr, P, Al, Ca) и комбината «Североникель» (Ni, Cu, Co и другие), но максимальные концентрации Hg фиксируются раньше по времени, чем максимумы основных загрязняющих тяжелых металла — Ni и Cu. Можно предположить, что максимальное поступление Hg происходило в 30–40-е годы XX столетия. Возможно, увеличение содержания Hg в ДО связано с тем, что при проведении горновзрывных работ на первых этапах разработки апатитонефелиновых месторождений в капсулях-детонаторах использовалась гремучая ртуть (ртутная соль фульминовой (гремучей) кислоты $Hg(CNO)_2$). Во время Великой Отечественной войны на базе комбината «Апатит» работал цех по изготовлению зажигательных фосфорных бомб, в которых в качестве капсюля-воспламенителя также использовалась гремучая ртуть.

Подобная закономерность в вертикальном распределении концентраций Hg в ДО отмечена и на станциях Йокостровской Имандры, лежащих близко к Йокостровскому проливу I-46, I-55 и I-59 (рис. 4), но увеличение концентраций Hg на этих станциях начинается немного позже, чем приоритетных загрязняющих ТМ – Ni и Cu. Максимальное содержание Hg отмечается на этих станциях в слоях 11–12, 3–4 и 5–6 см, и составляет 0.95, 0.24 и 0.34 мкг/г, соответственно. Также как и на вышеописанных станциях Большой Имандры, ниже этих максимальных содержаний на 2–3 см отмечаются содержания Hg, сопоставимые со средними фоновыми концентрациями Hg в ДО озер Мурманской области. На других станциях Йокостровской Имандры I-64, I-67 и I-75 в вертикальном распределении концентраций Hg в ДО зафиксирован «классический» профиль, характерный для приоритетных загрязняющих тяжелых металлов (Ni и Cu), — в поверхностном слое отмечаются максимальные содержания (0.14–0.24 мкг/г), а самые глубокие слои ДО содержат Hg в количестве, сопоставимом со средними фоновыми концентрациями. Превышение фоновых концентраций Hg на этих станциях начинается с глубин 4–8 см (рис. 4), и вертикальные профили распределения Hg на этих станциях подобны распределению Ni и Cu.

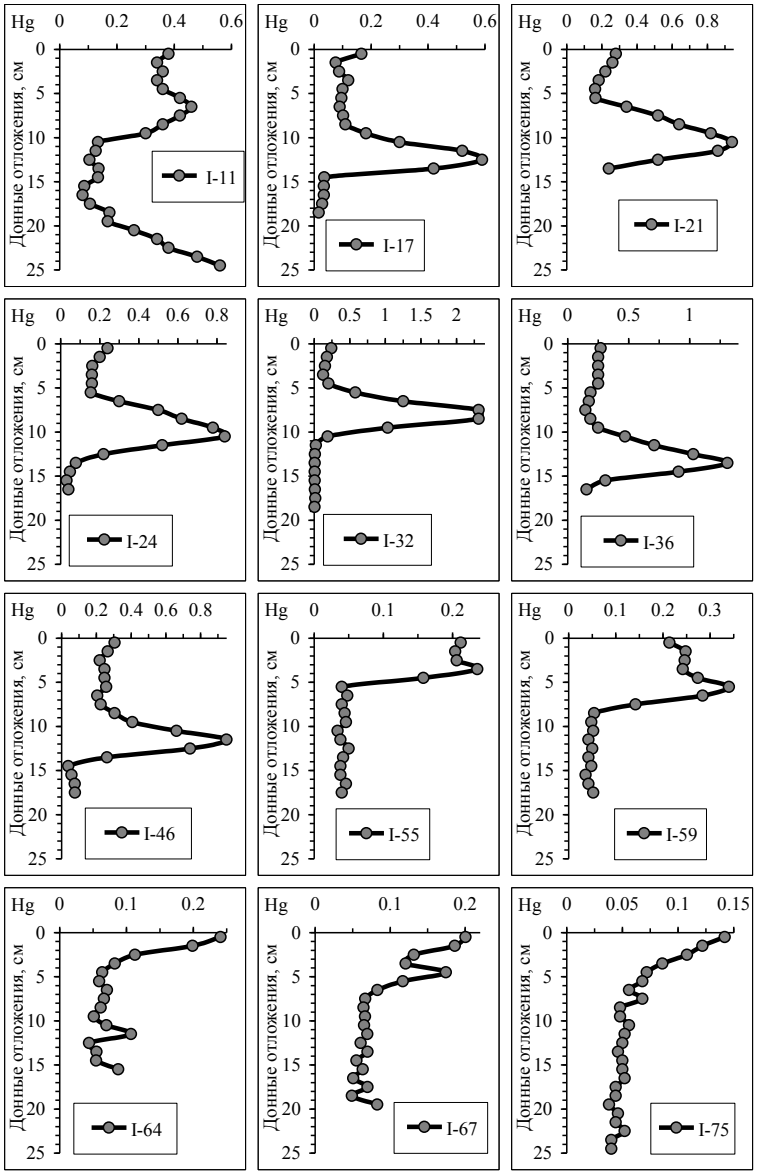


Рис. 4. Распределение Hg (мкг/г сух. веса)
в толще ДО исследуемых станций оз. Имандра

В ДО оз. Большой Вудъявр, расположенного в Хибинах на водосборе оз. Имандра, получающего стоки разработки апатитонефелиновых месторождений (с рудников и Первой апатитонефелиновой обогатительной фабрики АНОФ-I), максимальные содержания Hg зафиксированы в слое 7–10 см (0.94–1.11 мкг/г), что превышает фоновые значения в этом озере (0.05 мкг/г) в 20 раз (рис. 6). Резкое увеличение содержаний Hg отмечается в слое 12–13 см, так же как и концентраций основных элементов, поступающих в озеро в составе стоков апатитонефелинового производства Ca и P, но, в отличие от Hg, максимальных концентраций эти элементы достигают в слое 11–12 см,

т. е. немного раньше по времени осадконакопления. Совпадение профилей распределения Hg, Ca и P также говорит в пользу того, что Hg поступала в озеро в составе стоков апатитонефелинового производства. Далее по направлению к поверхности происходит постепенное уменьшение содержания Hg, и в поверхностном 1-см оно достигает 0.36 мкг/г. Если сделать допущение, что скорость осадконакопления оставалась равномерной за все время индустриального развития региона на водосборе оз. Б. Вудъявр, можно сделать заключение, что интенсивное загрязнение Hg происходило в период увеличения добычи апатитонефелиновой руды и производства концентрата в 1950–1960-е годы.

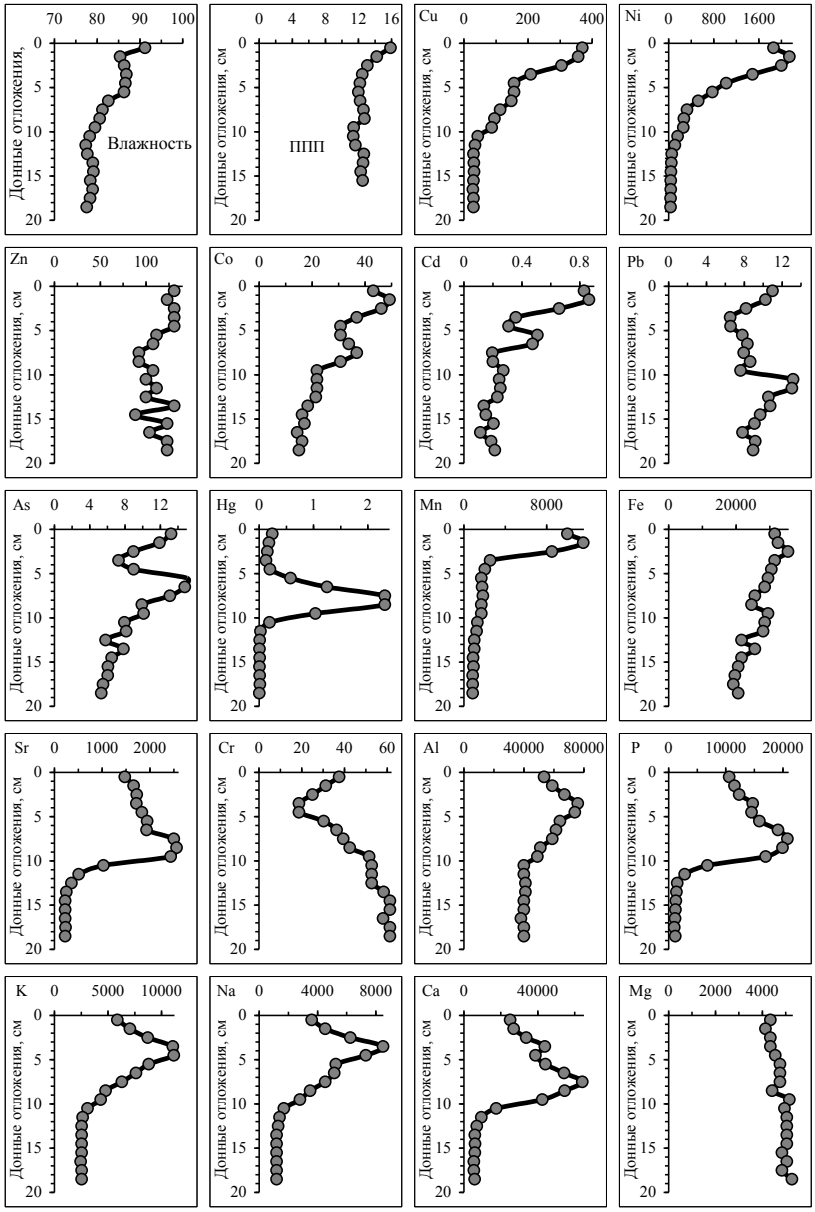


Рис. 5. Распределение влажности и потерь при прокаливании ППП (%) и концентраций исследуемых элементов (мкг/г сух. веса) в толще ДО станции I-32 оз. Имандра

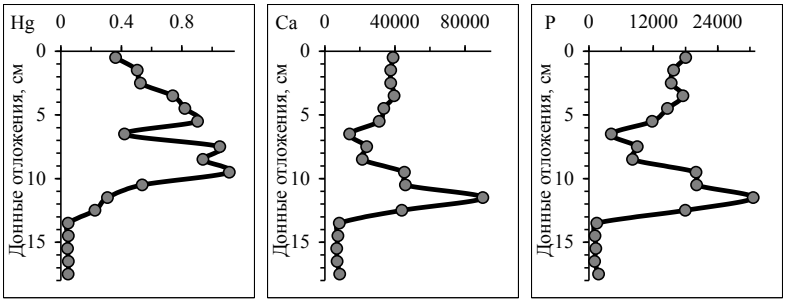


Рис. 6. Распределение Hg, Ca и P (мкг/г сух. веса) в толще ДО оз. Б. Вудъявр

Распределение содержания Hg в толще ДО Мончегубы (рис. 7), в которую поступают стоки медно-никелевого производства, отличается от распределения этого металла в ДО на акватории южной части Большой Имандры и Б. Вудъявра (рис. 4 и 6), куда поступают стоки апатитонефелинового производства. Значительное увеличение содержания Hg в ДО Мончегубы отмечается со слоя 5–6 см ДО, также как и Ni и Cu, что свидетельствует о поступлении Hg в составе стоков комбината “Североникель”, на котором перерабатываются медно-никелевые сульфидные руды, представленные такими минералами, как пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$, халькопирит $CuFeS_2$, кобальтин (Co,Ni)AsS, никелин NiAs, галенит PbS, сфалерит ZnS, хромит $FeCr_2O_4$, минералами платиновой группы (арсениды, теллуриды, селениды) и другими [53]. Поэтому в выбросах и стоках комбината, помимо соединений S, Ni и Cu, присутствуют и сопутствующие им тяжелые металлы (Co, Zn, Pb, As, Cr, Cd, Hg), а также Fe, Se, Te, петрогенные щелочные и щелочноземельные металлы и другие элементы в составе производственной пыли комбината. Но в отличие от распределения Hg в ДО южной части Большой Имандры, максимальное содержание (3 мкг/г, что в 70 раз больше среднего фонового содержания) здесь отмечается на глубине 1–2 см, а в поверхностном слое 0–1 см происходит снижение содержания (до 1 мкг/г). Заметное увеличение содержания большинства тяжелых металлов с глубины 6 см ДО, вероятно, связано с резким увеличением количества перерабатываемого сырья и выпуска продукции комбинатом «Североникель» почти в 3 раза в 1960 г. после реконструкции комбината и начала переработки привозной норильской высокосернистой руды. Распределение P отличается от всех исследуемых элементов – по направлению к поверхности ДО Монче губы происходит постоянное уменьшение содержания, и в поверхностных слоях оно почти на порядок меньше, чем в глубоких фоновых слоях (рис. 7).

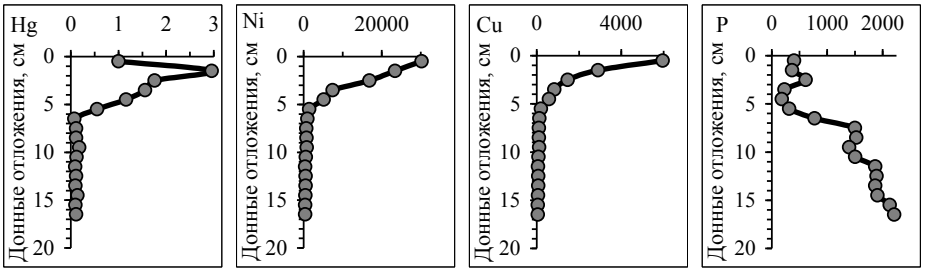


Рис. 7 – Распределение Hg, Ni, Cu и P (мкг/г сух. веса)
в толще ДО Мончегубы оз. Имандра

Пространственное распределение концентрации ртути в поверхностном слое донных отложениях

Концентрации Hg в поверхностном слое ДО выше в плесе Большая Имандра, чем в Йокостровской Имандре, а в Йокостровской Имандре выше, чем в Бабинской (табл. 4, рис. 8). На исследуемых станциях содержание Hg находится в широком диапазоне — от 0.018 до 1.00 мкг/г (табл. 4).

Таблица 4

Среднее (X), минимальное (Min) и максимальное (Max) содержание Hg (мкг/г) в поверхностном слое (0-1 см) ДО различных плесов оз. Имандра

Плес озера	Hg		
	X	Min	Max
Большая Имандра	0.335	0.079	1.000
Монче-губа	0.795	0.590	1.000
Южная часть Б. Имандры	0.267	0.166	0.380
Йокостровская Имандра	0.154	0.018	0.305
Бабинская Имандра	0.097	0.058	0.126

В Большой Имандре происходит уменьшение содержания Hg по направлению распространения потока загрязнения от одного из главных источников загрязнения оз. Имандра этим металлом – комбината «Североникель», где отмечается максимальное содержание Hg, более чем в 20 раз превышающее фоновое содержание (рисунок 8, таблица 4), что говорит в пользу того, что именно сточные воды медно-никелевого производства является причиной увеличения содержания Hg в ДО озера. В южной акватории Большой Имандры, в месте поступления стоков АО «Апатит», средние содержания Hg снижаются до 0.27 мкг/г, что в 5 раз больше фоновых содержаний. Как было сказано раньше, в процессе апатитонефелинового производства при проведении взрывов использовалась гремучая ртуть, и последствия этого повысило содержание Hg в ДО озера. Эти достаточно высокие содержания Hg в ДО южной части Большой Имандры говорят в пользу того, что именно сточные воды АО «Апатит» являются причиной увеличения содержания Hg в ДО озера. Уменьшение содержания Hg отмечается на станциях Йокостровской Имандры, где происходит разбавление загрязненных вод, поступающих из Большой Имандры, с самым малым содержанием в восточной части плеса на станции I-75 (Тик губа), которая лежит за пределами потока распространения загрязняющих веществ. Небольшое содержание Hg зафиксировано также и в поверхностном слое ДО станции I-17, что связано, вероятно, с плохими сорбционными способностями довольно крупнозернистых части ДО, накапливающихся вблизи поступления взвешенного вещества от апатитонефелинового производства из хвостохранилища АНОФ-II. Минимальные содержания Hg на станциях западной части Йокостровской Имандры отмечаются в губах, которые лежат за пределами потока распространения загрязняющих веществ (например, Княжая). Наименьшее содержание Hg в диапазоне от 0.05 (что сопоставимо с фоновым содержанием) до 0.13 мкг/г зафиксировано в поверхностном слое ДО Бабинской Имандры и западной части Йокостровской Имандры.

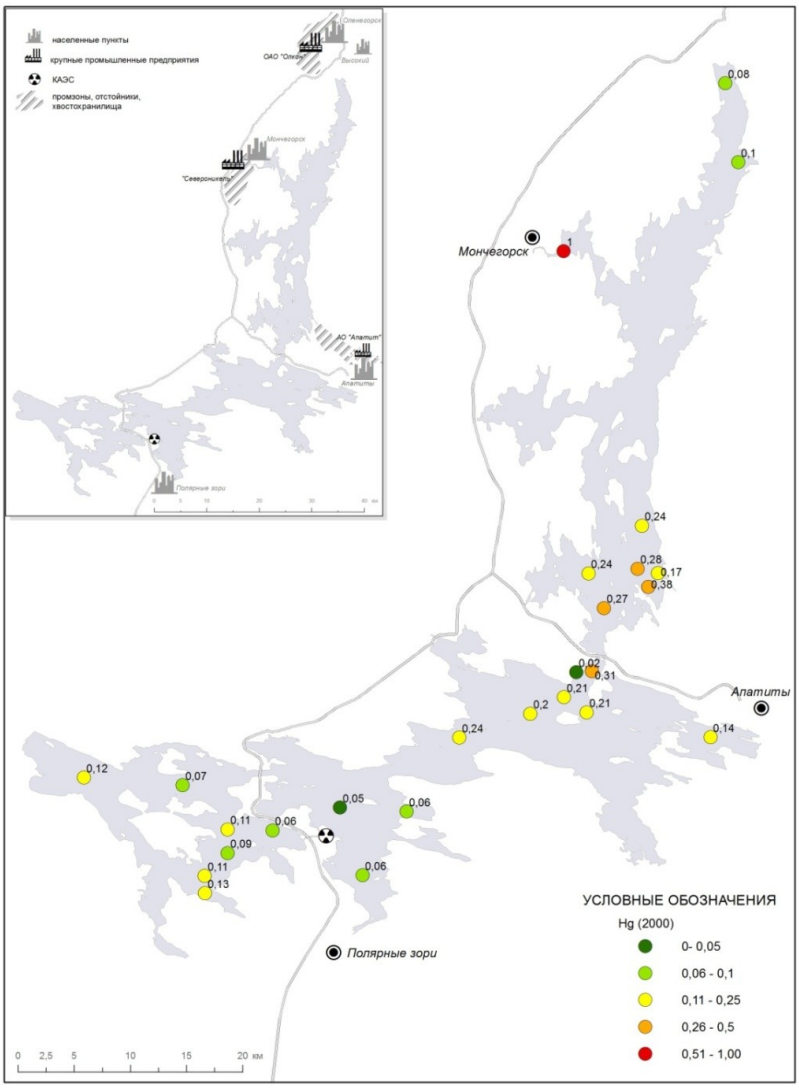


Рис. 8 – Территориальное распределение значений Hg (в мкг/г) в поверхностном слое (0-1 см) ДО оз. Имандра

Определение массы ртути, накопленной в донных отложениях

По аналогии с проведенной ранее оценкой накопления тяжелых металлов в ДО оз. Имандра за более чем 60-летний период деятельности предприятий горно-металлургического комплекса [54], был проведен расчет массы Hg, накопленной в ДО озера за последние 80 лет, в том числе и в акватории близкорасположенной к месту поступления сточных вод разработки апатитонефелиновых месторождений. Для этого использовались результаты исследований химического состава колонок ДО оз. Имандра, отобранных в 2010-е годы (в том числе в Бабинской и Йокостровской Имандре [55]). Было установлено, что мощность загрязненных ДО на большей части акватории озера в среднем составляет 10 см, увеличиваясь до 25 см вблизи поступления стоков. Масса загрязненных ДО рассчитывалась соответственно для каждой зоны путем

умножения объема на плотность ДО, которая в среднем принята равной 1.15 г/см^3 (1.15 т/м^3, согласно [54]. Масса Hg на отдельных акваториях и плесах озера рассчитывалась умножением массы загрязненных ДО в этой зоне на средние (за вычетом фоновых значений) концентрации этого загрязняющего элемента во влажных ДО. Для этого концентрации элемента во влажных ДО рассчитывались путем умножения содержания в сухом состоянии на величины (1 — H_2O), где H_2O — среднее значение влажности по отдельной колонке. Общая масса Hg в целом для озера определялась суммированием результатов по отдельным зонам.

В результате расчетов было установлено, что масса накопленной в ДО оз. Имандра Hg составляет более 2.2 т. Более половины этого количества Hg (около 1.3 т) накоплено в южной части плеса Большая Имандра, а в северной части плеса — около полутоны. Таким образом, в плесе Большая Имандра в ДО находится более ¾ от общего количества накопленного высокотоксичного металла. В Йокостровской и Бабинской Имандре накопилось значительно меньшее количество Hg — 0.29 и 0.20 т соответственно. Такое распределение этого высокотоксичного металла, накопленного в ДО отдельных плесов озера, обусловлено расположением основных источников загрязнения — предприятий горно-металлургического комплекса, а основной вклад вносит, как выяснилось, разработка месторождений апатито-нефелиновых руд, а не горно-металлургическая, как это можно было предполагать.

Для сравнения с полученными данными по аккумуляции Hg, за более чем 60-летний период деятельности предприятий горно-металлургического комплекса на территории водосбора в ДО оз. Имандра накоплено 4600, 960, 120, 250, 11 и 200 т Ni, Cu, Co, Zn, Cd и Pb соответственно. 60-70% накопленных Ni, Cu, Co, Cd и Zn приходится на северную часть озера (плес Большая Имандра), на Йокостровскую 15-30 %, и только Pb в этих плесах накоплено в одинаковых количествах. В восточной части озера (плесе Бабинская Имандра) доля накопленных тяжелых металлов (от общего количества) находится в диапазоне 1–18 % (максимальное — для Zn) [54].

Заключение

Таким образом, можно считать установленным, что высокотоксичный опасный для экосистемы оз. Имандра халькофильный металл Hg поступает в результате деятельности предприятий апатитонефелинового и медно-никелевого производств. Крупнейшим источником поступления Hg в озерно-речную систему оз. Б. Вудъявр — р. Б. Белая — оз. Имандра является разработка апатитонефелиновых месторождений. При проведении горновзрывных работ на первых этапах разработки апатитонефелиновых месторождений в капсулях-детонаторах использовалась гремучая ртуть. Во время Великой Отечественной войны на базе комбината «Апатит» работал цех по изготовлению зажигательных фосфорных бомб, в которых в качестве капсюля-воспламенителя также использовалась гремучая ртуть. Вторым крупным источником поступления Hg в оз. Имандра является комбинат “Североникель”, на котором также проводились горнопроходческие работы на рудниках и перерабатываются медно-никелевые сульфидные руды, поэтому в выбросах и стоках комбината, помимо соединений S, Ni и Cu, присутствуют также и соединения других тяжелых металлов, в том числе и Hg. Есть еще несколько предположений по

источникам поступления Hg в озеро. Например, для освещения промышленных территорий рудников, обогатительных фабрик и других производств применяются ртутные лампы низкого и высокого давления типа ДРЛ, которые, как правило, не утилизируются, а выбрасываются на свалки или отвалы рудников. Ртуть содержится в медицинских термометрах (в одном термометре примерно 2 г Hg). До середины XX века Hg широко применялась в манометрах, для проведения химических анализов, например количественного определения аммиака (реактив Несслера), и других целей. Вплоть до 1970-х годов соединения Hg очень активно использовались в медицине, например: хлорид ртути (I) (каломель) — слабительное; меркузал и промеран – сильные мочегонные; хлорид ртути (II), цианид ртути (II), амидохлорид ртути и желтый оксид ртути (II) — антисептики (в том числе в составе мазей), и т. д.

Литература

1. Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Биогеохимические особенности распределения халькофильных элементов (Hg, Cd, Pb, As) в водоемах Севера европейской части России. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2015. 136 с.
2. Pacyna J. M., Pacyna E. G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide // Environmental Reviews. 2001. V. 4. P. 269–298.
3. Pacyna J. M., Pacyna E. G. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995 // Water, Air, and Soil Pollution. 2002. V. 137. P. 143–165.
4. Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Гашкина Н. А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
5. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А. Биоаккумуляция ртути в рыбах как индикатор уровня загрязнения вод // Геохимия. 2016. № 6. С. 495–504.
6. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.
7. Friedmann A. S., Kimble Costain E., Deborah L., MacLatchy, Stansley W., Washuta E. J. Effect of Mercury on General and Reproductive Health of Largemouth Bass (Micropterus salmoides) from Three Lakes in New Jersey // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2002. V. 52. P. 117–122.
8. Gochfeld M. Case of mercury exposure, bioavailability and absorption // Ecotoxicology and Environment Saferety. 2003. V. 56. P. 174–179.
9. Swain E. B., Engstrom D. R., Brigham M. E., Henning T. A., Brezonic P. L. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America // Science. 1992. V. 257. P. 784–787.
10. United Nations Environment Programme (UNEP), 2002. Global Mercury Assessment report. UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland. http://www.chem.unep.ch/MERCURY/
11. Scheuhammer A. M., Meyer M. W., Sandheinrich M. B., Murray M. W. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals and fish // Ambio. 2007. V. 36. P. 12–18.
12. Mason R. P., Fitzgerald W. F., Hurley J., Hanson A. K., Donaghay P. L., Sieburth J. M. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary // Limnol. Oceanogr. 1993. V. 38. P. 1227–1241.

13. Le Roux S. M., Turner A., Millward G. E., Ebdon L., Appriou P. Partitioning of mercury onto suspended sediments in estuaries // J. Environ. Monit. 2001. V. 3. P. 37–42.
14. Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Brambati A. Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea) // Estuar. Coast. Shelf Sci. 1999. V. 48. P. 415–428.
15. Merritt K. A., Amirbahman A. Mercury dynamics in sulfide-rich sediments: geochemical influence on contaminant mobilization within the Penobscot River estuary, Maine, USA // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 929–941.
16. Suchanek T. H., Mullen I. H., Lamphere B. A., Richerson P. J., Woodmansee C. E., Slotton D. G., Hamer E. J., Woodward L. A. Redistribution of mercury from contaminated lake sediments of Clear Lake, California // Water Air Soil Pollut. 1998. V. 104. P. 77–102.
17. Waldron M. C., Colman J. A., Breault R. F. Distribution, hydrologic transport, and cycling of total mercury and methyl mercury in a contaminated river-reservoir-wetland system (Sudbury River, eastern Massachusetts) // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 2000. V. 57. P. 1080–1091.
18. Bonzongo J. C. J., Nemer B. W., Lyons W. B. Hydrologic controls on water chemistry and mercury biotransformation in a closed river system: The Carson River, Nevada // Appl. Geochem. 2006. V. 21. P. 1999–2009.
19. Hissler C., Probst J. L. Chlor-alkali industrial contamination and riverine transport of mercury: Distribution and partitioning of mercury between water, suspended matter, and bottom sediment of the Thur River, France // Appl. Geochem. 2006. V. 21. P. 1837–1854.
20. Lamborg C. H., Fitzgerald W.F., O'Dormel J., Torgersen T. A non-steady-state compartment model of global scale mercury biochemistry with inter hemispheric atmospheric gradients // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66. P. 1105–1118.
21. Mason R. P., Laurier F. J. G., Wlialin L., Sheu G. R. The role of oceanic-atmosphere exchange in the global mercury cycle // Journal de Physique. 2003. V. 107. P. 835–838.
22. Selin N. E., Jacob D. J., Park R. J., Jantosca R. M., Strode S., Jaegle L., Jaffe D. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations // Journal of Geophysical Researches. 2007. V. 112. D02308.
23. Holmes C. D., Jacob D. J., Yang X. Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere // Geophysical Research Letters. 2007. V. 33. L20808.
24. Законнов В. В., Комов В. Т., Гремичих В. А., Касьянова В. В., Костров А. В. Роль седиментации в накоплении ртути в донных отложениях Горьковского и Чебоксарского водохранилищ // Бассейн Волги в XXI-м веке: структура и функционирование экосистем водохранилищ. Ижевск: Издатель Пермяков С.А., 2012. С. 90–92.
25. AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemical Branch. 159 p.
26. Моисеенко Т. И., Даувальтер В. А., Лукин А. А., Кудрявцева Л. П., Ильяшук Б. П., Ильяшук Е. А., Сандимиров С. С., Каган Л. Я., Вандыш О. И.,

Шаров А. Н., Шарова Ю. Н., Королева И. М. (Под ред. Моисеенко Т. И.) Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М: Наука, 2002. 487 с.
27. Рихтер Г. Д. Физико-географический очерк озера Имандра и его бассейна. Л.: Гостехиздат, 1934. 144 с.
28. Skogheim O. K. Rapport fra Arungenprosjektet. Oslo: As- NLH, Nr. 2, 1979. 7 p.
29. Даувальтер В. А. Закономерности осадконакопления в водных объектах Европейской Субарктики (природоохранные аспекты проблемы). Автореф. диссерт. на соиск. уч. степ. докт. геогр. наук. Москва. ИВП РАН, 1999. 52 с.
30. Даувальтер В. А. Исследование физического и химического состава донных отложений при оценке экологического состояния водоемов. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2006. 84 с.
31. Даувальтер В. А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
32. Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Геоэкология озер Мурманской области. В 3 ч. Ч. 3: Донные отложения водоемов. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2014. 214 с.
33. Tenhola M., Lummaa M. Regional distribution of zinc in lake sediments from eastern Finland. Symposium on Economic Geology, Dublin, Ireland, 26–29 August, 1979. P. 67–73.
34. Norton S. A., Henriksen A., Appleby P. G., Ludwig L. L., Vereault D. V., Traaen T. S. Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway, as evidenced by studies of lake sediments. Oslo: SFT-report 487/92, 1992. 42 p.
35. Norton S. A., Appleby P. G., Dauvalter V., Traaen T. S. Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway and Kola Peninsula, Northeastern Russia as evidences by studies of lake sediment. NIVA-Report 41/1996, Oslo, 1996. 18 p.
36. Rognerud S., Norton S. A., Dauvalter V. Heavy metal pollution in lake sediments in the border areas between Russia and Norway. Oslo: NIVA-Report 522/ 93, 1993. 18 p.
37. Даувальтер В. А. Химический состав донных отложений субарктического озера под влиянием горной металлургии // Известия АН. Серия географическая. 2002. № 4. С. 65–73.
38. Dauvalter V. Impact of mining and refining on the distribution and accumulation of nickel and other heavy metals in sediments of subarctic lake Kuetsjärvi, Murmansk region, Russia // Journal of Environmental Monitoring. 2003. V. 5(2). P. 210–215.
39. Håkanson L., Jansson M. Principles of lake sedimentology. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 316 p.
40. Johansson K. Heavy metals in Swedish forest lakes – factors influencing the distribution in sediments. Doctoral dissertation. Uppsala University, Sweden, 1988.
41. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
42. Югай В. С., Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Гранулометрический и химический состав донных отложений озёр Большой и Малый Вудъявр // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона. Труды IX Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвящённой 60-летию Геологического института КНЦ РАН. Апатиты, 2–3 апреля 2012 г. / Ред. Ю. Л. Войтеховский. Апатиты: Изд-во K & M, 2012. С. 369–372.
43. Югай В. С., Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Особенности формирования донных отложений озера Имандра в зоне воздействия сточных вод ОАО

«Апатит» // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Материалы IV Всерос. научн. конф. с междунар. участ. Ч. I. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН, 2012. С. 264–268.
44. Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control - a sedimentological approach // Water Res. 1980. V. 14. P. 975–1001.
45. Abry T., Skogheim O.K., Hongve D. Sedimentene i Tyrifjorden. Tungmetaller og dateringer. Tyrifjordundersokelsen // Fagrapport nr. 19. 1982. 19 p.
46. Rognerud S. Kvikksolv i Mjosa's sedimenter. Oslo: NIVA-rapport 0-82105, 1985. 47 p.
47. Rekolainen S., Verta M., Liehu A. The effect of airborne mercury and peatland drainage on sediment mercury content in some Finnish forest lakes // Helsinki: National Board of Water. 1986. V. 65. P. 11–21.
48. Rada R. G., Wiener J. G., Wintrey M. R., Powel D. E. Recent increases in atmospheric deposition of mercury to North Central Wisconsin lakes inferred from sediment analyses // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1989. V. 18. P. 175–181.
49. Megar S. A. Polluted precipitation and the geochronology of mercury deposition in lake sediments of Norther Minnesota // Water, Air, Soil Pollut. 1986. V. 30. P. 411–419.
50. Douglas E. R. Sources of mercury contamination in the sediments of small headwater lakes in south- central Ontario, Canada // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1986. V. 15. P. 505–512.
51. Mudroch A., Sarazin L., Lomas T. Summary of surface and background concentrations of selected elements in the Great Lakes sediments // Great Lakes Res. 1988. V. 14. N 2. P. 241–251.
52. Кашулин Н. А., Даувальтер В. А., Денисов Д. Б., Валькова С. А., Вандыш О. И., Терентьев П. М., Кашулин А. Н. Некоторые аспекты современного состояния пресноводных ресурсов Мурманской области // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 1. С. 98–107.
53. Gregurek D., Melcher F., Pavlov V. A., Reimann C., Stumpf E. F. Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia // Miner. Petrol. 1999. V. 65. P. 87–111.
54. Даувальтер В. А., Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Сандимиров С. С. Накопление тяжелых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения // Водные ресурсы. 2000. Т. 27. № 3. С. 313-321.
55. Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Долговременные изменения химического состава донных отложений озера Имандра в зоне влияния стоков Кольской атомной электростанции // Труды Кольского НЦ РАН. Прикладная экология Севера. Вып. 3. 2013. № 3(16). С. 6–35.

Сведения об авторах

Даувальтер Владимир Андреевич,
д.г.н., и. о. зав. лабораторией водных экосистем ИППЭС КНЦ РАН,
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 14а
Эл. почта: vladimir@inep.ksc.ru

Кашулин Николай Александрович,
д.б.н., и.о. директора ИППЭС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 14а
Эл. почта: nikolay@inep.ksc.ru

УДК 666.945

**А. М. Калинкин, Б. И. Гуревич, В. В. Тюкавкина,
Е. В. Калинкина, Е. С. Серова**

МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация

При совместной механоактивации портландцемента и титаномагнетитового концентрата деформируется структура последнего, что придает ему гидравлические свойства и способствует увеличению прочности. Высокая средняя плотность вяжущего позволяет рекомендовать его для получения особо тяжелых бетонов.

Ключевые слова:

механоактивация, портландцемент, титаномагнетитовый концентрат, прочность, средняя плотность

A. M. Kalinkin, B. I. Gurevich, V. V. Tyukavkina, E. V. Kalinkina, E. S. Serova

MECHANICALLY ACTIVATED COMPOSITE BINDING AGENT BASED ON PORTLAND CEMENT AND TITANOMAGNETITE CONCENTRATE

Abstract

As a result of joint mechanical activation of Portland cement and titanomagnetite concentrate, the structure of the latter is destroyed acquiring the hydraulic properties and improved strength. Owing to the high average density, the binding agent can be recommended for the production of heavy-aggregate concrete.

Keywords:

mechanical activation, Portland cement, titanomagnetite concentrate, strength, average density

Введение

Для получения композиционных вяжущих на основе портландцемента (ПЦ) с ресурсосберегающей и природоохранной точек зрения в качестве добавок целесообразно использовать техногенное сырье — хвосты обогащения руд, отходы металлургического и топливно-энергетического комплексов (шлаки, золы) [1, 2]. При правильном подборе микронаполнителей несмотря на «разбавление» ПЦ можно повысить физико-механические свойства строительных композитов по сравнению с бездобавочным цементом. Дополнительный положительный эффект с точки зрения повышения прочности цементного камня достигается за счет применения механоактивации (МА) компонентов вяжущих [3–8]. Введение в ПЦ минеральных концентратов позволяет получать вяжущие со специальными характеристиками. Так, ранее нами показано, что смешанное вяжущее, полученное совместной МА ПЦ и бадделеитового концентрата, кроме высоких прочностных показателей обладает специальными свойствами: по средней плотности цементного камня оно пригодно для защиты от γ-излучения [9]. В продолжение наших систематических исследований механоактивированных смешанных вяжущих с применением минеральных добавок [9–12] в данной работе изучена композиция на основе ПЦ и титаномагнетитового концентрата.

Экспериментальная часть

Для приготовления композиций применяли портландцементный клинкер Савинского завода, природный гипс (Архангельская обл.) и титаномагнетитовый концентрат (ТК) АО «Апатит», дополнительно очищенный от примесей легких минералов на опытно-промышленной установке Горного института КНЦ РАН [13]. Содержание примесных минералов в ТК (нефелина, эгирина, сфена, апатита и др.) составило 2–4 мас. %. Химические составы клинкера, гипса и ТК приведены в таблице 1.

Композицию (ПЦ + ТК) готовили следующим образом. Содержание ТК в композиции в мас. % рассчитывали по отношению к его смеси с клинкером. Гипс добавляли из расчета 5 мас. % по отношению к суммарному количеству клинкера и ТК. МА твердых компонентов проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [4] в воздушной среде при центробежном факторе 40 g. Условия МА: мелющие тела — стальные шары диаметром 8 мм; отношение массы шаров к массе измельчаемого образца — 6:1.

Удельную поверхность порошков определяли методом воздухопроницаемости. Для определения вяжущих свойств механоактивированных композиций, изготавливались образцы размером 1.41x1.41x1.41 см. Образцы твердели на воздухе при влажности 95–100 % и температуре 20±2 ^{o}C. Содержание свободного оксида кальция ($CaO_{св}$) определяли этилово-глицератным методом [14].

Таблица 1

Химический состав компонентов композиционного вяжущего

Компонент	Содержание, мас.%		
	Клинкер	Гипс*	ТК
SiO_2	22.65	–	2.50
Al_2O_3	4.96	–	1.15
FeO	–	–	40.50
Fe_2O_3	3.27	–	34.50
CaO	63.35	25.25	1.65
MgO	2.12	–	0.65
Na_2O	1.0	–	0.60
K_2O	0.67	–	0.40
TiO_2	–	–	15.50
P_2O_5	0.30	–	0.40
SO_3	1.14	43.37	–
MnO	–	–	1.80
V_2O_5	–	–	0.4

*Помимо указанных компонентов содержание H_2O – 18.9 %.

Результаты и их обсуждение

Согласно определению минералогического словаря под титаномагнетитом понимают либо гомогенную разновидность магнетита $FeFe_2O_4$ с повышенным содержанием титана, либо прорастания магнетита

с ильменитом $FeTiO_3$ или ульвошпинелью Fe_2TiO_4, которые являются продуктами распада твердого раствора [15]. Титаномагнетит в качестве акцессорного минерала распространен во всех породах Хибинского массива [16, 17] и рассматривается как перспективное сырье для получения пиро- и гидрометаллургическими способами титана, железа, марганца, ванадия и их соединений [18–22]. Показано, что ТК может применяться как микронаполнитель для особо тяжелых бетонов [13]. Данных по применению ТК в составе композиционных вяжущих в литературе нами не обнаружено.

В согласии с проведенными минералогическими [20, 21] и минералого-технологическими исследованиями хибинского титаномагнетита [16, 17], а также химическим (табл. 1) и минеральным составом концентрата в рентгенограмме исходного ТК (рис. 1) практически все рефлексы относятся либо к магнетиту, либо к ильмениту. Исключение составляет рефлекс $2\theta = 44.67^{o}$ (d = 2.03 Å), соответствующий металлическому железу. Методом рентгеноспектрального микроанализа в ТК ранее были обнаружены частицы металлического железа вследствие намола стальных шаров при измельчении концентрата [21]. На рисунке 1 приведена также рентгенограмма механоактивированного ТК. В результате МА происходит существенное снижение интенсивности пиков рентгеновской дифракции ТК и их уширение. Степень аморфизации титаномагнетита после механической обработки, оцененная по соотношению высоты пиков исходного и механоактивированного ТК, составляет приблизительно 50 %.

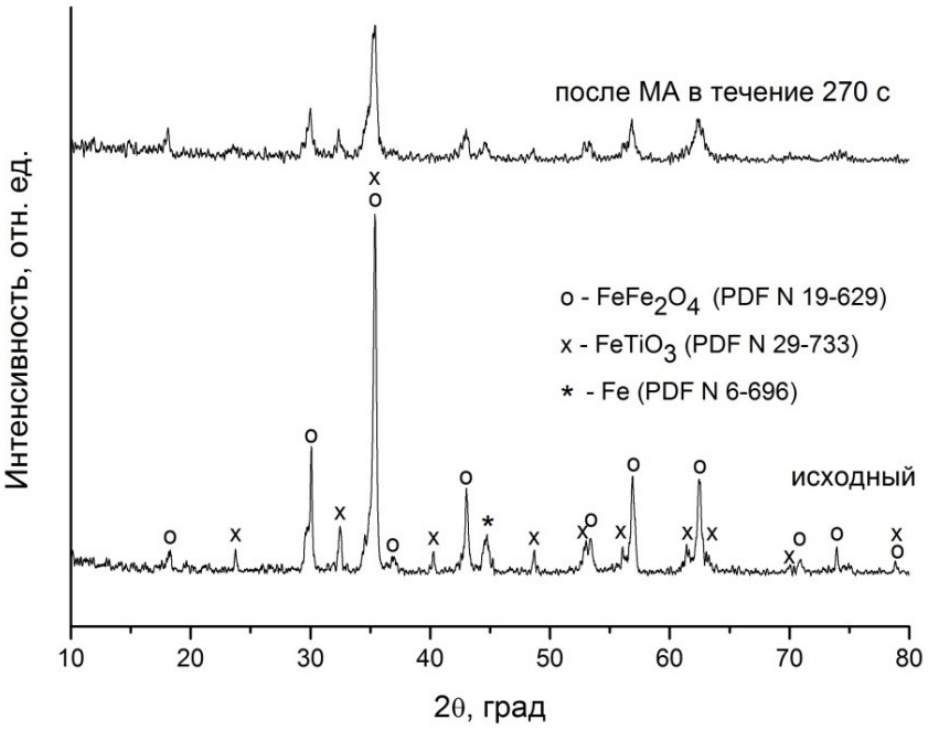


Рис. 1. Рентгенограммы исходного и механоактивированного в течение 270 с ТК

Зависимости удельной поверхности ($S_{уд}$) ПЦ и ТК от продолжительности их раздельной МА в указанных выше условиях в планетарной мельнице АГО-2 достаточно близки на начальном этапе механообработки (менее 150 с), а далее они практически совпадают (рис. 2). Величина удельной поверхности порошков при тонком измельчении зависит от скоростей двух противоположно направленных процессов — разрушения частиц и их агрегации [23]. Скорость диспергирования обоих веществ закономерно снижается с увеличением продолжительности МА (рис. 2), что свидетельствует об усилении процессов агрегации. Известно, что при МА в аппаратах повышенной мощности кинетика диспергирования имеет свои особенности. На начальном этапе МА скорость роста $S_{уд}$ обратно пропорциональна твердости и прочности веществ. Однако при больших энергонапряженностях, что характерно для планетарных мельниц, очень быстро размер частиц снижается до значений, при которых образование трещин и хрупкое разрушение прекращается. В результате на фоне значительного увеличения удельной поверхностной энергии порошка в условиях большого числа контактов между частицами начинает усиливаться образование их агрегатов и связанный с этим переход в состояние пластического течения, при котором в поверхностных слоях частиц, интенсивно генерируются дефекты, ответственные за реакционную способность материала [24].

Мы не обнаружили в литературе твердости алита Ca_3SiO_5 — основного минерала клинкера и ПЦ. В первом приближении принято, что средняя твердость по Моосу ПЦ соответствует твердости аналога — минерала хартрурита Ca_3SiO_5, т. е. равна 6.0 [25]. Если принять, что средняя твердость ТК равна твердости магнетита — 6.0 [26], то эти данные полностью согласуются с близким положением начальных участков кривых $S_{уд}$ для ПЦ и ТК. Вместе с тем, при увеличении продолжительности МА склонность к агрегации у ТК выражена в меньшей степени по сравнению с ПЦ (рис. 2).

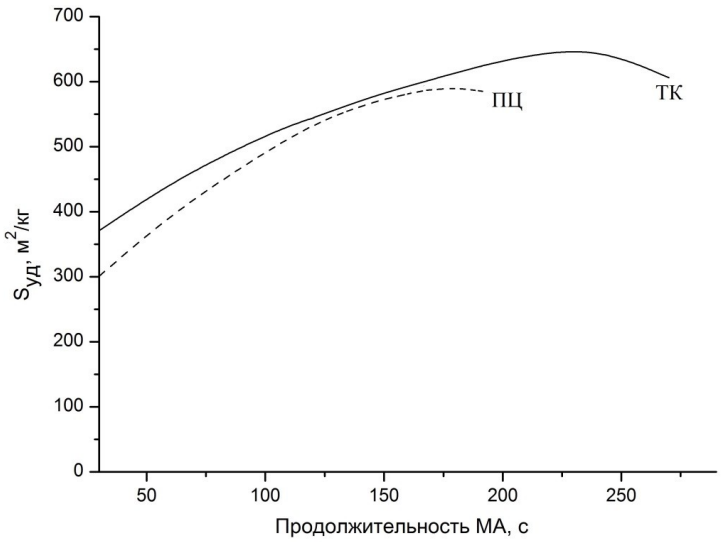


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности портландцемента (пунктир) и ТК от продолжительности МА

Для определения вяжущих свойств композицию (ПЦ + ТК) предварительно механоактивировали в течение 270 с. Содержание ТК в смеси изменялось от 0 до 100 мас. % (без учета содержания гипса). Прочности при сжатии ($R_{сж}$) в зависимости от состава композиции и времени твердения приведены в таблице 2. Как видно из приведенных данных, ТК в чистом виде проявляет невысокую гидравлическую активность.

При введении ТК в состав ПЦ наблюдается падение $R_{сж}$ на протяжении всего времени твердения по сравнению с исходным ПЦ, исключение составляют лишь образец, содержащий 30 % ТК в 7-ми суточном возрасте. Однако при добавлении ТК к ПЦ для всех составов и сроков твердения получаем прочность, превосходящую расчетную величину $R_{сж}$, считая, что добавка – инертный наполнитель. Например, если принять прочность бездобавочного ПЦ за 100 %, то при содержании ТК 20–30 мас.% относительная прочность при условии инертности добавки должна составлять 80–70 %. На самом деле в 28-ми суточном возрасте 28–220 сут она равна 92–98 % (табл. 2).

Таблица 2

Влияние добавки ТК к портландцементному клинкеру на прочность при сжатии ($R_{сж}$)

Состав смеси, мас. %		$S_{уд.}$, $м^2/кг$	В/Ц	$R_{сж}$ через … суток, МПа			Отн. $R_{сж}$, % через … суток		
ТК	ПЦ			7	28	220	7	28	220
0	100	609	0.31	57.6	68.5	70.0	100	100	100
20	80	678	0.29	58.3	63.0	69.0	100	92	98
30	70	687	0.29	63.3	64.7	67.1	110	94	96
50	50	688	0.25	34.0	39.1	45.0	59	57	64
80	20	649	0.22	23.3	22.3	–	41	32	–
100	0	606	0.17	1.1	2.1	2.2	1.9	3.1	3.1

Согласно данным рентгенофазового анализа (не приведены) при совместной МА композиции (ПЦ + ТК) происходит снижение интенсивностей и уширение рефлексов исходных твердых фаз, новых соединений не обнаружено. Аналогичные изменения отмечены ранее для композиции ПЦ с другим рудным концентратом — бадделеитовым. В этом случае также отмечался прирост прочности по сравнению с расчетным значением в предположении инертности минеральной добавки, а для составов, содержащих 20–50 % бадделеита прочность была заметно превышена даже по отношению к 100 % ПЦ [9]. Это объяснялось ускорением гидратации клинкерных минералов по механизму гетерогенного зародышебразования за счет генерации структурных дефектов на поверхности бадделеита под влиянием МА. В частности, этот вывод был подтвержден повышением содержания $CaO_{св.}$ в образцах по сравнению с вычисленными, считая, что бадделеит – инертная добавка.

Содержание в цементном камне $CaO_{св.}$, выделившегося при гидратации композиции (ПЦ + ТК), приведено в табл. 3. При твердении в течение 7 и 28 суток наблюдается уменьшение $CaO_{св.}$ по сравнению с расчетным количеством, предполагая инертность добавки. С увеличением содержания ТК эффект снижения содержания свободной извести усиливается, так при 80 мас. % ТК $\Delta CaO_{св.}$ = –(49-50) % (табл. 3).

Таким образом, в отличие от композиции ПЦ с бадделеитом, на фоне относительного прироста прочности значения $\Delta CaO_{св.}$ имеют отрицательные значения для всех изученных составов в возрасте 7 и 28 сут (табл. 3), что, вероятно, указывает на дополнительное связывание извести в присутствии ТК. Для подтверждения этого вывода необходимы дополнительные исследования.

Средняя плотность образцов (28 сут) возрастает с увеличением доли ТК в смеси от 2280 кг/м^3 (0 % ТК) до 2810 кг/м^3 (50 % ТК) (табл. 4) при значениях $R_{сж}$ для последних в возрасте 28–220 сут равных 39.1-45.0 МПа (табл. 2). В сочетании с применением ТК как микронаполнителя [13] полученное композиционное вяжущее будет способствовать получению особо тяжелых бетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Таблица 3

Влияние содержание ТК в смеси с ПЦ на содержание $CaO_{св.}$ в цементном камне

Состав, мас. %		$S_{уд.}$ м^2/кг	В/Ц	Время твер., сут	$CaO_{св.}$, мас.%		$\Delta CaO_{св.}$, мас.%	$\Delta CaO_{св.}$, %
ТК	ПЦ				по анализу	по расчету		
0	100	609	0.31	7	8.30	8.30	–	–
				28	9.21	9.21	–	–
20	80	678	0.29	7	6.45	6.64	-0.19	-2.9
				28	6.78	7.37	-0.58	-8.7
30	70	687	0.29	7	5.82	5.71	-0.11	-1.9
				28	6.25	6.45	-0.20	-3.1
50	50	688	0.25	7	3.66	4.15	-0.55	-13.3
				28	3.01	4.61	-1.60	-34.7
80	20	649	0.22	7	0.85	1.66	-0.81	-48.8
				28	0.91	1.84	-0.93	-50.5

Таблица 4 – Влияние добавки ТК к ПЦ
на среднюю плотность цементного камня

Состав, мас.%,		Средняя плотность цементного камня, кг/м^3		
ТК	ПЦ	7 сут	28 сут	220 сут
0	100	2300	2280	2120
20	80	2430	2430	2300
30	70	2490	2490	2360
50	50	2870	2810	2840

Выводы

1. Установлено, что при условии проведения предварительной совместной МА твердых компонентов ТК является активизатором твердения ПЦ. При добавлении ТК к ПЦ для всех составов и сроков твердения относительная прочность при сжатии возрастает по сравнению с бездобавочным ПЦ.

2. Механизм влияния минеральной добавки, по-видимому, связан с генерацией структурных дефектов на поверхности частиц ТК, которые являются активными центрами, ускоряющими образование зародышей

продуктов гидратации клинкерных минералов. Отмечается относительное снижение содержания $CaO_{св}$ в цементном камне, что, возможно, указывает на дополнительное связывание извести в присутствии ТК.

3. Средняя плотность образцов механоактивированной композиции (ПЦ + ТК) в сочетании с достаточно высокой прочностью позволяет рекомендовать ее для получения особо тяжелых бетонов.

Литература

1. Кузнецова Т. В. Основные направления развития химии и технологии цемента // Технологии бетонов. 2014. № 11. С. 46–49.
2. Георгичны З. Новые цементы и технологии производства альтернативных вяжущих // Цемент и его применение. 2013. № 2. С. 40–45.
3. Бикбау М. Я., Молчанов В. Н., Чень Лун. Производство механохимически активированных цементов (вяжущих) низкой водопотребности // Цемент и его применение. 2008. № 3. С. 80–87.
4. Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
5. Кузьмина В. П. Механоактивация цементов // Строительные материалы. 2006. № 7. С. 7–9.
6. Хрипачева И. С., Гаркави М. С., Артамонова А. В., Воронин К. М., Артамонов А. В. Цементы центробежно-ударного измельчения // Цемент и его применение. 2013. № 4. С. 106–109.
7. Kumar S., Bandopadhyay A., Rajinikanth V., Alex T.C., Kumar R. Improved processing of blended slag cement through mechanical activation // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 10. P. 3449–3452.
8. Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решение экологических задач. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.
9. Гуревич Б. И., Калинкин А. М., Тюкавкина В. В., Калинкина Е. В. Влияние механоактивации бадделеитового концентрата на его вяжущие свойства в составе смешанных цементов // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 5. С. 736–737.
10. Гуревич Б. И., Калинкин А. М., Калинкина Е. В., Тюкавкина В. В. Влияние механоактивации нефелинового концентрата на его вяжущие свойства в составе смешанных цементов // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 7. С. 1030–1035.
11. Калинкин А. М., Кржижановская М. Г., Гуревич Б. И., Калинкина Е. В., Тюкавкина В. В. Гидратация механоактивированных смешанных цементов: исследование методом рентгеновской дифракции in situ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 901–907.
12. Гуревич Б. И., Калинкина Е. В., Калинкин А. М., Тюкавкина В. В., Серова Е.С. Использование железорудного концентрата в качестве компонента специальных материалов // Труды XII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвященной 80-летию со дня рождения академика РАН Ф. П. Митрофанова (с международным участием). Апатиты: Изд-во K & M, 2015. С. 346–348.
13. Калугин А. И., Макаров А. М., Белогурова Т. П., Крашенинников О. Н., Андросик Д. В., Паломарчук Г. К. Титаномагентитовый концентрат как микронаполнитель для особо тяжелых бетонов // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов. Материалы

V Всероссийской научной конференции с международным участием. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. С. 88–90.
14. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
15. Штрюбель Г., Циммер З. Минералогический словарь. М.: Недра, 494 с.
16. Дудкин О. Б. К характеристике титаномагнетита щелочных пород Хибинского массива // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Вып. 6. Л.: Наука, 1968. С. 269–275.
17. Иванюк Г. Ю., Пахомовский Я. А., Коноплева Н. Г., Яковенчук В. Н., Меньшиков Ю. П., Михайлова Ю. А. Минералы группы шпинели в породах Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // Записки РМО. 2006. № 5. С. 64–75.
18. Федоров С. Г., Николаев А. И., Брыляков Ю. Е., Герасимова Л. Г., Васильева Н. Я. Химическая переработка концентратов Кольского полуострова. Апатиты: К&М, 2003. 196 с.
19. Гришин Н. Н., Нерадовский Ю. Н., Касиков А. Г., Войтеховский Ю. Л., Ракитина Е. Ю. Новые порошковые материалы на основе титаномагнетитов // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5(31). С. 124–128.
20. Копкова Е. К., Щелокова Е. А., Громов П. Б., Беляевский А. Т., Нерадовский Ю.Н. Взаимодействие хибинского титаномагнетитового концентрата с хлороводородной кислотой // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 1. С. 80–88.
21. Пупышев А. М., Попов И. О., Макаров А. М., Бутырский Б. Н. Исследование закономерностей фазовых превращений при низкотемпературном восстановлении хибинского титаномагнетитового концентрата // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2012. № 5. С. 21–26.
22. Майоров Л. А., Серба В. И., Фрейдин Б. М., Колесникова И. Г., Кузьмич Ю. В. Высокотитанистый титаномагнетит: особенности технологии и перспективы использования // Титан. 2009. № 4. С. 4–9.
23. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
24. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
25. Сетевой ресурс: http://www.mindat.org/min-1828.html.
26. Поваренных А. С. Твердость минералов. Киев: Изд. АН УССР, 1963. 304 с.

Сведения об авторах

Калинкин Александр Михайлович,
д.х.н., зав. лабораторией минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Гуревич Бася Израильевна,
к.т.н., в.н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

Тюкавкина Вера Владимировна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru

Калинкина Елена Владимировна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

Серова Екатерина Сергеевна,
инженер-технолог лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

УДК 54-1:549.691

И. П. Кременецкая, Т. К. Иванова, О. П. Корытная, С. В. Дрогобужская

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНОГО РЕАГЕНТА ИЗ СЕРПЕНТИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Аннотация

Исследованы образцы серпентинитов, отличающиеся по структуре серпентиновых минералов, а также содержанию и распределению примесей. Определено влияние температуры обжига на степень выщелачивания основных компонентов серпентинитов растворами азотной кислоты и ацетатно-аммонийного буфера. Симбатные зависимости наблюдаются для практически мономинерального серпентинита, содержащего незначительное количество акцессорных минералов. Серпентиниты, содержащие антигорит, характеризуются низкой степенью выщелачивания компонентов, что объясняется более стабильной структурой минерала по сравнению с хризоилом и лизардитом, а также влиянием примесей железа.

Ключевые слова:

серпентинит, минеральный состав, термоактивация, выщелачивание, корреляционный анализ

I. P. Kremenetskaya, T. K. Ivanova, O. P. Korytnaya, S. V. Drogobuzhskaya

EXPLORING THE POSSIBILITY OF OBTAINING A MAGNESIA SILICATE REAGENT FROM SERPENTINE-CONTAINING CONCENTRATION WASTE OF THE KOLA MMC

Abstract

Samples of serpentinites, differing in the structure of serpentine minerals and the impurity contents and distribution have been investigated. The effects of roasting temperature on the level of leaching of the main serpentinite components with nitric acid solutions and an acetate-ammonium buffer have been determined. Symbasic dependencies are observed for practically monomineral serpentnite containing low quantities of accessory minerals. The serpentinites containing antigorite are characterized by a low level of the components leaching, which is due to the greater stability of the mineral's structure compared to chrisotile and lizardite, as well as by the impact of iron impurities.

***Keywords**:*

serpentinite, mineral composition, thermal activation, leaching, correlation analysis.

Введение

Эффективность технологических процессов с применением термоактивированного серпентина зависит от содержания в нем активной фазы. Кроме того, на свойства реагента могут оказывать влияние нежелательные примеси, такие как, например, магнетит. Ранее была предпринята попытка получить магнезиально-силикатный реагент из образца серпентинсодержащих отходов обогащения сульфидных медно-никелевых руд (АО «Кольская ГМК»). Значение pH суспензии термоактивированного материала не превышало 6.8, что является недостаточным для осаждения тяжелых металлов (ТМ). В настоящей работе систематически изучено влияние температуры обжига на выщелачивание основных компонентов из образцов серпентинитов различного состава для уточнения параметров обжига и выявления причин низкой активности термосерпентинита на основе отходов обогащения сульфидных медно-никелевых руд.

Материалы и методы исследования

В лабораторных экспериментах в качестве сырья для получения ***магнезиально-силикатного реагента*** использованы серпентиниты, отличающиеся по структуре основного серпентинового минерала и по составу примесных компонентов. Образец хризотила (СХ) отобран из вскрышных пород Халиловского месторождения магнезита, лизардит (устаревшее название сунгулит) — из вмещающих пород Хабозерского месторождения оливинита (образец СТ), антигорит содержится в отходах обогащения сульфидных медно-никелевых руд (образец СО). Химический состав образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав образцов серпентинитов, мас. %

Компонент	Образец		
	СХ	СТ	СО
SiO_2	37.30	46.00	35.40
MgO	35.10	40.90	22.80
CaO	0.27	1.79	2.18
Al	0.19	0.21	2.08
$Fe_{общ.}$	4.70	0.59	14.40
FeO	0.55	–	12.00
Ni	0.24	0.04	0.23
Cr	0.12	0.03	0.40
Cu	–	0.01	0.09
Mn	–	0.01	0.16
C	0.27	–	0.14
П.п.п.	15.80	13.60	7.84

Судя по данным РФА, в СХ, состоящем преимущественно из ортохризотила, присутствуют магнезит и доломит. Образец содержит углерод (табл. 1), который может входить в состав примесных карбонатов. Считая, что весь кальций принадлежит доломиту, а весь углерод доломиту и магнезиту, получим следующие содержания минералов в СХ: доломит 0.9 %, магнезит 1 %. В образце СТ содержание доломита составляет около 6 %, магнезита — 1 % [1].

Образец СО характеризуется наименьшим содержанием магния и наибольшим — примесей железа, которое входит в том числе в состав магнетита. Отходы обогащения сульфидных медно-никелевых руд неоднородны по составу и содержат, мас. %: серпентиновые минералы — 70.0–90.0; тальк — 0.3–20.0; карбонаты (кальцит, доломит) — 0.1–5.0; оливины, пироксены, амфиболы — 0.2–20.0; магнетит — 5.0–15.0; сульфиды (пирротин, пирит, пентландит, халькопирит) — 1.0–3.0.

Способ получения магнезиально-силикатного реагента (метасерпентина) предусматривает обжиг исходных серпентиновых минералов [2]. Термообработанные образцы для исследований получены прокаливанием материала в муфельной печи. Серпентинит, рассыпанный тонким слоем на металлическом поддоне, помещали в нагретую до заданной температуры печь, после выхода на режим образец выдерживали 20 мин. Данные условия обжига выбраны исходя из результатов предварительных исследований, которые показали, что степень активации тем больше, чем больше скорость нагрева материала. Продолжительность 20-ти минутной термообработки является оптимальной для реализации условий обжига в лабораторной муфельной печи.

Исходные и термообработанные образцы серпентинитов исследованы методами ДТА (дериватограф системы «Паулик, Паулик, Эрдеи», аналитик Усачева Т.Т.) и РФА (ДРОН-2,0 при Cu K_α излучении).

Для сравнения свойств исходных и термоактивированных образцов серпентинитов использовано изучение процесса выщелачивания в относительно «мягких» условиях взаимодействия с раствором 1н HNO_3. Сопоставление с результатами, полученными при взаимодействии серпентинитов с ацетатно-аммонийным буферным раствором, pH~ 4.6 (ААБ) дает дополнительную информацию о свойствах образцов. Кроме того, условия выщелачивания образцов ААБ соответствуют условиям взаимодействия магнезиально-силикатного реагента с загрязненной водой из природно-антропогенных водных источников.

Результаты и обсуждение

Сравнение результатов термогравиметрического анализа образцов серпентинитов

Активным принято называть состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов [3]. В серпентиновых минералах дефекты могут возникать при таких условиях нагревания, когда в результате протекания процесса дегидратации кристаллическая решетка серпентина теряет гидроксильную воду без образования каких-либо новых соединений [4]. Предположение, что характерному для всех серпентиновых минералов эндотермическому эффекту с максимумом 630–750 ^{o}C отвечает распад и аморфизация серпентиновых минералов с выделением конституционной воды, было высказано в работе [5] и получило подтверждение в работах, посвященных исследованию процесса фазообразования при обжиге серпентинов [6]. Таким образом, данные дифференциально-термического анализа, по которым можно судить о процессах фазообразования, протекающих при нагревании, позволяют оценить содержание активной фазы в термообработанном серпентините.

Результаты термического анализа образцов серпентинитов приведены на рисунке 1. На кривых ДТА всех исходных образцов присутствует эндотермический

эффект разложения серпентиновых минералов, в интервале температур 550-650 °С для образцов СХ, и СТ (рис. 1 *а*, *б*) и 650-750 °С — для СО (рис. 1 *в*).

Интенсивные экзотермические эффекты образования форстерита зафиксированы для первых двух образцов при температуре 790 °С. Значительное выделение тепла, происходящее при кристаллизации форстерита, свидетельствует о наличии большого количества аморфной фазы [7]. Для образца СО экзотермический эффект образования форстерита является слабо выраженным, что свидетельствует о незначительном содержании аморфной фазы в термообработанных образцах, полученных на основе СО. На кривой ДТА для исходного образца СО при температуре 500 °С наблюдается экзотермический эффект, сопровождаемый увеличением веса, который можно объяснить окислением пентландита с образованием α-Fe_2O_3 и бунзенита NiO [8] (рис. 1 *в*).

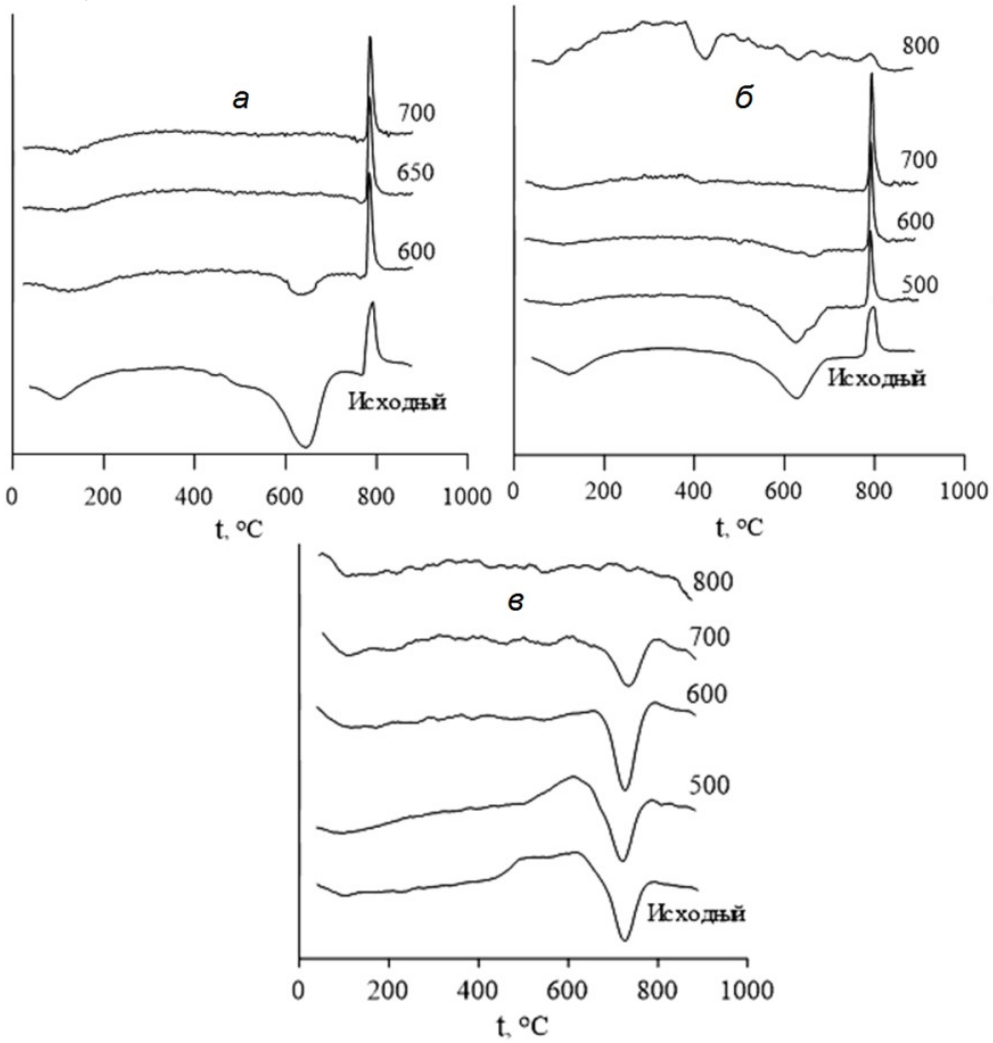


Рис. 1. Кривые ДТА исходных и термообработанных при различной температуре образцов СХ *(а)*, СТ (*б*) и СО (*в*) (температура обжига (°С) обозначена на графике)

Кривые ДТА образцов, прокаленных при различных температурах, закономерно изменяются. По мере увеличения температуры обжига эндотермический эффект уменьшается. Экзотермический эффект образования форстерита практически не изменятся с увеличением температуры обжига образцов вплоть до 700 ^{o}C. Для образцов, прокаленных при 800 ^{o}C, эндотермические эффекты отсутствуют. На основании результатов ДТА можно предположить, что наибольшей аморфизации образцов соответствует температура, при которой происходит наиболее полное разложение серпентиновых минералов и наименьшая степень трансформации аморфной фазы в форстерит.

Анализ изменения минерального состава образцов серпентинитов при обжиге (по данным РФА)

В исходном образце СХ присутствуют хризотил, магнезит и доломит. На рентгенограмме образца, прокаленного при 500 ^{o}C, наблюдаются выраженные пики хризотила и магнезита, а пик доломита очень мал, так как его содержание в образце незначительно. При 600 ^{o}C все рефлексы сильно уменьшаются, а при 650 ^{o}C они полностью исчезают. Рентгенограммы образцов, полученных при температуре 700, 750 и 800 ^{o}C, фиксируют постепенное увеличение содержания форстерита в образце.

В исходном образце СТ присутствует лизардит, которому соответствует наиболее интенсивный рефлекс образца, полученного при 500 ^{o}C. При 600 ^{o}C пики, соответствующие лизардиту, значительно уменьшаются, при 700 ^{o}C исчезают, а при 800 ^{o}C происходит образование форстерита.

В исходном образце СО присутствуют антигорит, кварц и магнетит. При 500 и 600 ^{o}C состав образцов практически не меняется, а при 700 ^{o}C происходит образование гематита, который присутствует и при 800 ^{o}C. Также при 800 ^{o}C наблюдается образование форстерита. Результаты РФА показывают, что на процессы фазообразования при обжиге образца СО существенное влияние оказывает значительная концентрация в нем железа, которая составляет 14.4 мас. % (табл. 1). Большая часть железа в образце СО находится в двухвалентном состоянии, т.е. входит в состав серпентинового минерала в виде изоморфной примеси. Судя по данным ДТА и РФА, при воздействии температуры железо, входящее в состав антигорита, окисляется с выделением в самостоятельную фазу гематита, что снижает содержание активной аморфной фазы в термоактивированном СО.

Результаты экспериментов, полученные при изучении процессов выщелачивания термообработанных образцов серпентинитов, подтвердили данные ДТА и РФА о незначительной степени аморфизации образца СО при термообработке.

Результаты экспериментов по выщелачиванию образцов серпентинитов

Концентрации компонентов в термообработанных образцах рассчитаны исходя из состава исходных образцов с учетом потерь при прокаливании исходных и полученных при обжиге материалов.

Для практически мономинерального образца СХ эксперименты по выщелачиванию выполнены в широком интервале температур обжига серпентинового материала (рис. 2). Низкая степень выщелачивания компонентов

наблюдается для образцов, прокаленных при температурах 300, 400, 500, 800 и 900 °С. Первые три образца получены при температурах меньше температуры начала разрушения серпентиновых минералов, последние два – при температуре выше температуры образования форстерита. Таким образом, увеличение степени выщелачивания соответствует температуре существования аморфной фазы (метасерпентина).

Степень выщелачивания кислотой (серия I) закономерно выше, чем ацетатно-аммонийным буфером (ААБ) — (серия II) и составляет, соответственно, для никеля – 100 % и 60 %, магния – 95 % и 77 %, железа – 70 % и 33 %, хрома — 67 % и 38 %, кремния — 21 % и 31 % (рис. 2). При выщелачивании кислотой степень выщелачивания практически не зависит от температуры прокалки образца в интервале 600–750 °С (рис. 2 *а*), в то время как при взаимодействии с ацетатно-аммонийным буферным раствором в более «мягких» условиях наблюдается экстремальная зависимость с максимумом извлечения при температурах 650–700 °С для Mg, Ni, Fe, Si и при температуре 600 °С для Cr (рис. 2 *б*).

Парные коэффициенты корреляции между показателями степени выщелачивания больше 0.9 для всех компонентов, что свидетельствует об участии в процессе взаимодействия одной минеральной фазы (табл. 2).

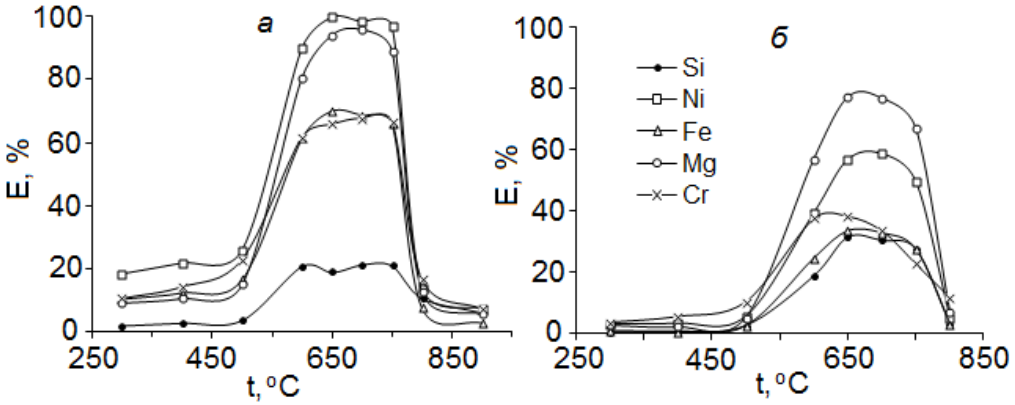


Рис. 2. Зависимость степени извлечения компонентов Е, % от температуры обжига образца СХ при выщелачивании растворами 1н HNO_3 (*а*) и ААБ (*б*)

Таблица 2

Парные коэффициенты корреляции показателей степени выщелачивания образцов СХ кислотой и ААБ

Выщелачивание кислотой					
Показатели	Si	Ni	Fe	Mg	Cr
Si	1	0.92	0.92	0.95	0.94
Ni	1.00	1	1.00	1.00	0.99
Fe	0.99	1.00	1	1.00	0.99
Mg	0.99	1.00	1.00	1	0.99
Cr	0.89	0.91	0.93	0.92	1
Выщелачивание ААБ					

В серии I степень извлечения при 500 °С и ниже больше, чем в серии II, что говорит о частичном разрушении исходного серпентина кислотой. Поскольку при температурах термообработки ниже 500 °С разрушение серпентиновых минералов не происходит, образцы СТ и СО обжигали при температуре 500 °С и выше.

В экспериментах с образцом СТ проявляется влияние примесей. Большинству компонентов образца (Mg, Si, Fe) в сериях I и II присуща симбатная зависимость (рис. 3). Судя по данным для серии I никель и хром при температуре 500–550 °С находятся в кислоторастворимой фазе, отличной от минеральной формы нахождения остальных компонентов, и выщелачиваются независимо от них. Степень выщелачивания никеля из образца СТ в серии I составляет 50 %, следовательно кислоторастворимый никель присутствует не только в серпентиновом минерале.

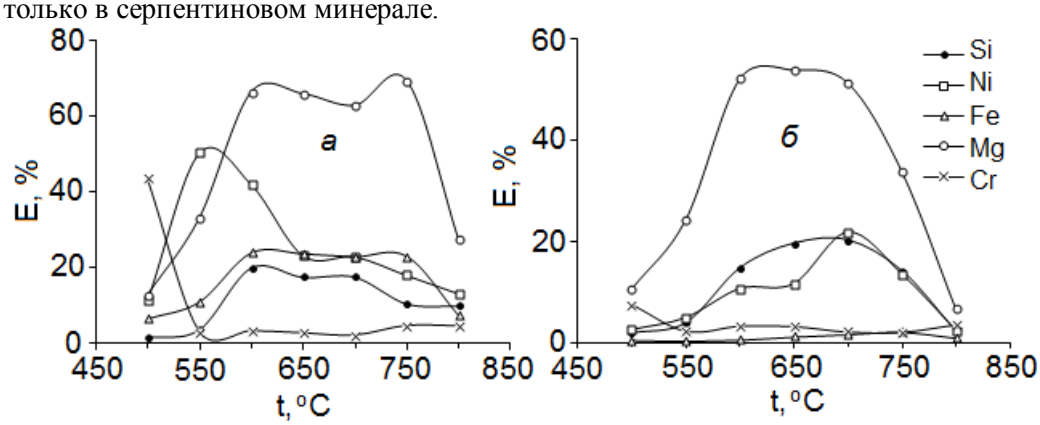


Рис. 3. Зависимость степени извлечения компонентов Е, %
от температуры обжига образца СТ
при выщелачивании растворами 1н HNO_3 *(а)* ААБ (*б*)

Парные коэффициенты корреляции для большей части показателей выщелачивания образца СТ значительно ниже, чем для образца СХ, и изменяются для серии I от -0.7 (Cr-Si) до 0.98 (Mg-Fe); для серии II коэффициент изменяется от 0.3 (Mg-Fe) до 0.94 (Mg-Si) (табл. 3). Отрицательные коэффициенты корреляции хрома с отстальными компонентами свидетельствуют о том, что значительное количество данного компоента входит в состав акцессорных примесей.

Таблица 3

Парные коэффициенты корреляции показателей
степени выщелачивания образцов СТ кислотой и ААБ

Выщелачивание кислотой					
Показатели	Si	Ni	Fe	Mg	Cr
Si	1	0.13	0.84	0.83	-0.63
Ni	0.90	1	0.22	0.22	-0.46
Fe	0.61	0.70	1	0.98	-0.58
Mg	0.94	0.81	0.34	1	-0.69
Cr	-0.53	-0.58	-0.48	-0.51	1
Выщелачивание ААБ					

Для образца СО, по сравнению с образцами СХ и СТ, степень выщелачивания всех компонентов очень низкая (рис. 4). Обращает на себя внимание такая особенность образца СО, как тенденция к увеличению степени извлечения MgO и SiO_2 раствором кислоты во всем диапазоне температур обжига образцов за исключением некоторого понижения для образца CO_{700} (рис. 4 *а*). Следут отметить, что степень извлечения магния в сериях I и II для СХ и СТ отличаются незначительно, в то время как в образце СО только около 25 % кислоторастворимого магния может содержаться в доступной форме (рис. 4 *б*).

Низкая степень выщелачивания основных компонентов (MgO и SiO_2) из образца СО связана с особенностями кристаллического строения антигорита. Антигорит имеет наиболее устойчивую структуру по сравнению с другими серпентиновыми минералами [9] и при воздействии температуры на образец СО структура антигорита практически не разрушается вплоть до температуры 800 °С, при которой происходит удаление воды и образование форстерита. Свойства форстерита, образовавшегося в образце СО, по-видимому, имеют существенные отличия по сравнению со свойствами высокотемпературных фаз других термообработанных серпентинитов. При интерпретации данных РФА высказано предположение, что на систему компонентов образца СО существенное влияние оказывает присутствие большой примеси соединений железа. Возможно, и в данном случае из-за большой примеси железа при прокаливании образуется не монофаза форстерита, а соединения переменного состава изоморфного ряда форстерит Mg_2SiO_4 — фаялит Fe_2SiO_4, менее устойчивые в реакции взаимодействия с кислыми растворами.

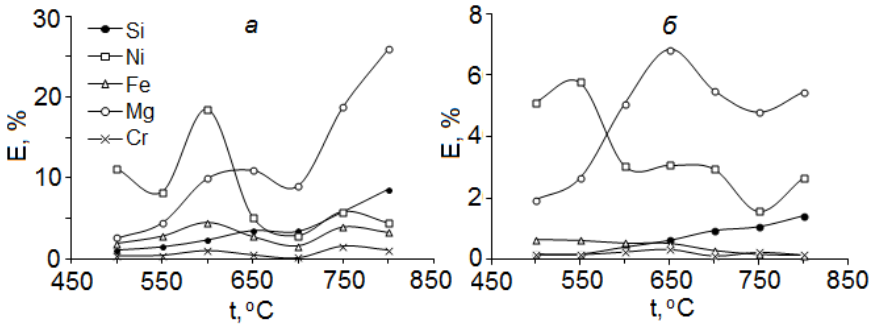


Рис. 4. Зависимость степени извлечения компонентов E, % от температуры обжига образца СО при выщелачивании растворами 1н HNO_3 (*а*) и ААБ (*б*)

Сравнение зависимостей, полученных для выщелачивания никеля из образца СО, с данными для основных компонентов — MgO и SiO_2 свидетельствуют о еще более сложном характере его распределения между минеральными фазами по сравнению с образцом СТ. Наиболее вероятной причиной относительно высокой степени выщелачивания образцов, термообработанных при сравнительно низких температурах, является растворение никельсодержащего продукта окисления пентландита (NiO). Повышение температуры обжига способствует кристаллизации бунзенита и снижению его реакционной способности. На протекание описанного процесса указывает положительный коэффициент корреляции Ni-Fe при отрицательных коэффициентах корреляции для никеля и остальных компонентов как в серии I, так и в серии II (табл. 4).

Таблица 4

Парные коэффициенты корреляции показателей
степени выщелачивания образцов СО кислотой и ААБ

	Выщелачивание кислотой				
Показатели	Si	Ni	Fe	Mg	Cr
Si	1	-0.51	0.30	0.99	0.61
Ni	-0.79	1	0.52	-0.38	0.15
Fe	-0.97	0.81	1	0.45	0.85
Mg	0.61	-0.76	-0.51	1	0.71
Cr	-0.13	-0.32	0.19	0.50	1
Выщелачивание ААБ					

Таким образом, результаты исследования процессов фазообразования, протекающих при термообработке серепентинсодержащих отходов обогащения медно-никелевых руд, методами ДТА, РФА и кислотного выщелачивания в сравнении с серпентинитами другого состава показали, что, из-за наличия в отходах наиболее устойчивого из серпентиновых минералов – антигорита и, вследствие высокого содержания железа, максимальная степень аморфизации материала является недостаточной для получения магнезиально-силикатного реагента.

Выводы

Исследованы образцы серпентинитов, отличающиеся по структуре серпентиновых минералов, содержанию и распределению примесей. Выявлены некоторые закономерности процесса выщелачивания серпентинитов при взаимодействии с малоконцентрированным раствором азотной кислоты (1н) и ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH 4.6).

Симбатные зависимости степени выщелачивания компонентов от температуры обжига наблюдаются для практически мономинерального серпентинита, содержащего незначительное количество акцессорных минералов.

Наличие кислоторастворимых минералов, содержащих никель и хром, проявляется в изменении формы зависимости степени извлечения от температуры обжига. В этом случае парные коэффициенты корреляции между показателями степени извлечения для различных компонентов по сравнению с мономинеральным образцом существенно снижаются вплоть до отрицательных значений.

Серпентиниты, содержащие антигорит, характеризуются низкой степенью выщелачивания компонентов, что объясняется более стабильной структурой минерала по сравнению с хризоилом и лизардитом, а также влиянием примесей железа.

Литература

1. Кременецкая И. П., Беляевский А. Т., Лащук В. В., Ракаев А. И., Морозова Т. А. Серпентиновые минералы отвальных продуктов обогащения безрудных оливинитов Хабозерского месторождения для получения щелочных реагентов // Труды VI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты: Изд-во ООО K & M, 2009. С. 266–270.

2. Кременецкая И. П., Корытная О. П., Васильева Т. Н. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. № 4. С. 33–40.
3. Третьяков Ю. Д., Путляев В. И. Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ: Наука, 2006. 400 с.
4. Будников П. П., Хорошавин Л. Б., Перепелицин В. А., Устьянцев В. М., Косолапова Э. П. // Журнал прикладной химии. 1967. Т. 40. С. 1369–1370.
5. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.
6. Минералы: Справочник // Под. ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 1. 600 с.
7. Зулумян Н. О. Термокислотная обработка серпентинизированных ультраосновных пород и выявление структурных особенностей серпентинов. Автореф. диссертации ... доктора химических наук. Ереван, 2008. 37 с.
8. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
9. Кременецкая И. П., Беляевский А. Т., Васильева Т. Н., Корытная О. П., Макарова Т. И. Аморфизация серпентиновых минералов в технологии получения магнезиально-силикатного реагента для иммобилизации тяжелых металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. С. 41–49.

Сведения об авторах

Кременецкая Ирина Петровна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: kremen@chemy.kolasc.net.ru

Иванова Татьяна Константиновна,
аспирант ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта:ivanovatk@chemy.kolasc.net.ru

Корытная Ольга Петровна,
вед. технолог лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

Дрогобужская Светлана Витальевна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

УДК 691.327.332

А. А. Пак, Р. Н. Сухорукова

О ВОДОПОГЛОЩЕНИИ И МОРОЗОСТОЙКОСТИ МНОГОСЛОЙНОГО ПОЛИСТИРОЛГАЗОБЕТОНА

Аннотация

В статье приводятся результаты исследований водопоглощения и морозостойкости композиционного полистиролгазобетона. Показано, что его высокие физико-механические свойства определяются слоистостью строения, когда каждый конструктивный слой выполняет свою задачу, не изменяя свойства другого материала.

Ключевые слова:

полистиролгазобетон, средняя плотность, структура бетона, водопоглощение, морозостойкость

A. A. Pak, R. N. Sukhorukova

ABOUT THE WATER ABSORPTION AND FROST RESISTANCE OF MULTILAYERED POLYSTYRENE GAS CONCRETE

Abstract

The results of research into the water absorption and frost resistance of composite polystyrene gas concrete are presented. The high physical-mechanical properties of the concrete are shown to be due to the layered structure, where each of the structural layers operates individually, without changing the properties of other materials.

Keywords:

polystyrene gas concrete, average density, structure of concrete, water absorption, frost resistance.

Композиционный многослойный полистиролгазобетон (ПГБ), разработанный в лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН (патенты РФ №№ 2259272, 2286249, 2472615), может быть сравним с достаточно популярным в последние годы полистиролбетоном (ПБ), потому что он состоят из двух мономатериалов – бетонной смеси на минеральном вяжущем и пенополистирола (ППС) [1, 2]. Принципиальное отличие между этими композиционными бетонами состоит в том, что в ПГБ составляющие его материалы не перемешаны друг с другом, как в ПБ, а уложены слоями с четким разграничением в соответствии с функциональным назначением каждого конструктивного слоя: бетонный слой, выполняющий в основном конструкционные (несущие) функции, и пенополистирольный слой – как теплоизоляционный материал. Широко известные слоистые сэндвич-панели и блоки изготавливаются послойной укладкой в форму сначала бетонного слоя (из легкого или ячеистого бетона), на который укладывают заранее изготовленные пенополистирольные плиты расчетной толщины, на который заливают второй бетонный слой. Все эти конструкционные слои скрепляются между собой гибкими пластмассовыми связями — стержнями [3]. Этот способ требует много ручного труда, необходима отдельная линия по изготовлению пенополистирольных плит, и главное — не обеспечивается сплошное монолитное соединение конструктивных

слоев с возникновением «мостиков холода». В разработанной технологии ПГБ исключатся все эти недостатки [4].

Исходя из того, что композиционный ПГБ состоит из отдельных конструктивных слоев, его свойства можно прогнозировать, зная свойства составляющих его материалов. Так, среднюю плотность ПГБ можно рассчитать по формуле:

$$\gamma_{ПГБ} = \gamma_{ГБ}(1-n) + \gamma_{ППС} \times n, \quad (1)$$

где $\gamma_{ПГБ}$, $\gamma_{ГБ}$, $\gamma_{ППС}$ — средние плотности полистиролгазобетона, газобетона и пенополистирола, n — доля полистирольного слоя в ПГБ.

Из формулы (1) выведем значение n:

$$n = \frac{\gamma_{ГБ} - \gamma_{ПГБ}}{\gamma_{ГБ} - \gamma_{ППС}}. \quad (2)$$

Таким же образом можно рассчитать ожидаемую величину водопоглощения $W_{пгб}$ композиционного ПГБ, зная показатели водопоглощения газобетона и пенополистирола:

$$W_{ПГБ} = W_{ГБ} \times (1-n) + W_{ППС} \times n.$$

Подставив значение n из формулы (2), выраженное через плотности материалов, получим:

$$W_{ПГБ} = W_{ГБ}\left(1 - \frac{\gamma_{ГБ} - \gamma_{ПГБ}}{\gamma_{ГБ} - \gamma_{ППС}}\right) + W_{ППС} \times \frac{\gamma_{ГБ} - \gamma_{ПГБ}}{\gamma_{ГБ} - \gamma_{ППС}} \quad (3)$$

В таблице 1 приведены результаты экспериментальных исследований водопоглощения (в сравнении с традиционным газобетоном ГБ) и сопоставлением полученных экспериментальных величин водопоглощения ПГБ с расчетной по формуле (3) и морозостойкости композиционного ПГБ. Испытания ПГБ на морозостойкость проводили по методике, изложенной в Приложении 3 ГОСТ 25485-89. Для этого были изготовлены полистиролгазобетонные образцы-кубы с ребром 70 мм: двухслойные — с одной толщиной газобетонного слоя и трехслойные — с двумя толщинами газобетонных слоев. Образцы после полного водонасыщения были разделены на контрольные (6 шт.), которые выдерживались над водой при температуре 20±2 °С в период всего срока проведения испытаний, и основные (12 шт.), которые загружались в морозильную камеру при температуре минус (18÷20)°С. Продолжительность одного цикла замораживания не менее 4 ч. Оттаивание образцов производили на сетчатых подставках над водой при комнатной температуре также не менее 4 ч. Образцы испытывались на прочность после высушивания до постоянной массы.

По результатам выполненных испытаний установлены следующие марки ПГБ по морозостойкости (табл. 2) в зависимости от его средней плотности в сопоставлении с маркой по морозостойкости ячеистого бетона по ГОСТ 25485.

Таблица 1

Водопоглощение и морозостойкость газобетона и полистиролгазобетона

Фактическая плотность ПГБ, кг/м^3	Расчетная плотность газобетонного слоя, кг/м^3	Толщина газобетонного слоя в ПГБ в образце-кубе, см		Водопоглощение, %мас			Кол-во циклов замораживания-оттаивания	Прочность контрольных образцов, МПа	Прочность основных образцов после испытания, МПа	Изменение прочности после испытания*, %
		Двухслойном	Трехслойном	ГБ	ПГБ экспериментальное	ПГБ расчетное**				
337	500	1.0	-	72.6	48.7	45.4	75	1.7	1.6	+5.9
380	600	1.5	-	53.3	31.9	31.3	75	2.8	3.1	-10.7
382	600	-	0.8+0.8	53.3	32.0	31.3	75	1.6	2.0	-25.0
461	700	1.5	-	40.4	29.4	25.4	75	2.8	2.6	+7.1
618	800	3.0	-	28.7	25.0	21.8	100	5.3	5.8	-9.4
562	700	-	1.5+1.5	40.4	27.3	31.7	100	4.2	4.6	-9.5
739	800	2.5	-	28.7	24.2	26.5	75	7.3	7.1	+2.7
682	800	-	1.2+1.2	28.7	24.5	24.3	100	5.9	5.8	+1.7
755	900	4.5	-	26.9	22.6	22.3	125	6.6	7.8	-18.2
740	900	-	3.2+1.3	26.9	23.0	22.0	125	5.2	6.2	-19.2

* - знак (-) превышение прочности основных образцов над контрольными,
(+) превышение прочности контрольных образцов над основными;

** - при расчете водопоглощения по формуле (3) приняли $\gamma_{ппс}$ = 75 кг/м^3 и $W_{ппс}$ = 1мас. %.

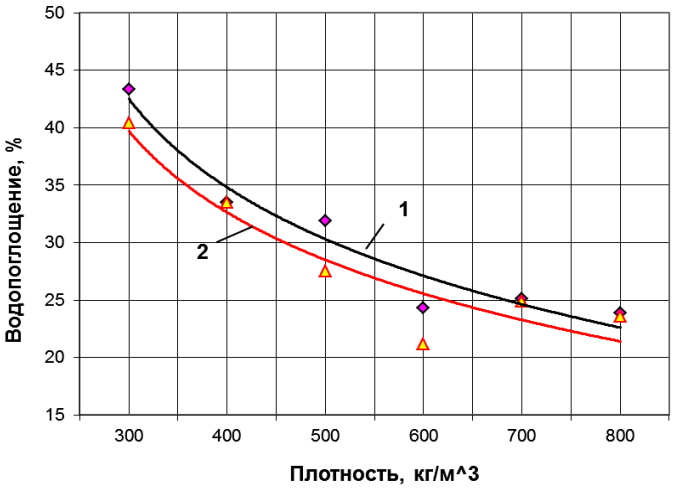
Таблица 2

Установленные марки ПГБ по морозостойкости

Марка по средней плотности	Марка по морозостойкости		
	ячеистый бетон неавтоклавного твердения по ГОСТ 25485	ПГБ	
		двухслойный	трехслойный
300	–	35-50	35-50
400	Не нормируется	35-50	35-50
500	Не нормируется	50-75	35-75
600	15-35	75-100	75-100
700	15-50	75-100	75-100
800	15-75	75-100	75-100

Высокую морозостойкость ПГБ можно объяснить тем, что замораживанию подвергается в принципе только газобетонный слой, а пенополистирол с водопоглощением менее 1 % практически не замораживается. Так как многослойные ПГБ изготавливались из газобетонной смеси с расчетной плотностью 600, 700 и 800 кг/м^3, а переменная плотность ПГБ создавалась изменением толщины бетонного слоя, то отсюда и морозостойкость соответствует толщине и плотности газобетонного слоя. Высокие марки по морозостойкости ПГБ, особенно пониженной плотности 300–400 кг/м^3, получены потому, что замораживалось мало бетона из-за тонкого слоя (в 1-2 см). ПГБ больших плотностей, где больше бетона, имеют относительно (не в абсолютных величинах) меньшую морозостойкость, но все равно больше, чем у обычного ячеистого бетона.

На рисунке представлены расчетные и экспериментальные показатели водопоглощения ПГБ в зависимости от его средней плотности.



Показатели водопоглощения ПГБ в зависимости
от его средней плотности: 1 — экспериментальные, 2 — расчетные

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования композиционного ПГБ показывают, что его высокие физико-механические свойства определяются слоистостью строения, когда каждый материал выполняет свою задачу, не изменяя свойства другого материала.

Литература

1. Ибрагимов А. М., Титунин А. А., Гнедина Л. Ю., Лабутин А. Н. Полистиролбетон в промышленном и гражданском строительстве // Строительные материалы. 2016. № 10. С. 21–23.

2. Бегляров А. Э. Новые энергоэффективные монолитно-слоистые материалы с переходным слоем // Сборник докладов конференции в рамках выставки «Научно-техническое творчество молодежи». М., 2010. С. 93–94.

3. Казаков С. А., Кулик И. И. Полистиролбетон как эффективный материал для тепловой изоляции ограждающих конструкций (Учебное пособие). Минск: Респ. Межотраслевой институт повышения квалификации работников и специалистов отраслей народного хозяйства, 1991. 38 с.

4. Пак А. А., Сухорукова Р. Н. Полистиролгазобетон: технология и свойства композиционных изделий. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. 101 с.

Сведения об авторах

Пак Аврелий Александрович,
к.т.н., и.о. в.н.с., зав. лабораторией бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: pak@chemy.kolasc.net.ru

Сухорукова Раиса Николаевна,
научный сотрудник лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: suhorukova@chemy.kolasc.net.ru

УДК 550.84

А. В. Светлов, Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Аннотация

Рассмотрены такие направления интенсификации кучного выщелачивания бедных медно-никелевых руд как измельчение и последующая сернокислотная агломерация и использование электрохимически обработанных растворов. Показано, что сернокислотная агломерация измельченных руд приводит к существенному улучшению показателей выщелачивания. Необходима оптимизация процесса агломерации. Выщелачивание в растворе гипохлорита натрия продемонстрировали положительные результаты.

Ключевые слова:

бедные медно-никелевые руды, кучное выщелачивание, сернокислотная агломерация, электрохимическая водоподготовка

A. V. Svetlov, D. V. Makarov, V. A. Masloboev

INTENSIFYING THE LEACHING OF NONFERROUS METALS FROM SUBSTANDARD COPPER-NICKEL ORES

Abstract

Two ways of intensifying the heap leaching of lean copper-nickel ores: grinding followed by sulfuric acid agglomeration and utilization of electrochemically treated solutions are considered. The leaching characteristics were found to improve essentially by sulfuric acid treatment of the ground ore. The agglomeration process requires updating. Satisfactory results were obtained when leaching in a sodium hypochlorite solution.

Keywords:

lean copper-nickel ores, heap leaching, sulfuric acid agglomeration, electrochemical water treatment

Введение

Многолетняя деятельность горно-металлургического комплекса вызвала деградацию окружающей среды в зонах действия предприятий, истощение природных ресурсов, обусловила неблагоприятную экологическую обстановку на территориях прилегающих городов и поселков. Наиболее серьезным источником экологической опасности для региона являются тяжелые металлы, поступающие в окружающую среду в результате аэротехногенного загрязнения, сбросов сточных вод, дренажа с отвалов вскрышных пород, хвостов обогащения и шлаков.

Для переработки бедных руд цветных металлов и техногенного сырья перспективны методы подземного, кучного и чанового выщелачивания [1 и др.]. Зарубежная гидрометаллургическая практика свидетельствует о перспективности применения выщелачивания, прежде всего, золота, меди и урана из бедных руд и отходов горного и обогатительного производств [1, 2 и др.].

В последнее десятилетие начаты опытно-промышленные работы по кучному выщелачиванию бедных медно-никелевых сульфидных руд (объекты Радио Хилл, Западная Австралия; Талвиваара, Соткамо, Финляндия; Хами, Синьцзян, КНР) [2, 3 и др.].

Проведенные нами лабораторные исследования перколяционного выщелачивания цветных металлов, выполненные на сульфидсодержащих вскрышных породах отвала Аллареченского месторождения, хвостах обогащения медно-никелевых руд и отвальных гранулированных шлаках показали перспективы данного метода [4, 5].

Объекты и методы исследований

Объектами исследований были некондиционные руды медно-никелевых месторождений Мончеплутона.

Благодаря глубокому и всестороннему изучению Мончегорский район является одним из наиболее изученных в пределах Мурманской области, а расположенный на его территории Мончеплутон стал классическим примером расслоенных интрузий базит-ультрабазитового состава с разнообразными типами оруденения [6].

Выполненные ранее минералого-технологические исследования забалансовых медно-никелевых руд Мончеплутона (Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ), Нюд-II, Нюд Терасса, Морошкове озеро) показали принципиальную возможность их переработки гидрометаллургическими методами. Минеральный состав исследованных руд преимущественно пирротиновый с примесями пентландита, халькопирита, магнетита и др. [4, 5].

Так, по данным минералогических исследований руды месторождения Морошкове озеро, магнетит образует гипидиоморфные зёрна серого цвета с коричневым оттенком (рис. 1 *а*). Халькопирит — минерал ярко-жёлтой окраски, образует зёрна неправильной формы в интерстициях магнетита (рис. 1 *б*). В крупных зёрнах халькопирита часто наблюдаются включения пирротина (рис. 1 *в*). Образует срастания с пентландитом (рис. 1 *г*).

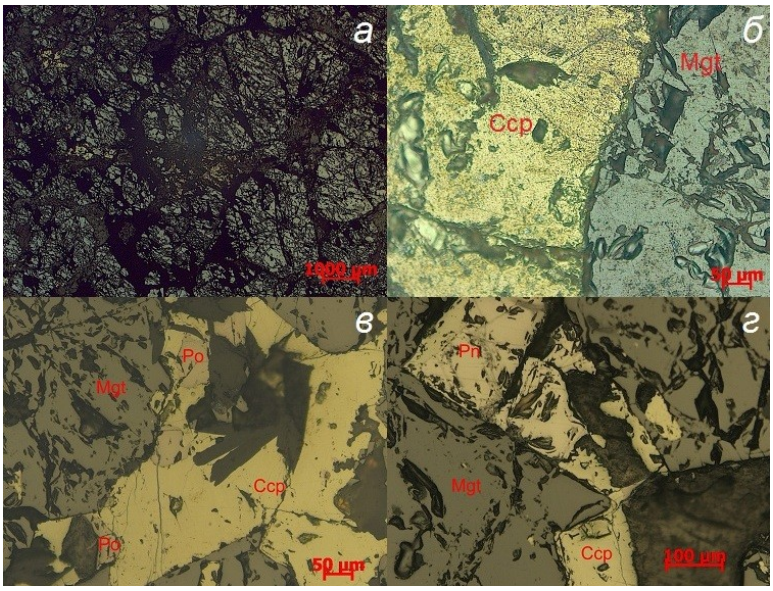


Рис. 1. Мелкосреднезернистая руда месторождения Морошковое озеро (*а*); включения халькопирита в магнетите (*б*); вростки пирротина в халькопирите (*в*); сложный сросток магнетита, халькопирита и пентландита. По пентландиту развивается виоларит (*г*)

Для исследований использовали образцы бедных медно-никелевых руд трех месторождений: Морошковое озеро, Нюд Терраса, НКТ. Содержания никеля и меди в образцах приведены в таблице 1.

Нами рассмотрены два направления интенсификации кучного выщелачивания бедных медно-никелевых руд:

- измельчение и последующая сернокислотная агломерация;
- использование электрохимической технологии водоподготовки.

Агломерацию вели с раствором H_2SO_4 концентрацией 10 %. Использовали соотношение Т:Ж равное 3:1. Измельчение руд вели до классов — 1, -0.5, -0.25, -0.1 и -0.05 мм. Полученные окатыши загружали в колонки диаметром 40 мм, масса загрузки составляла 150 г. В течение суток вели водное выщелачивание, дистиллированную воду подавали в количестве 300 мл (два

этапа по 150 мл). Затем через 3 суток начинали сернокислотное выщелачивание 2 %-м раствором кислоты, которую подавали в количестве 25 мл раз в 3 суток. Общая продолжительность опытов составляла 32 суток.

Таблица 1

Содержания никеля и меди в рудах

Содержание, %					
Никель			Медь		
Морошковое озеро	НКТ	Нюд Терраса	Морошковое озеро	НКТ	Нюд Терраса
0.547	0.567	0.465	0.036	0.363	0.044

Растворы на выходе из колонок анализировали на никель и медь методами вольтамперометрии («Экотест ВА») и спектрофотометрии («СФ-2000»). Твердую фазу исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 (излучение Cu Kα).

Совместно с сотрудниками ФГБУН ИПКОН РАН изучены возможности электрохимической водоподготовки при выщелачивании бедной медно-никелевой руды месторождения Нюд Терраса, содержащей 0.31 % никеля, 0.21 % меди, 0.034 % кобальта и 14 % железа электрохимически обработанными растворами. Схема исследований представлена на рисунке 2. Руду крупностью -0.1 мм выщелачивали при соотношении Т:Ж = 1:10, в качестве растворителей использовали растворы гипохлорита и анолит (табл. 2, 3). Время выщелачивания руды составляло 5 суток. Контроль физико-химических параметров водных систем (pH и Eh) производили 1 раз в сутки. По истечению выщелачивания в продуктивном растворе и руде определяли содержание Cu, Ni и Co.

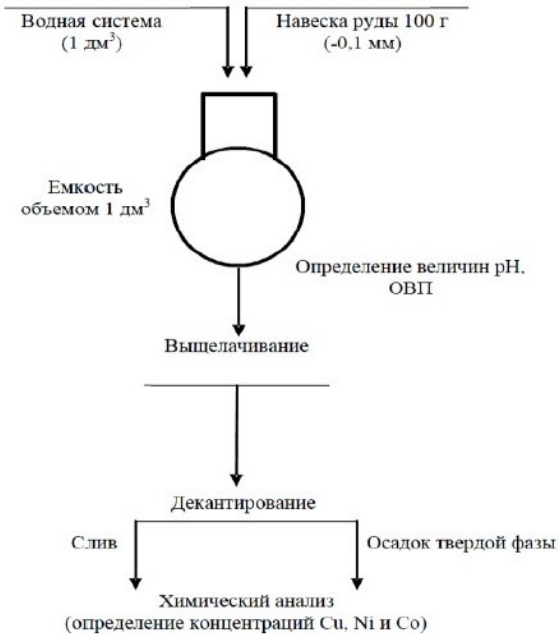


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторных исследований процесса выщелачивания

Условия опытов были выбраны следующие:

Опыт 1 – раствор гипохлорита (однократная обработка). Режимы электрохимической обработки: концентрация NaCl — 20 г/дм^3, время обработки 10 минут, I_s = 200 А/м^2, I = 8.4 А, U = 4.6 В, pH – 10.05, Eh = 780 мВ. Бездиафрагменный электролизер, тип электродов ОРТА-И (рис. 3 *а*).

Опыт 2 — раствор гипохлорита (обработка 1 раз в сутки). Режимы электрохимической обработки те же, что в опыте 1.

Опыт 3 — анолит (однократная обработка). Режимы электрохимической обработки: концентрация NaCl –20 г/дм^3, время обработки 2 минуты, I_s = 200 А/м^2, I = 1.8 А, U = 4.8 В, pH — 3.9, Eh = 770 мВ. Диафрагменный электролизер (рис. 3 *б*).

Таблица 2

Физико-химические параметры используемых растворителей

№ опыта	Растворитель	pH	Eh, мВ	ClO^-, г/дм^3
1	Гипохлорит натрия	10.05	780	1–1.5
2	Гипохлорит натрия	10.05	780	1–1.5
3	Анолит	3.9	770	0.15–0.2

Таблица 3

Параметры электрохимической обработки

№ опыта	Тип электролизера	Тип электродов	Кол-во обработок	Время, мин	I_s, А/м^2
1	Бездиафрагменный	ОРТА-И1	1	10	200
2	Бездиафрагменный	ОРТА-И1	1 раз в сутки	10	200
3	Диафрагменный	ОРТА-И1	1	2	200

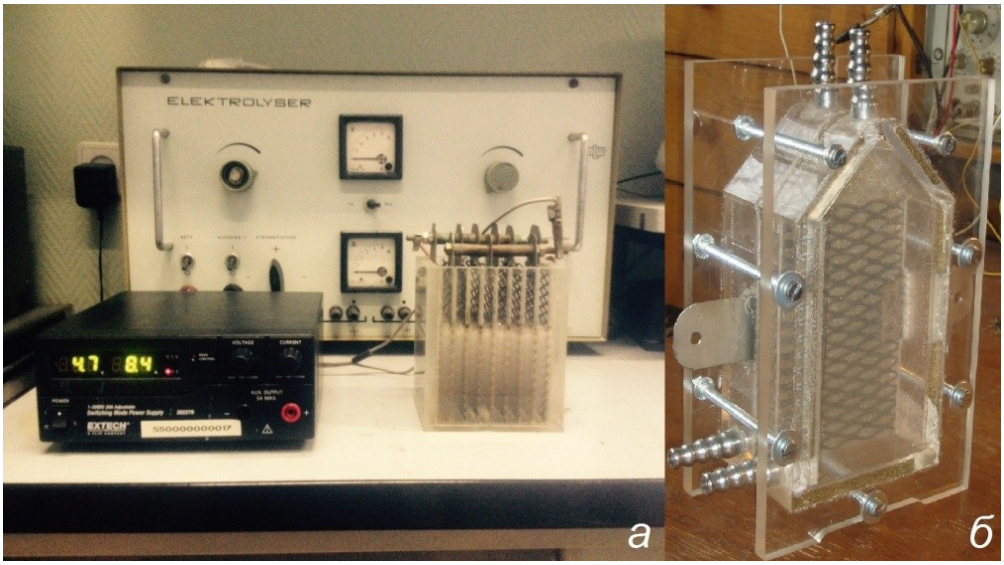


Рис. 3. Внешний вид лабораторной установки с бездиафрагменным электролизером (*а*), диафрагменный электролизер (*б*)

Результаты и их обсуждение

Измельчение и сернокислотная агломерация бедных медно-никелевых руд

Предварительные эксперименты показали, что окатыши, полученные из руды крупностью -1, -0.5 и -0.25 мм при водном выщелачивании значительно теряли прочность и частично разрушались. Окатыши из фракций -0.1 и -0.05 мм показали устойчивость в процессе водного и последующего кислотного выщелачивания.

В качестве примера на рис. 4 приведены концентрации металлов в продуктивных растворах выщелачивания руды месторождения НКТ. Как видно, концентрации как никеля, так и меди достаточно высокие (за исключением второго этапа водного выщелачивания). Вместе с тем, концентрация никеля после максимума на седьмые сутки, несколько снижается, находясь, в то же время, в области приемлемых для промышленной практики значений.

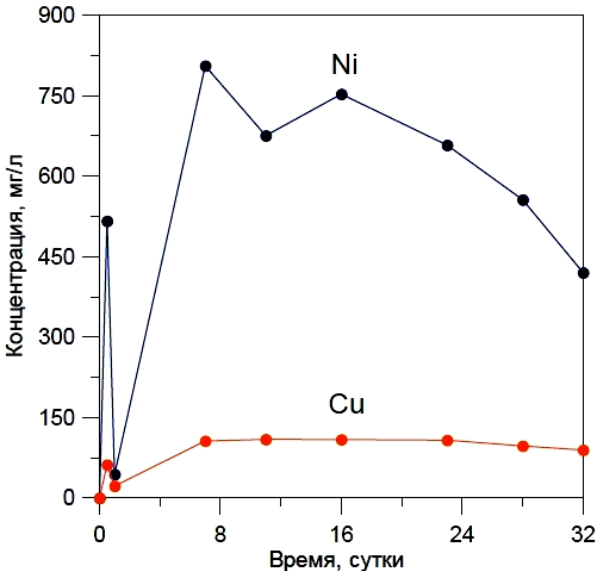


Рис. 4. Концентрации металлов в продуктивных растворах выщелачивания руды месторождения НКТ

Наиболее интенсивно никель выщелачивается из руды месторождения Морошковое озеро. За 32 суток извлечение составило более 60 %, при этом почти 20 % никеля перешло в раствор на стадии водного выщелачивания в течение 1 суток (рис. 5 *а*).

Существенно хуже никель выщелачивался из руды месторождения Нюд Терраса. Извлечение Ni за тот же период составило всего около 10 %. Очевидно, это связано с тем, что для данной руды преобладает пылевидная вкрапленность сульфидов. Поэтому после растворения более крупных минералов на стадии водного выщелачивания последующий прирост извлечения никеля до окончания эксперимента составил менее 2 % (рис. 5 *а*).

Как и ожидалось, медь выщелачивается значительно медленнее никеля, что связано с ее нахождением в составе «упорного» халькопирита [1]. Наилучшие показатели по извлечению меди достигнуты в экспериментах

с рудой месторождения НКТ — около 8 % (рис. 5 *б*). Самые низкие извлечения Cu, как и в случае никеля, у руды месторождения Нюд Терраса — 1.95 %.

Интенсивности выщелачивания цветных металлов в сутки составили, %:

- руда месторождения Морошковое озеро: никель 1.87, медь 0.13;
- руда месторождения НКТ: никель 0.97, медь 0.24;
- руда месторождения Нюд Терраса: никель 0.32, медь 0.06.
-

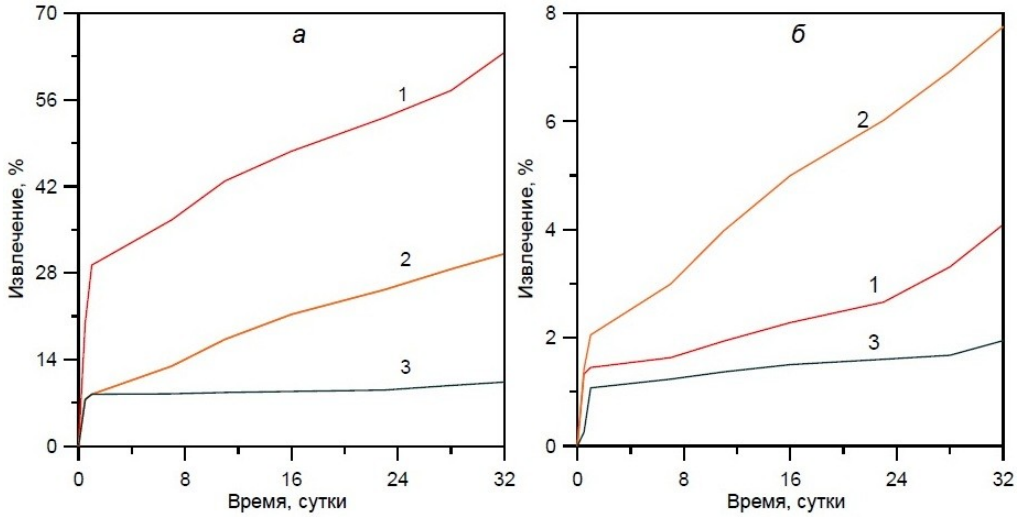


Рис. 5. Извлечение никеля (*а*) и меди (*б*) в раствор при выщелачивании руд месторождений Морошковое озеро (1), НКТ (2) и Нюд Терраса (3)

Таким образом, сернокислотная агломерация измельченных руд приводит к существенному улучшению показателей выщелачивания. Так, при выщелачивании руды месторождения Морошковое озеро измельченной до крупности -3+2 мм интенсивности извлечения в раствор составили для никеля 0.48, для меди 0.08 % в сутки, что ниже показателей для руды в окатышах в 3.9 и 1.6 раз соответственно.

Использование электрохимической технологии водоподготовки для выщелачивания бедных медно-никелевых руд

В исследованиях [7] был раскрыт механизм интенсификации процесса кучного выщелачивания медно-цинковых руд при использовании электрохимически обработанных подотвальных вод, заключающийся в образовании легкорастворимых соединений меди и цинка на поверхности сульфидов под воздействием активных форм хлорсодержащих ионов, а также увеличении влагоемкости руды. На данной основе предложен эффективный способ комплексной переработки некондиционных медно-цинковых руд и минерализованных вод, обеспечивающий повышение скорости выщелачивания, сквозного извлечения цветных металлов и утилизацию техногенных вод, что имеет важное промышленное значение и способствует улучшению экологической обстановки [7].

Данный прием использован нами при изучении возможности интенсификации выщелачивания медно-никелевых руд.

На рисунке 6 показаны изменения pH с течением времени. Как видно, в опытах 1 и 2 значение водородного показателя раствора несколько снижается, переходя в нейтральную область. Для опыта 3 характерен рост величины pH с течением времени.

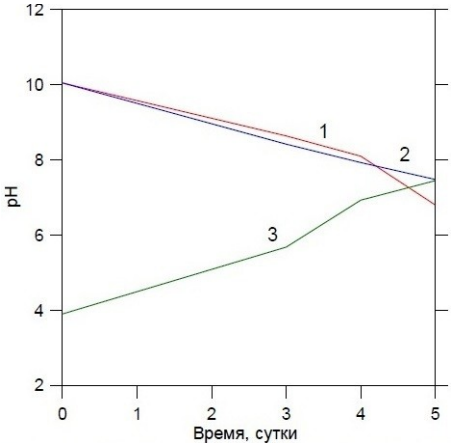


Рис. 6. Изменение pH в опытах 1-3 с электрохимически обработанными растворами

Исходные значения окислительно-восстановительного потенциала в опытах 1 и 2 составляли 850 и 860 мВ, в опыте 3 — 980 мВ.

В таблице 4 представлены извлечения цветных металлов и железа в раствор по истечении 5 суток экспериментов. Как видно, для всех экспериментов лучшими показателями закономерно характеризуются никель и кобальт. В опыте 2 достигнуты следующие извлечения, %: никель 9.32, кобальт 7.36, медь 1.69.

Таким образом, предварительные эксперименты с раствором гипохлорита натрия продемонстрировали неплохие результаты. Исследования целесообразно продолжить.

Таблица 4

Извлечения цветных металлов и железа в раствор

№ опыта	Извлечение, %			
	Никель	Медь	Кобальт	Железо
1	6.24	1.24	6.99	0.04
2	9.32	1.69	7.36	0.06
3	2.60	0.94	5.88	0.01

Выводы

Полученные предварительные результаты показывают возможности и перспективы переработки бедных медно-никелевых руд и техногенных отходов методом кучного выщелачивания.

Показано, что сернокислотная агломерация измельченных руд приводит к существенному улучшению показателей выщелачивания. Так, при выщелачивании руды месторождения Морошковое озеро за 32 суток извлечение никеля превысило 60 %, при этом почти 20 % никеля перешло в раствор на стадии водного выщелачивания в течение 1 суток. Необходима оптимизация процесса агломерации, с тем чтобы повысить крупность руды. При увеличении

концентрации кислоты применяемой в процессе окомкования возможно последующее водное выщелачивание с оборотом растворов.

Изучено выщелачивание бедной медно-никелевой руды месторождения Нюд Терраса электрохимически обработанными растворами. Проведенные эксперименты с раствором гипохлорита натрия продемонстрировали приемлемые результаты (извлечение в раствор за 5 суток для никеля составило более 9, кобальта более 7 %).

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН № I.4П. Авторы признательны к.т.н. В. Г. Миненко и к.т.н. А. Л. Самусеву за полезные консультации.

Литература

1. Халезов Б. Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд: (отечественный опыт). Екатеринбург: УрО РАН, 2013. 346 с.
2. Watling H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. N 1-2. P. 81–100.
3. Лодейщиков В. В. Переработка никелесодержащих руд методом кучного бактериального выщелачивания. Опыт финской фирмы Talvivaara // Золотодобыча. 2009. N 132. С. 12–14.
4. Светлов А. В., Кравченко Е. А., Селиванова Е. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Маслобоев В. А. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области // Экология промышленного производства. 2015. N 3. С. 65–70.
5. Светлов А. В., Кравченко Е. А., Селиванова Е. А., Макаров Д. В. Моделирование кучного выщелачивания некондиционных медно-никелевых руд и техногенного сырья // Минералогия техногенеза–2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 80–94.
6. Припачкин П. В., Нерадовский Ю. Н., Федотов Ж. А., Нерович Л. И. Cu-Ni-ЭПГ и Cr месторождения Мончегорского района, Кольский п-ов, Россия. Путеводитель геологической экскурсии. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, 2013. 44 с.
7. Чантурия В. А., Миненко В. Г., Копорулина Е. В., Самусев А. Л., Чантурия Е. Л. Обоснование эффективности использования электрохимической технологии водоподготовки в процессах кучного выщелачивания руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 5. С. 115–124.

Сведения об авторах

Светлов Антон Викторович,
м.н.с. лаборатории экологии промышленного производства ИППЭС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 14а
Эл. почта: svetlov@inep.ksc.ru

Макаров Дмитрий Викторович,
д.т.н., зав. лабораторией экологии промышленного производства ИППЭС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 14а
Эл. почта: makarov@inep.ksc.ru

Маслобоев Владимир Алексеевич,
д.т.н., зам. Председателя Кольского научного центра РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 14
Эл. почта: masloboev@admksc.apatity.ru

УДК 504.5:627.157:546.65(470.22)

З. И.[1] Слуковский, В. В. Лащук[2], Е. В. Мартынов [3]

ПРИМЕНЕНИЕ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ПРИ ОЦЕНКЕ ПАРАМЕТРОВ ГЕОХИМИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ УРБАНИЗИРОВАННОЙ СРЕДЫ

Аннотация

В пределах города Петрозаводска опробованы отложения рек Лососинка и Неглинка. Отобрано 92 пробы, для которых определены содержания 40 химических элементов и pH поровых растворов. При помощи факторного анализа методом главных компонент установлены основные геохимические ассоциации химических элементов, которые определяют гидрогеохимический фон и загрязненность речных осадков токсичными элементами.

Ключевые слова:

геоэкология, гидрогеохимия, ассоциации химических элементов, редкие элементы, тяжелые металлы, речные отложения, город Петрозаводск, республика Карелия

Z. I. Slukovsky, V. V. Lashchuk, E. V. Martynov

ASSESSING OF MICROELEMENTS GEOCHEMICAL ASSOCIATIONS PARAMETERS IN CONTAMINATED BOTTOM SEDIMENTS OF RIVER ECOSYSTEMS IN AN URBANIZED ENVIRONMENT BY FACTOR ANALYSIS

Abstract

Sediments of the Lososinka and Neglinka rivers, running across the city of Petrozavodsk, have been examined. The contents of 40 chemical elements and pH of pore solutions were determined on 92 samples. Using the factor analysis and the method of principal components, there were established the principal geochemical associations of the chemical elements responsible for the hydrogeochemical background and the level of the river silt contamination with toxic elements.

Keywords:

geoecology, hydrochemistry, associations of chemical elements, rare elements, heavy metals, river silt, the city of Petrozavodsk, the Republic of Karelia

Введение

Изучение последствий трансформации геологической среды на техногенно нарушенных территориях – важный элемент в комплексных экологических исследованиях и природоохранных мероприятиях настоящего времени. Нарушенное состояние верхней части земной коры ведет к изменениям и в других средах, сказываясь, главным образом, на сообществах живых организмов, населяющих воздушное, твердое и водное пространства биосферы. В районах крупных городов, являющихся частными проявлениями техногенно нарушенных территорий, подобные работы необходимы в силу постоянного и тесного контакта измененной среды с человеком.

Водные объекты, расположенные на антропогенно нарушенных территориях, в том числе в урбанизированных районах, являются уязвимыми «мишенями» для различных загрязняющих веществ, поступающих с водосборной площади. При этом значительная часть поллютантов аккумулируется в донных отложениях (ДО), служащих для них своеобразным геохимическим

барьером на пути миграции от источника выбросов в водную среду. Выделяется особый тип речных осадков – техногенный ил, который характеризуется повышенным содержанием концентраций особо опасных химических элементов, таких как Cd, As, Pb, Hg, Ni, Cr и другие тяжелые металлы (ТМ) [1].

Петрозаводск (главный город Республики Карелии) — крупный административный, промышленный, научный и культурный центр на северо-западе России. Население города составляет около 270 тыс. человек. Петрозаводск расположен на берегу Онежского озера, и вытянут вдоль Петрозаводской губы с юго-востока на северо-запад на 25 км (рис. 1) [2]. Основу промышленности г. Петрозаводска составляют электроэнергетика (62 % от общего объема производства), машиностроение и металлообработка (18 %), пищевая (13 %) и деревообрабатывающая промышленность (3 %). Кроме того, г. Петрозаводск – важный транспортный узел, через который проходят поезда в направлении Санкт-Петербурга, Мурманска, Сортавала и Костомукши, а рядом с городом проходит федеральная автомобильная трасса «Санкт-Петербург–Мурманск». На территории Петрозаводска находятся несколько малых рек и озер, имеющих неофициальный статус объектов рекреационного назначения. При этом рядом специалистов отмечается значительная роль городской среды на ухудшение состояния петрозаводских водоемов и водотоков, вызванная воздействием промышленности, транспорта и других антропогенных источников [3, 4, 5, 6].

Цель данной работы – провести детальный анализ параметров геохимических ассоциаций микроэлементов в донных отложений малых рек Лососинки и Неглинки (г. Петрозаводск, Республика Карелия), применив широкий спектр методов статистической обработки данных, в том числе факторный анализ методом главных компонент.

Рис. 1. Карта-схема района исследования

Объекты и методы исследования

Поставленная цель и сопутствующие ей задачи решались при изучении ДО двух малых рек Лососинки и Неглинки, протекающих в своем нижнем течении по центральной части города Петрозаводска (Республика Карелия). Обе реки – это типичные малые водотоки карельского региона, расположенного в пределах древнего кристаллического фундамента (Фенноскандинавского щита) (рис. 1). По величине уклона (Неглинка — 7.6‰, Лососинка — 5.0‰) данные реки близки к рекам предгорного типа, что характерно почти для всех порожистых крупных и мелких водотоков Республики Карелии.

Для исследований были проанализированы образцы проб ДО рек Лососинки и Неглинки, отобранные в ходе летних полевых работ в 2011 году. Пробы ДО отбирали дночерпателем Экмана-Берджа по общепринятым методическим рекомендациям [7, 8]. Исследовался верхний (до 10 см) слой речных отложений, представляющий из себя смесь коренных четвертичных образований и современного наносного материала. В минеральном составе ДО рек г. Петрозаводска преобладают кварц, альбит, микроклин, актинолит, мусковит, диопсид, авгит, хлорит, тремолит и ричтерит по результатам гранулометрического анализа установлено преобладание песчаных фракций речных отложений [6].

После отбора пробы ДО высушивались до воздушно-сухого состояния. Просеивание проб ДО производилось с использованием стандартного сита с размером ячеек 0.1 мм. Содержание микроэлементов в пробах ДО рек Лососинки и Неглинки определяли масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS (ThermoScientific) на базе аналитического центра Института геологии КарНЦ РАН (г. Петрозавосдк). Разложение образцов проводили путем кислотного вскрытия в открытой системе. Для анализа использовали навески образцов массой 0.1 г. Вместе с анализируемыми образцами проводили разложение контрольных образцов (холостых проб) и одного стандартного образца. Для проверки корректности анализа образца использовали стандартный образец химического состава донного ила озера Байкал БИЛ-1 (ГСО 7126-94) [9, 10].

Определение актуальной кислотности (pH) ДО рек г. Петрозаводска было определено в суспензии, для приготовления которой бралась навеска пробы (2 г) и дистиллированная вода (50 мл). Измерение проводилось при помощи иономера И-160 М по стандартной методике [11] в лаборатории Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты.

Статистическая обработка полученных данных была проведена при помощи пакета прикладных программ «Тиетта» [12]. Методической основой для создания алгоритмов программ послужили справочные пособия [13, 14]. Опыт применения факторного анализа методом главных компонент (ФА МГК) показал, что в сочетании с другими математическими методами анализа он эффективен для изучения различных технологических и геохимических процессов [15, 16]. В настоящей работе матрица ФА МГК получена путем варимаксного вращения системы параметров (элементов) с целью получения минимального числа наиболее интерпретируемых факторов. Особое внимание уделено токсичным элементам, ПДК и ОДК, которые в почвах регламентируются Гигиеническими нормами ГН 2.1.7.2041-06 и ГН 2.1.7.2511-09 [17, 18].

Средние значения показателей содержания тяжелых металлов (ТМ), редких элементов (РЭ) и водородный показатель pH пойменных и русловых отложений рек Лососинки и Неглинки, нормативные значения ПДК и ОДК содержаний токсичных элементов в почвах представлены в таблице 1.

Таблица 1

Средние содержания химических элементов и pH почвенных растворов в речных отложениях Лососинки и Неглинки (Петрозаводск)

Химические элементы и pH почвенных растворов в отложениях речек Лососинка и Неглинка. (n=92),																				
Показатели	Ti	**Mn**[1]	**P**	Ba	Sr	Zr	**Zn**	**V**	**Cu**	**Cr**	Rb	Ce	**Pb**	**Ni**	Nd	La	Y	**Co**	Ga	Li
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Хср, мг/кг. pH, ед.	5258	2026	1246	595	328	290	140	125	57.7	54.5	51.4	37.7	28.9	27.4	19.4	18.6	16.9	16.9	16.0	15.6
Доверительный интервал	4824-5909	1755-2297	1285-1485	575-615	315-340	234-344	127-153	118-132	51.2-64.2	52.5-56.5	49.5-53.3	34.3-41.1	25.8-32.0	26.0-28.8	18.0-20.8	17.1-20.1	15.8-18.0	15.9-17.9	15.5-16.5	14.6-16.6
Коэф. вариации	0.46	**0.66**[2]	**0.54**	*0.17*	*0.18*	**0.91**	0.45	0.29	**0.55**	*0.18*	*0.18*	0.44	**0.53**	0.26	0.36	0.41	0.32	0.29	*0.16*	0.33
ПДК, ОДК, мг/кг		1500	200				23	150	3-33	6.0			6-32	4.0				5.0		

Продолжение таблицы 1

Показатели	Sc	Hf	Th	Sm	Pr	Gd	Sn	Dy	W	Yb	Er	U	Eu	Cs	**Sb**	Mo	Tb	Ho	Lu	Tm	pH
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Хср, мг/кг. pH, ед.	11.7	6.51	4.68	4.31	4.22	3.60	3.32	3.08	2.86	1.92	1.78	1.29	1.15	1.12	1.05	0.93	0.57	0.62	0.26	0.25	6.71
Доверительный интервал	10.8-12.6	5.39-7.63	4.12-5.24	4.03-4.59	3.82-4.62	3.37-3.83	2.75-3.89	2.88-3.28	2.26-3.46	1.70-2.14	1.66-1.90	1.17-1.41	0.50-1.90	1.08-1.16	0.90-1.20	0.80-1.04	0.53-0.61	0.58-0.66	0.24-0.28	0.23-0.27	6.62-6.80
Коэф. вариации	0.36	**0.84**	**0.58**	**0.**32	0.46	0.32	**0.84**	0.32	**1.02**	**0.58**	0.32	0.47	0.31	*0.18*	**0.69**	**0.66**	0.31	0.30	**0.50**	0.38	*0.06*
ПДК, ОДК, мг/кг															4.5						

Продолжение таблицы 1

Химические элементы и pH почвенных растворов в отложениях речки Лососинка (n=52)																				
Показатели	Ti	**Mn**	**P**	Ba	Sr	Zr	**Zn**	**V**	**Cu**	**Cr**	Rb	Ce	**Pb**	**Ni**	Nd	La	Y	**Co**	Ga	Li
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Хср, мг/кг. - pH, ед.	4062	2565	1373	564	300	250	127	103	42.4	50.3	50.3	36.0	24.6	25.0	18.9	18.5	15.9	15.6	14.2	16.2
Доверительный интервал	3505-4618	2162-2968	1219-1527	535-593	285-315	179-321	109-145	96-109	35.4-49.4	47.5-53.1	47.2-53.4	30.3-41.7	21.0-28.2	22.8-27.0	16.5-21.3	18.9-21.1	14.1-17.7	14.2-17.0	13.8-14.6	14.5-17.9
Коэф. вариации	**0.50**	**0.58**	0.41	*0.19*	*0.18*	**1.05**	**0.53**	*0.23*	**0.60**	*0.20*	*0.23*	**0.58**	**0.53**	0.29	0.48	**0.52**	0.42	0.32	*0.11*	0.38
ПДК, ОДК, мг/кг		1500	200				23	150	(3-33)	6.0			(6-32)	4.0				5.0		

Продолжение таблицы 1

Показатели	Sc	Hf	Th	Sm	Pr	Gd	Sn	Dy	W	Yb	Er	U	Eu	Cs	**Sb**	Mo	Tb	Ho	Lu	Tm	pH
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Хср, мг/кг. pH, ед.	9.51	6.01	4.50	4.16	4.88	3.31	1.88	3.04	1.56	2.06	1.72	1.23	1.03	1.08	0.84	0.72	0.55	0.59	0.23	0.24	6.61
Доверительный интервал	8.35-10.67	4.38-7.64	3.66-5.34	3.68-4.64	4.24-5.52	2.94-3.68	1.62-2.14	2.71-3.37	1.18-1.94	1.66-2.46	1.52-1.92	1.02-1.44	0.93-1.13	1.03-1.13	0.65-1.03	0.61-0.83	0.49-0.61	0.53-0.65	0.19-0.27	0.21-0.27	6.51-6.71
Коэф.вариации	0.45	**1.00**	**0.68**	0.42	0.48	0.42	**0.50**	0.41	**0.89**	**0.71**	0.42	**0.62**	0.35	*0.18*	**0.82**	**0.56**	0.40	0.40	**0.57**	0.48	*0.06*
ПДК, ОДК, мг/кг															4.5						

Продолжение таблицы 1

Химические элементы и pH почвенных растворов в пойменных отложениях речки Лососинка (n=36)																				
Показатели	Ti	**Mn**	**P**	Ba	Sr	Zr	**Zn**	**V**	**Cu**	**Cr**	Rb	Ce	**Pb**	**Ni**	Nd	La	Y	**Co**	Ga	Li
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Хср, мг/кг. pH, ед.	4592	3063	1633	596	294	245	150	112	50.0	53.7	54.9	38.7	28.2	28.1	20.6	20.4	17.4	17.8	14.3	18.7
Доверитель-ный интервал	3846-5338	2544-3582	1449-1817	549-643	271-317	146-344	127-173	103-121	41.5-58.5	49.4-58.0	51.0-58.8	30.4-47.0	23.6-32.8	25.6-30.6	17.1-24.1	16.6-24.2	14.8-20.0	16.1-19.5	13.4-15.2	16.8-20.6
Коэф. вариации	**0.50**	**0.52**	0.34	*0.24*	*0.24*	**1.24**	0.47	0.25	**0.52**	*0.24*	*0.22*	**0.65**	**0.50**	0.28	**0.53**	**0.57**	0.45	0.29	*0.20*	0.32
ПДК, ОДК, мг/кг		1500	200				23	150	(3-33)	6.0			(6-32)	4.0				5.0		

Продолжение таблицы 1

Химические элементы и pH почвенных растворов в пойменных отложениях речки Лососинка (n=36)																					
Показатели	**Sc**	Hf	Th	Sm	Pr	Gd	Sn	Dy	W	Yb	Er	U	Eu	Cs	**Sb**	Mo	Tb	Ho	Lu	Tm	pH
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Хср, мг/кг. pH, ед.	**11.7**	6.19	4.92	4.55	5.38	3.39	2.04	3.28	2.02	2.31	1.85	1.32	1.14	1.17	1.01	0.92	0.58	0.64	0.24	0.25	6.68
Доверительн ый интервал	**10.9-12.5**	3.91-8.47	3.79-6.15	3.87-5.23	4.46-6.30	2.83-3.95	1.69-2.39	2.79-3.77	1.55-2.49	1.76-2.86	1.56-2.14	1.02-1.62	1.05-1.23	1.04-1.30	0.78-1. 24	**0.81-1.03**	0.49-0.67	0.55-0.73	0.19-0.29	0.20-0.30	6.30-7.06
Коэф. вариации	*0.22*	**1.13**	**0.73**	**0.46**	**0.52**	**0.51**	**0.53**	0.45	**0.71**	**0.73**	0.47	**0.70**	*0.23*	0.33	**0.69**	0.35	0.47	0.44	**0.65**	**0.57**	*0.18*
ПДК, ОДК, мг/кг															4.5						

Продолжение таблицы 1

Химические элементы и pH почвенных растворов в русловых отложениях речки Лососинка (n=17)																				
Показатели	Ti	**Mn**	**P**	Ba	Sr	Zr	**Zn**	**V**	**Cu**	**Cr**	Rb	Ce	**Pb**	**Ni**	Nd	La	Y	**Co**	Ga	Li
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Хср, мг/кг. pH, ед.	2971	1538	840	496	313	262	78.0	84.0	26.7	43.4	40.9	30.4	17.3	18.5	15.4	14.6	12.7	10.9	13.8	11.0
Доверитель-ный интервал	2422-3520	1248-1828	736-944	456-536	287-339	195-329	62.0-94.0	75.0-93.0	17.7-35.7	39.7-47.1	35.2-46.6	28.5-32.3	12.9-21.7	16.2-20.8	14.2-16.6	13.4-15.8	11.2-14.2	9.8-12.0	13.0-14.6	8.9-13.1
Коэф. вариации	0.39	0.40	0.26	*0.17*	*0.18*	**0.53**	0.43	*0.23*	**0.71**	*0.18*	0.29	*0.13*	**0.53**	0.26	*0.17*	*0.18*	0.26	*0.22*	*0.13*	0.41
ПДК, ОДК, мг/кг		1500	200				23	150	(3-33)	6.0			(6-32)	4.0				5.0		

Продолжение таблицы 1

Показатели	Sc	Hf	Th	Sm	Pr	Gd	Sn	Dy	W	Yb	Er	U	Eu	Cs	**Sb**	Mo	Tb	Ho	Lu	Tm	pH
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Хср, мг/кг. pH, ед.	5.01	5.63	3.52	3.36	3.85	3.14	1.55	2.55	0.61	1.54	1.47	1.04	0.75	0.96	0.49	0.31	0.48	0.51	0.20	0.22	6.48
Доверитель-ный интервал	2.9-7.1	4.19-7.07	2.92-4.12	2.98-3.74	3.51-4.19	2.94-3.34	1.27-1.83	2.30-2.80	0.29-0.93	1.21-1.87	1.33-1.61	0.95-1.13	0.64-0.86	0.89-1.03	0.22-0.76	0.18-0.44	0.44-0.52	0.46-0.56	0.18-0.22	0.20-0.24	6.32-6.64
Коэф. вариации	**0.89**	**0.54**	0.36	*0.24*	*0.19*	*0.14*	0.38	*0.21*	**1.10**	0.45	*0.20*	*0.18*	0.31	*0.16*	**1.15**	**0.86**	*0.18*	*0.22*	0.25	*0.18*	*0.05*
ПДК, ОДК, мг/кг															4.5						

Продолжение таблицы 1

Химические элементы и pH почвенных растворов в русловых отложениях речки Неглинка (n=40)																				
Показатели	**Ti**	**Mn**	**P**	Ba	Sr	Zr	**Zn**	**V**	**Cu**	**Cr**	Rb	Ce	**Pb**	**Ni**	Nd	La	Y	**Co**	**Ga**	Li
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Хср, мг/кг. pH, ед.	**7063**	1326	1400	**636**	**363**	341	158	**153**	**77.6**	**59.8**	52.9	40.0	34.4	**30.7**	20.0	18.7	18.3	18.6	**18.3**	14.8
Доверитель-ный интервал	**6320-7806**	1141-1511	1287-1513	**615-657**	**348-378**	261-421	141-175	**144-162**	**69.0-86.2**	**57.8-61.8**	51.1-54.7	37.6-42.4	29.3-39.5	**29.0-32.4**	19.2-20.8	17.7-19.7	17.6-19.0	17.3-19.9	**17.8-18.8**	13.8-15.8
Коэф. вариации	0.34	0.45	0.26	*0.11*	*0.14*	**0.76**	0.35	*0.19*	0.36	*0.11*	*0.11*	*0.19*	0.48	*0.18*	*0.13*	*0.17*	*0.13*	*0.22*	*0.08*	*0.22*
ПДК, ОДК, мг/кг		1500	200				23	150	(3-33)	6.0			(6-32)	4.0				5.0		

Продолжение таблицы 1

Показатели	**Sc**	Hf	Th	Sm	Pr	**Gd**	**Sn**	Dy	**W**	Yb	Er	U	Cs	Eu	**Sb**	Mo	Tb	Ho	**Lu**	Tm	pH
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Хср, мг/кг. pH, ед.	**14.5**	7.17	4.91	4.52	3.37	**3.98**	**5.20**	3.14	**4.55**	1.73	1.86	1.37	1.30	1.18	1.33	1.20	0.60	0.65	**0.31**	0.26	6.83
Доверитель-ный интервал	**13.9-15.1**	5.72-8.62	4.23-5.59	4.35-4.69	3.22-3.52	**3.81-4.15**	**4.19-6.21**	2.99-3.29	**3.48-5.62**	1.65-1.81	1.78-1.94	1.29-1.45	1.21-1.39	1.12-1.24	1.12-1.54	0.97-1.43	0.58-0.62	0.62-0.68	**0.27-0.35**	0.24-0.28	6.68-6.98
Коэф. вариации	*0.14*	**0.65**	0.45	*0.12*	*0.14*	*0.14*	**0.62**	*0.16*	**0.76**	*0.16*	*0.14*	*0.20*	*0.22*	*0.17*	**0.50**	**0.61**	*0.22*	*0.13*	0.39	*0.21*	*0.07*

Примечания. 1 — жирным шрифтом выделены обозначения токсичных элементов, значения параметров, которые выше доверительного интервала среднего значения (при P=0.95), а подчеркнуты значения ниже этого интервала.

2 — курсивом и жирным шрифтом выделены коэффициенты вариации, у которых значения соответственно ниже величины 0.25 и выше – – 0.50. 3 - ГН 2.1.7.2041-06 и ГН 2.1.7.2511-09 [9, 10].

Как видно, показатели концентраций химических элементов в речных отложениях существенно различаются по величине. Таким образом, можно выделить следующие группы элементов (номер, «название», размерность, колебание средних содержаний в мг/кг, количество, распространенность):

1) «макроэлементы» 10 x 10^3-10^4, 1246-5258 мг/кг, n=3, Ti > Mn > P;

2) «мезократовые элементы» 10 x 10^2-10^3, 125-595 мг/кг, n-5, Ba > Sr > Zr > Zn > V;

3) «милиэлементы» 10 – 10 x 10^2, 11.7-57.7 мг/кг, n=13, Cu > Cr > Rb > Ce > Pb > Ni > Nd > La > Co > Y > Ga > Li > Sc;

4) «микроэлементы» 1-10, 1.05-6.50 мг/кг, n=14, Hf > Th > Sm > Pr > Gd > Sn > Dy > W > Yr > Er > U > Eu > Cs > Sb;

5) «микроэлементы» 10^{-1} – 1.0, 0.25-0.93 мг/кг, n=5, Mo > Tb > Ho > Lu > Tm.

В изучаемой системе преобладают параметры третьей и четвертой группы (величины первого и второго порядка), которые в сумме составляют две трети от общего количества параметров. Физико-химическая среда растворов в речных отложениях является слабокислотной. Среднее значение параметра pH при n=92 составляет 6.71, доверительный интервал с надежностью P=0.95 – 6.62-6.80.

Генеральная выборка включает элементы I-VIII групп, за исключением подгрупп VIb, VIIb и VIIIb периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Подгруппа щелочных металлов Ia представлена элементами Li, Rb, Cs; подгруппа благородных металлов Ib — Cu; подгруппа берилия IIa — Sr, Ba; подгруппа цинка IIb — Zn; подгруппа скандия IIIa — Sc, Y, лантаниоды La (n=14); актиноиды — Th, U; подгруппа бора IIIb — Ga; металлы подгруппы титана IVa — Ti, Zr, Hf, металлы подгруппы углерода IVb — Sn, Pb; полуметаллы подгруппы ванадия Va — V, Nb; неметаллы подгруппы азота Vb – – P, Sb; подгруппа тугоплавких металлов VIa — Cr, Mo, W; подгруппа марганца VIIa – Mn; подгруппа железа VIIIa — Fe, Co, Ni.

Оценка значений параметров при помощи критерия Стьюдента показала, что нормальное распределение отмечается у 10 элементов с содержаниями ниже среднего значения 1.78 мг/кг, которое характерно для эрбия (Er). Следует отметить, что в целом изучаемая генеральная выборка неоднородна, так как значения трех четвертей параметров распределяются не по нормальному закону, а треть параметров характеризуются коэффициентами вариации, превышающими значение 0.50. Это свидетельствует о том, что Лососинка и Неглинка являются различными объектами.

Сравнение средних значений параметров речки Лососинка (n=53) с генеральной выборкой рек Петрозаводска (n=93) показало существенное понижение содержания в её отложениях следующих групп элементов: металлов – Ti, Sn, W, Mo; групп II-III таблицы Менделева — Sr, Ga, Sc. В пойменных отложениях (n=36) этой реки относительно общего содержания (n=53) отмечено повышенное содержание Sc и Mo. То есть, имеет место накопление этих элементов в пойме. А в русловых отложениях (n=17) реки Лососинки установлено повсеместное понижение содержания следующих групп элементов: макроэлементов — Ti, Mn, P, Ba; тяжелых металлов — Zn, V, Cr, Pb, Ni, Co, W, Mo; щелочных металлов – Li, Rb, Cs; редких элементов — Sc, Y; лантаноидов — La, Nd, Pr, Dy, Eu, Sm.

В русловых отложениях реки Неглинки (n=40) отмечается повышение концентраций макроэлементов — Ti, Ba, Sc; металлов — V, Cu, Cr, Ni, W; редких элементов IIIa подгруппы таблицы Менделеева — Sc, Ga, Lu. На фоне увеличения содержаний макроэлементов и металлов имеет место понижение содержаний Mn.

Сравнение русловых отложений речки Неглинки с аналогичными образованиями Лососинки показало повсеместное увеличение содержаний всех химических элементов и pH поровых растворов за исключением Hf, Yb и Pr. То есть Неглинка более загрязнена химическими веществами, чем Лососинка. Поэтому она является первостепенным источником загрязняющих веществ, которые поступают в Онежское озеро.

Анализ содержаний токсичных элементов показывает, что пойменные и русловые осадки рек Петрозаводска характеризуются высоким их содержанием, превышающим ПДК и ОДК. Исключение составляет повсеместно сурьма отложений реки Лососинки и русловые отложения реки Неглинки, у которых содержания соответственно ванадия и марганца ниже значений гигиенических нормативов.

Средние значения, их доверительные интервалы, коэффициенты вариации химических элементов и pH поровых растворов, а также матрица парных коэффициентов корреляции (увеличенных в 100 раз) генеральной выборки приведены в таблице 2.

Как видно, выделяются кластеры элементов скандиевой подгруппы IIIa — Y, лантаноиды — La, Nd, Sm, Tb, Er, а также титановой подгруппы IVa — Zr и Hf. Величины парных коэффициентов этих восьми элементов между собой отличаются максимальными значениями r=98-99, приближающимися к 100. Это свидетельствует о наличии, практически, функциональной взаимосвязи между ними.

Минимальная удовлетворительная взаимосвязь установлена между показателем pH и химическими элементами. Например, парные коэффициенты корреляции pH с итрием и оловом не превышают значения 34. Это ниже значения 50, выше которого считается, что в представительной выборке между двумя параметрами имеет место хорошая взаимосвязь.

Анализ корреляционной матрицы методом наименьших квадратов (МНК) показал, что можно выделить семь групп химических элементов (табл. 3).

Сила взаимосвязи всех групп элементов обычно отличная (B > 160). Исключение составляют группа 6 — Cr-Sc с хорошей (B=148) и группа 7 — Mn-Li с удовлетворительной (B=124) взаимосвязями.

Группы 4–6 включают три пары элементов соответственно — Ti-V, Sr-Ga, Cr-Sc, которые хорошо и тесно взаимосвязаны.

В целом видно, что в изучаемой системе выделяются две части, которые нужно анализировать по отдельности.

Первую часть составляют элементы группы 1 и 2 – «гафний-цирконовая» и «актиноидо-лантаноидная», для которых характерны функциональные взаимосвязи. Вторая часть включает все остальные группы элементов системы.

Таблица 2

Матрица парных коэффициентов корреляции показателей химических элементов, содержащихся в отложениях, и pH почвенных растворов речек Петрозаводска

Параметр	Ti	**Mn**	**P**	Ba	Sr	Zr	**Zn**	**V**	**Cu**	**Cr**	Rb	Ce	**Pb**	**Ni**	Nd	La	**Co**	Y	Ga	Li
$X_{ср}$, мг/кг; pH, ед.	5258	2026	1246	595	328	290	140	125	57.7	54.5	51.4	37.7	28.9	27.4	19.4	18.6	16.9	16.9	16.0	15.6
ПДК, ОДК[1], мг/кг		1500	200				23	150	3-33	6.0			6-32	4.0			5.0			
Коэф. вариации[2]	0.46	**0.66**	**0.54**	*0.17*	*0.18*	**0.91**	0.45	0.29	**0.55**	*0.18*	*0.18*	0.44	**0.53**	0.26	0.36	0.41	0.29	0.32	*0.16*	0.33
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Парные коэффициенты корреляции, r x 100 ($r_{зн} \geq 20$)[4]																				
1 Титан	100	-25		20	44	**52**	22	**89**	41	**51**		28	23	31	31	24	37	**51**	**60**	
2 Марганец		100	46	24	-38	-28	31	-21			37			29			43		-29	**60**
3 Фосфор			100	**62**			**68**	36	**53**	**54**	**72**		46	**77**	26	29	**73**	27	25	**77**
4 Барий				100	39	-24	44	37	45	45	**78**		25	**65**			**57**		**61**	**57**
5 Стронций					100	25	-37	38					-24			-22			**76**	-34
6 Цирконий						100	-29	29		46	**-31**	**67**		-24	**69**	**62**	-22	**77**		-38
7 Цинк							100	43	**85**	41	**53**		**69**	**87**		20	**83**			**72**
8 Ванадий								100	**66**	**52**	25	24	32	**57**	30	24	**63**	48	**69**	
9 Медь									100	47	44		**64**	**86**	20	21	**82**	22	49	**51**
10 Хром										100	**52**	**59**	43	**60**	**62**	**62**	45	**70**	**50**	42
11 Рубидий											100		32	**75**			**61**		45	**85**
12 Церий												100			**96**	**96**		**88**		
13 Свинец													100	**63**			-49			47
14 Никель														100		23	**91**	21	48	**80**
15 Ниодим															100	**98**	22	**95**		
16 Лантан																100	25	**98**		22
17 Кобальт																	100	24	41	**72**
18 Итрий																		100		
19 Галлий																			100	
20 Литий																				100

Продолжение таблицы 2

1	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Параметр	Sc	Hf	Th	Sm	Pr	Gd	Sn	Dy	W	Yb	Er	U	Eu	Cs	**Sb**	Mo	Tb	Ho	Lu	Tm	pH
$X_{ср}$, мг/кг; pH, ед	11.7	6.50	4.68	4.32	4.21	3.59	3.33	3.07	2.86	1.92	1.78	1.29	1.12	1.14	1.05	0.93	0.57	0.61	0.26	0.25	6.71
ПДК, ОДК[1], мг/кг															4.5						
Коэф. вариации[2]	0.36	**0.84**	**0.58**	0.32	0.46	033	**0.83**	0.32	**1.02**	**0.58**	0.32	0.47	*0.18*	0.32	**0.69**	**0.66**	0.31	0.32	**0.50**	0.38	*0.06*
Парные коэффициенты корреляции, r x 100 ($r_{зн} \geq 20$)[4]																					
1 Титан	**73**	46	26	40		**50**	29	39	34		43	32	49		24	27	42	47	49	37	
2 Марганец		-24			24	-20								26							22
3 Фосфор	**58**			28	23		29	23	35				33	**72**	43	**55**		24			
4 Барий	**58**	-23					33		39				34	**56**	32	33					
5 Стронций	**54**	20			-40								31		-24						
6 Цирконий	31	**99**	**65**	**73**	**52**	**74**		**68**		**73**	**78**	**80**	**60**	-28	-21		**76**	**74**	**69**	**73**	
7 Цинк	29	-28					49		**64**					**76**	**77**	**57**					26
8 Ванадий	**78**	26		38		47	39	37	**53**		40	24	**58**	34	43	42	40	45	43	35	20
9 Медь	45					29	**57**		**80**				31	**73**	**79**	**65**		20			29
10 Хром	**68**	48	**52**	**67**	38	**60**	45	**59**	42	48	**63**	**64**	**60**	**57**	33	35	**64**	**62**	**53**	**60**	
11 Рубидий	**54**	-28							37				27	**74**	35	41					
12 Церий	30	**72**	**80**	**92**	**82**	**88**		**87**		**83**	**89**	**94**	**59**				**91**	**84**	**73**	**86**	
13 Свинец	22		21				**67**		40					**59**	**71**	40					
14 Никель	**56**	23		20			**55**		**64**				34	**87**	**69**	**59**					28
15 Ниодим	39	**75**	**80**	**98**	**88**	**91**		**95**		**91**	**96**	**95**	**70**				**96**	**92**	**77**	**92**	
16 Лантан	33	**69**	**79**	**95**	**90**	**85**		**91**		**88**	**92**	**92**	**65**	21			**93**	**88**	**71**	**88**	
17 Кобальт	**56**	21		22			39	22	**58**				34	**71**	**61**	**54**		21			
18 Итрий	**58**	**82**	**78**	**98**	**77**	**92**		**96**	20	**90**	**99**	**92**	**78**				**97**	**96**	**83**	**92**	34
19 Галлий	**73**				-38		44		4				36	42	21	26					21
20 Литий	27	-33			23				34					**75**	47	40					
21 Скандий	100	32	28	49		40	30	43	37	29	46	31	**63**	40	22	35	43	**51**	46	39	24
22 Гафний		100	**69**	**79**	**62**	**77**		**75**		**82**	**84**	**85**	**63**	-27	-20		**82**	**80**	**71**	**78**	
23 Торий			100	**79**	**70**	**75**		**77**		**76**	**79**	**84**	41				**80**	**74**	**66**	**74**	
24 Самарий				100	**85**	**91**		**95**		**92**	**98**	**94**	**78**				**97**	**94**	**79**	**93**	

Продолжение таблицы 2

1	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Параметр	Sc	Hf	Th	Sm	Pr	Gd	Sn	Dy	W	Yb	Er	U	Eu	Cs	**Sb**	Mo	Tb	Ho	Lu	Tm	pH
$X_{ср}$, мг/кг; pH, ед.	11.7	6.50	4.68	4.32	4.21	3.59	3.33	3.07	2.86	1.92	1.78	1.29	1.12	1.14	1.05	0.93	0.57	0.61	0.26	0.25	0.00
ПДК, ОДК[1], мг/кг															4.5						
Коэф. вариации[2]	0.36	**0.84**	**0.58**	0.32	0.46	033	**0.83**	0.32	**1.02**	**0.58**	0.32	0.47	*0.18*	0.32	**0.69**	**0.66**	0.31	0.32	**0.50**	0.38	*0.06*
Парные коэффициенты корреляции, r x 100 ($r_{зн} \geq 20$)[4]																					
25 Празеодим					100	**69**	-22	**85**		**91**	**83**	**82**	**54**				**81**	**78**	**56**	**79**	
26 Гадолиний						100		**91**	28	**80**	**93**	**90**	**69**		21		**93**	**92**	**82**	**88**	
27 Олово							100		34					47	**50**	31					34
28 Диспрозий								100		**92**	**97**	**90**	**70**				**96**	**97**	**79**	**91**	
29 Вольфрам									100				32	**56**	**70**	48			21		19
30 Иридий										100	**93**	**90**	**62**				**91**	**89**	**71**	**88**	
31 Эрбий											100	**94**	**75**				**98**	**97**	**82**	**94**	
32 Уран												100	**64**				**94**	**89**	**77**	**90**	
33 Европий													100	21		23	**73**	**76**	**59**	**71**	
34 Цезий														100	**60**	**53**					
35 Сурьма															100			**96**	**92**		
36 Молибден																100	**52**				28
37 Тербий																	100	**94**	**80**	**93**	
38 Гольмий																		100	**80**	**89**	
39 Лутеций																			100	**83**	
40. Тамарий																				100	
41. pH																					100

Примечания. 1 — предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических элементов в почвах в соответствии с гигиеническими нормами ГН 2.1.7.2041-06 и 2.1.7.2511-09 [9, 10].

2 — курсивом выделены значения $К_{вар}$ менее 0.25, обычным шрифтом — 0.25–0.50, жирным - > 0.50 и токсичные элементы по ГН.

3 — значимые парные коэффициенты: r значимо отличается от 0 при r ≥ 0.205 x 100 = ≥ 20, n=92 и надежности P=0.95 [3].

4 — обычным шрифтом выделены параметры со значениями r=21–50, жирным шрифтом — r=50–97 и подчеркнуты параметры, у которых парные коэффициенты r≥98–99.

Таблица 3

Группировка химических элементов корреляционной матрицы таблицы 2 при помощи метода наименьших квадратов

Группа-«название». количество элементов	Химические элементы	R	Сила связи[1]. b и B	Δb
1 – «**Hf-Zr**[2]», n=2	Hf-Zr	99	B=216	
2 – «**Er-Y**», n=16	Er-Y	99	b=195	
	Er-Y, Sm	98	b=199	4
	Er-Y, Sm, Tb	91	b=206	7
	Er-Y, Sm, Tb, Nd	96	b=211	5
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy	92	b=218	7
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho	98	b=225	7
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U	94	b=234	9
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La	92	b=242	8
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La, Tm	94	b=254	12[3]
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La, Tm, Lu	82	b=264	10
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La, Tm, Lu, Ce	89	b=279	15
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La, Tm, Lu, Ce, Yb	93	b=300	21
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La, Tm, Lu, Ce, Yb, Pr	83	b=321	21
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La, Tm, Lu, Ce, Yb, Pr, Th	79	b=345	24
	Er-Y, Sm, Tb, Nd, Dy, Ho, U, La, Tm, Lu, Ce, Yb, Pr, Th, Eu	75	B=369	24
3 – «**Co-Ni**», n=14	Co-Ni	91	b=243	
	Co-Ni, Zn	83	b=251	8
	Co-Ni, Zn, Cu	82	b=257	6
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs	71	b=261	4
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li	72	b=267	6
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P	73	b=269	2
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P, Rb	61	b=281	12
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P, Rb, Sb	61	b=285	4
3 – «**Co-Ni**», n=14	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P, Rb, Sb, Pb	-49	=292	7
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P, Rb, Sb, Pb, W	58	=295	3
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P, Rb, Sb, Pb, W, Mo	54	=303	8
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P, Rb, Sb, Pb, W, Mo, Ba	57	=308	5
	Co-Ni, Zn, Cu, Cs, Li, P, Rb, Sb, Pb, W, Mo, Ba, Sn	39	=313	5
4 – «**V-Ti**», n=2	Ti-V	89	=245	
5 – «**Ga-Sr**», n=2	Sr-Ga	76	=343	
6 – «**Sc-Cr**», n=2	Cr-Sc	68	=148	
7 – «**Mn**», n=2	Mn-Li	60	=124	

Примечания. 1 — для расчета парных, промежуточных (b) и групповых (B) коэффициентов связи использовалась эмпирическая формула [4]. Сила взаимосвязи: удовлетворительная — при B или b=100–130, хорошая — 130–160, отличная – > 160.

2 — жирным шрифтом выделены символы химических элементов с максимальными значениями парных коэффициентов корреляции, определяющих название группы.

3 — подчеркнуты элементы и соответствующие им значения Δb, резко отличающиеся от средних значений Δb группы. Это свидетельствует о неоднородности группы.

Количественный анализ r-матрицы генеральной выборки показал, что по сумме абсолютных значений коэффициентов корреляции, то есть по степени связанности между собой можно выделить три группы химических элементов: хорошо взаимосвязанные, взаимосвязанные и удовлетворительно взаимосвязанные (табл. 4).

Таблица 4

Оценка силы взаимосвязей между химическими элементами, содержащимися в речных отложениях Петрозаводска, по сумме абсолютных значений парных коэффициентов корреляции

Номер п/п	Химический элемент	Рейтинг содержаний (макс→мин)	Сумма абсолютных значений Σr (см. табл. 2)	Количество r > 0.75
1	2	3	4	5
1	Tm	40	23.45	17
2	Y	18	21.02	18
3	Sm	24	20.23	17
4	Gd	26	19.86	16
5	Nd	15	19.79	18
6	Tb	37	19.79	15
7	**Cr**[2]	10	19.76	0
8	Er	31	19.62	17
9	Ho	38	19.56	14
10	Dy	28	19.56	15
11	La	16	19.26	14
12	Hf	22	18.77	11
13	U	32	18.75	17
14	Ce	12	18.57	15
15	Eu	33	18.36	4
16	Zr	6	18.15	8
17	Yb	30	17.83	16
18[1]	Sc	21	16.82	1
19	Pr	25	16.63	11
20	Lu	39	16.07	10
21	Th	23	15.58	12
22	**V**	8	15.58	2
23	**Ni**	14	15.00	7
24	**Co**	17	14.79	3
25	**Cu**	9	14.71	5
26	Ti	1	13.97	2
27	**P**	3	13.88	3
28	**Zn**	7	13.71	5
29	Cs	34	13.31	3
30	W	29	11.96	1

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5
31	Li	20	11.70	3
32	Ba	4	11.46	1
33	**Sb**	35	11.40	2
34	Rb	11	11.27	3
35	Mo	36	11.01	0
36	Ga	19	10.60	2
37	**Pb**	13	10.49	0
3.8	Sn	27	9.12	0
39	Sr	5	7.85	1
40	**Mn**	2	6.84	0
Группа элементов хорошо взаимосвязанных: n=17, Σr >17.83.				
Среднее значение (n=17)		24	19.56	14
Доверительный интервал		10-38	18.77-20.23	14-15
Коэффициент вариации		0.35	0.07	0.37
Группа элементов взаимосвязанных: n=8, Σr=14.71-16.82.				
Среднее значение (n=8)		19	15.58	7
Доверительный интервал		8-39	14.71-16.82	2-12
Коэффициент вариации		1.12	0.05	1.76
Группа элементов удовлетворительно взаимосвязанных: n=15, Σr < 14.71.				
Среднее значение (n=15)		23	11.24	1
Доверительный интервал		11-36	10.49-11.96	0-3
Коэффициент вариации		0.23	0.19	0.74

Примечания. 1 — номера п/п 18–25 — группа взаимосвязанных химических элементов, которые соответствуют доверительному интервалу среднего значения показателя суммы абсолютных значений парных коэффициентов корреляции генеральной выборки с надежностью P=0.95, а также результаты анализа групп элементов выше и ниже доверительного интервала.

2 — жирным шрифтом выделены токсичные химические элементы, содержания которых в почвах регламентируется Гигиеническими нормами (ГН).

Группа хорошо взаимосвязанных элементов (средняя Σr=16.91, r> 0.75 n=14) включает, главным образом, лантаноиды и актиноиды, цирконий, реже металлы — хром. Она наиболее представительная, так как объединяет 17 элементов, в том числе цирконий, с которым функционально взаимосвязаны семь элементов групп лантаноидов и актиноидов. Эта ассоциация элементов определяет общий геохимический фон речных отложений. Максимальные содержания в речных отложениях отмечаются для циркония и хрома. Поэтому характер геохимического фона можно назвать «хром-циркониевый».

Группа взаимосвязанных элементов (средняя Σr=15.65, r>0.75, n=8) включает подгруппу хорошо взаимосвязанных элементов – скандий, лантаноиды и актиноиды (Sc, Pr, Lu и Th), а также подгруппу металлов – ванадий, никель, кобальт, медь (V, Ni, Co, Cu). Эта группа располагается в доверительном интервале средних значений сумм абсолютных значений парных коэффициентов корреляции. Поэтому она отражает в целом геохимическую обстановку

изучаемой экосистемы отложений городских речек Лососинка и Неглинка. В первую очередь, это влияние химических элементов «актиноидо-лантаноидо-редкометалльной», а во вторую очередь — «ванадий-цветнометалльной» ассоциаций. По максимальным концентрациям токсичных элементов группу условно можно назвать «медно-ванадиевой».

Элементы, слабо взаимосвязанные между собой, различного вида и концентраций составляют группу, которая включает 15 химических элементов (Σr=11.24, r> 0.75, n=1). Здесь наименее взаимосвязанными с другими элементами системы являются марганец, стронций, олово. К подобным элементам следует отнести также молибден и свинец, у которых отсутствуют тесные функциональные взаимосвязи с химическими элементами системы (r> 0.75, n=0). По максимальным концентрациям химических элементов характер этой группы «марганец-титановый», а по максимальным концентрациям токсичных элементов – «цинк-фосфорный».

На основании анализа корреляционной матрицы при помощи ФА МГК с варимаксным вращением параметров было получено пять факторов с максимальными значениями нагрузок при факторах ω>50 (табл. 5).

Таблица 5

Результаты факторного анализа методом главных компонент распределения редких элементов и металлов в отложениях речек Петрозаводска

№ п/п	Химический элемент	Рейтинг по содержанию (макс.→ мин.)	Нагрузки при факторах. ω ≥ $r_{зн}$=0.205 x 100				
			1f	2f	3f	4f	6f
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Y	18	**-98**				
2	Sm	24	**-98**				
3	Er	31	-97	22			
4	Tb	37	-96				
5	Nd	15	-96				
7	Dy	28	-95				
6	Ho	38	-95				
8	Gd	26	-93			-23	
9	La	16	-92		-28		
10	U	32	-92	27			
11	Tm	40	-91	24			
12	Ce	12	-90				
13	Yb	30	-86	40			
14	Lu	39	-81				
15	Eu	33	-79		24	24	
16	Th	23	-78	26			
17	Hf	22	-77	**51**	23		
18	Pr	25	-77	30	-51		
19	**Cr**	10	-76	-38			
20	Sc	21	-58	45	49	32	

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8
21	Sn	27	-54	20	-40	**54**	
22	**V**	8	-52	-48	55		
23	Ti	1	-52	24	63		
24	**Ni**	14	-34	**-91**			
25	Cs	34	-25	-83			
26	**Co**	17	-34	-82			
27	**Zn**	7	-26	-82	-30	-24	
28	**Cu**	9	-34	-82		-36	
29	Rb	11		-75		**53**	
30	Li	20		-73	-50	33	
31	Ba	4		-72	21	48	
32	Zr	6	**20**	-72	50	31	
33	**P**	3	-35	-71	-25	33	**18**
34	**Sb**	35	-23	-70		**-47**	
35	W	29	-30	-64		-32	
36	**Pb**	13	-23	-62		-42	
37	Mo	36	-27	-60			**-67**
1	2	3	4	5	6	7	8
38	Ga	19	-20	-52	75		
39	Sr	5			**90**	34	
40	**Mn**	2		-27	**-60**	44	
Вклад фактора в общую дисперсию, %			43.7	24.6	10.2	5.8	1.8
Количество ω > 0.50 x 100			23	16	8	2	1
Максимальные значения нагрузок при факторах, ω x 100			**-98 Y,** Sm, - 76 **Cr**, 20 Zr	**-91 Ni**, -83 Cs, 51 Hf	**90 Sr,** 75 Ga, -60 **Mn**	**54 Sn,** 53 Rb, -47 **Sb**	**-67 Mo,** 18 **P**
Условное название фактора по максимальным нагрузкам			цирконий **-хром-** итриевый	гафний-цезий-**никелевый**	**марга-не**ц-галлий-стронциевый	**сурьма-** рубидий-оловянный	**фосфор-** молибденовый
Интерпретация фактора			редкоме-талльно-актиноид-но-ланта-ноидный	редко-металльно-цветно-металльный	оксидно-щелоч-ной	полиметал-лический	фосфат-ный

Примечание. Жирным шрифтом выделены обозначения токсичных элементов и максимальные нагрузки признаков при факторах.

Признаковые структуры, выявленных новых комплексных показателей (факторов), включающих нагрузки $\omega \geq 50$, имеют следующие виды (вклад факторов в общую дисперсию системы):

Генеральный f_1 (43.7) 20 Zr / 98 Y, Sm, 97 Er, 96 Tb, Nd, 95 Ho, Dy, 93 Gd, 92 La, U, 91 Tm, 90 Ce, 86 Yb, 81 Lu, 79 Eu, 78 Th, 77 Hf, Pr, 76 Cr, 54 Sn, 52 V, Ti; (1)

Характерный f_2 (24.6) 51 Hf, 50 Zr / 91 Ni, 83 Cs, 82 Co, Zn, Cu, 75 Rb, 73 Li, 72 Ba, 71 P, 70 Sb, 64 W, 62 Pb, 60 Mo, 52 Ga, 48 V; (2)

Локальный f_3 (10.2) 90 Sr, 75 Ga, 63 Ti, 55 V / 60 Mn, 51 Pr, 50 Li; (3)

Второстепенный f_4 (5.8) 54 Sn, 53 Rb, 48 Ba / 47 Sb; (4)

Редкий f_6 (1.6) 1 / 67 Mo, 18 P; (5)

Каждому фактору по максимальным значениям нагрузок признаков присваивались названия.

Генеральный f_1 фактор — двуполярный, включает 23 элемента с $\omega>50$. Условно его можно назвать «цирконий-хром-итриевый» или «редкометалльно-актиноидно-лантаноидный». В нем токсичный хром тесно взаимосвязан (r>75) с актиноидами, лантаноидами и редкими элементами, хорошо связан (r=50-75) со скандием, металлами — оловом, ванадием и титаном. Вклад генерального фактора в общую дисперсию системы превышает одну третью часть. Это свидетельствует о том, что он хорошо выражен. Специфическими признаками генерального «фонового» фактора являются элементы, содержания которых распределяются в следующей последовательности: Ce > Nd > La > Y > Sm > Gd > Dy > Eu > Tb > Ho > Lu.

Характерный f_2 фактор — двуполярный, в нем тесно взаимосвязаны цветные, меньше – щелочные, реже — тугоплавкие металлы: **Ni** > Cs > **Co** > **Zn** > **Cu** > Rb > Li (r > 75, n=7). Хорошо взаимосвязаны (r=50-75) также редкие металлы и неметаллы: Zr > **P** > Ba > **Sb** > W > **Pb** > Mo > Ga (n=8). Гафний имеет противоположную направленность. Условно второй фактор можно назвать «редкометально-цветнометальным». Он имеет также техногенный характер. Об этом свидетельствует наличие отлично и хорошо взаимосвязанных семи из десяти токсичных элементов, которые приведены в настоящей работе. Можно предположить, что основными источниками поступления токсичных элементов в реки являются продукты коррозии бытовых отходов и отходов металлообрабатывающих предприятий. Меньшее влияние оказывают фосфатные удобрения и средства бытовой химии. Общий вклад второго фактора в общую дисперсию системы составляет почти четвертую часть. Это свидетельствует об удовлетворительном проявлении этого фактора в изучаемой системе. Специфическим признаком второго «редкометалльно-цветнометалльного» фактора является рубидий.

Локальный f_3 фактор — двуполярный, «марганец-галлий-стронциевый». Он включает подгруппу стронция — титан, ванадий и полярно к ним направленную подгруппу марганца — празеодим и литий. Эта ассоциация объединяет металлы и неметаллы, которые обычно формируются в различных физико-химических условиях. Фактор f_3 содержит десятую часть общей дисперсии системы. Поэтому его роль в системе можно признать удовлетворительной. Однако этот фактор важен, так как включает токсичные элементы — марганец и ванадий. Условно его можно интерпретировать как фактор «оксидно-щелочной обстановки».

Второстепенный f_4 фактор — двуполярный, включает олово, рубидий и меньше барий, к которым полярно направлена сурьма. Вклад этого фактора незначителен и составляет 5.8 % от общей дисперсии. Он слабо выражен, поскольку нагрузки элементов при факторе не превышают абсолютное значение 67. По максимальным значениям нагрузок этот фактор можно назвать «сурьма-рубидиево-оловяный». Токсичные элементы представлены оловом и сурьмой, а специфическими элементами можно признать рубидий и сурьму.

Редкий фактор f_6 — однополярный, включает молибден (ω=67), который слабо взаимосвязан с фосфором (ω=18).

Анализ выше описанных факторов показывает, что наиболее выраженными являются три первых фактора, сумма вкладов которых составляет 78.5 % от общей дисперсии системы. Маловыразительным является четвертый второстепенный фактор, а шестой, редкий «фосфатный» — удовлетворительно выразительным. Эти факторы имеют общие признаки (химические элементы), среди которых особое место занимают токсичные и биогенные элементы, связанные с антропогенной деятельностью. Они определяют характер загрязнения. Поэтому наименования и условные обозначения токсичных элементов ниже приводятся и выделяются жирным шрифтом.

В целом, установлено, что общим признаком для пятифакторной модели (f_1-f_4, f_6) является **фосфор**. Он весьма распространен, создает общий геохимический фон экосистемы. Об этом свидетельствует сумма дисперсий пяти факторов составляющая 86.1 % от общей дисперсии (D) экосистемы. Наблюдениями установлено, что концентрация фосфора в почве может в шесть раз превышать гигиенические нормы, изменчивость среднего содержания значительная, коэффициент вариации 0.54 (см. табл. 2). Повсеместное распространение фосфора можно объяснить широким применением фосфат содержащих удобрений и меньше – средств бытовой химии. Очевидно также, что фосфор тесно связан с органическим веществом ДО рек города, что подтверждает факт важности этого химического элемента для живой материи [19].

Общими признаками для четырехфакторной модели экосистемы (f_1-f_4, 84.3 % D) являются, как металлы, так и неметаллы: Zr > **Zn** > Sc > Sn. На макроуровне выделяется подгруппа «циркон-**цинк»**, а на микроуровне — подгруппа «скандий-олово». Токсичный цинк характеризуется как стабильный химический элемент с коэффициентом вариации среднего значения 0.45. Однако среднее содержание его в речных отложениях в шесть раз превышает гигиенические нормативы (см. табл. 5). Повышенное содержание цинка в речных отложениях связано преимущественно с влиянием техногенного воздействия. В городских условиях источником поступления этого химического элемента в окружающую среду могут быть, например, продукты разрушения цинковых белил и покрытий в наружных ограждениях зданий. Например, образование аномалий цинка наблюдалось нами на территории ликвидированных рабочих поселков Мончегорска, которые существовали в 30-70-х годах прошлого века [20]. Однако в основном цинк поступает в водные системы с органическим веществом, учитывая, что цинк – это эсенциальный элемент для живых организмов.

Для трехфакторной модели экосистемы (f_1-f_3, 78.5% D) общими являются Ti > **V** > Ga > Hf > Pr. На макроуровне выделяются титан и **ванадий**, а на микроуровне – галлий, гафний и празеодим. Преобладание титана и

токсичного ванадия позволяет предположить их техногенное происхождение. Происхождение последнего может быть связано с деятельностью предприятий энергоблока (ТЭЦ, котельных), так как в мазуте, используемом в качестве топлива содержится большое количество ванадия [21, 22].

Двухфакторная модель экосистемы по количеству общих химических элементов является наиболее представительной. Объединяющими эти факторы (f_1-f_2, 68.3% D) являются следующие химические элементы: **Cu** > **Cr** > **Pb** > **Ni** > **Co** > Th > W > Tb > Er > U > Cs > **Sb** > Mo > Tm. Подгруппа макроэлементов представлена токсичными металлами от меди до кобальта, а погруппа микроэлементов – актиноидами (торий, уран, цезий), тугоплавкими металлами (вольфрам, молибден), лантаноидами (тиберий, эрбий, тулий), реже — неметаллами (токсичная **сурьма**).

Особое место занимает трехфакторная модель, включающая f_2-f_4 факторы и содержащая 40.6 % общей дисперсии изучаемой экосистемы. Общими для этой системы являются литий, барий и **марганец**, которые по силе связи со вторым фактором распределяются в следующей последовательности: Li > Ba > **Mn**, а по содержанию в речных осадках – наоборот: Mn > Ba > Li. Как видно литий приурочен к f_2, характерному, «редкометально-цветнометалльному» фактору (ω=73). По своей природе он пригоден в качестве индикатора техногенного загрязнения экосистемы токсичными металлами. Полученные результаты подтверждают ранее установленную геохимическую особенность речных отложений Петрозаводска [6].

В графическом виде признаковая структура 1f-2f факторов представлена на рисунке 2.

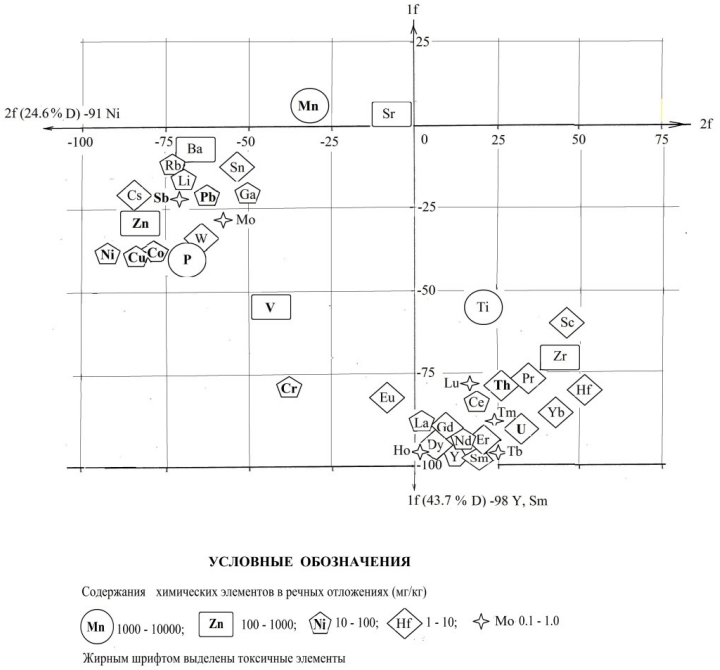


Рис. 2. Структура взаимосвязей химических элементов в экосистеме речных отложений бассейна Лососинка-Неглинка (Петрозаводск) в координатах 1f-2f факторов

Как видно, макроэлемент **марганец** и мезократовый стронций являются независимыми, так как располагаются в первом квадранте, обособленно от других элементов.

В нижней части третьего и четвертого квадрантов локализован первый генеральный «**кобальт**-радиационно-редкометалльный» фактор. Здесь к макроэлементу титану и к средне- содержащим цирконию и **ванадию** приурочены другие микроэлементы. Токсичные элементы представлены ванадием и хромом. Вредными элементами можно считать также уран и торий, учитывая радиоактивность изотопов этих элементов.

В верхней части третьего квадранта вместе с макроэлементом **фосфором**, мезократовыми **цинком** и барием локализованы цветные и редкие металлы второго «цветнометально-редкометально-фосфорного» фактора. В нем токсичными элементами являются фосфор, цинк, никель, медь, кобальт, свинец и сурьма.

Взаимосвязи f_2 и f_3 факторов в графическом виде представлены на рисунке 3.

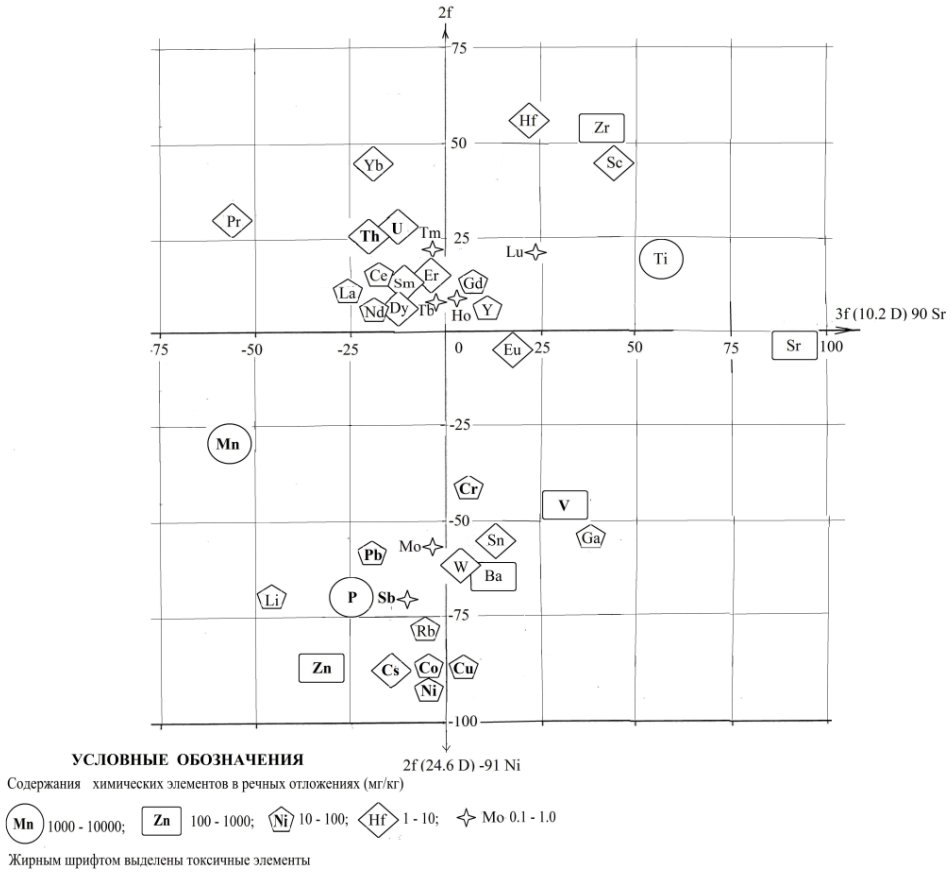


Рис. 3. Структура взаимосвязей химических элементов в экосистеме речных отложений бассейна Лососинка-Неглинка (Петрозаводск) в координатах 2f-3f факторов

Фактор f_3 локальный «стронций-марганцевый» в координатах первого-второго факторов выражен нечетко, поскольку представляет 10.2 % общей дисперсии экосистемы. Он включает макроэлементы титан и полярно направленный к нему марганец, мезократовый стронций, меньше – ванадий, который тяготеет ко второму «фосфор-цветнометалльному» фактору. То есть он объединяет отличные по своей природе элементы, которые накапливаются в различных физико-химических и ландшафтных обстановках и условиях. Видно, как на общем фоне выделяются две «кучности», ассоциации химических элементов – генерального f_1 и характерного f_2 факторов.

Выводы

Таким образом, на основании обобщения результатов исследований получены следующие выводы:

1) Факторный анализ методом главных компонент позволил провести сортировку химических элементов, выявить скрытые взаимосвязи между ними, выделить геохимические ассоциации и установить особенности их элементного состава.

2) В русловых отложениях речки Лососинка отмечено повсеместное понижение содержания макроэлементов, металлов редких элементов — скандия, итрия и лантаноидов, а в аналогичных отложениях речки Неглинки наоборот — увеличение этих компонентов и относительное уменьшение содержания марганца. Это можно объяснить и/или различными условиями дренажа, влиянием техногенных источников.

3) Факторным анализом МГК корреляционной матрицы выделены три значимых комплексных показателя — фактора: главный f_1, характерный f_2 и локальный f_3, вклады которых в сумме составляют более трех четвертей от общей дисперсии системы (78.5 %). Это свидетельствует о хорошем описании изучаемой системы элементов.

Главный фактор — условно названный «редкометалльно-актиноидно-лантаноидный» тесно взаимосвязан с хромом, хорошо — с цирконием и удовлетворительно с металлами: оловом, ванадием и титаном. Он включает более трех четвертей от общей дисперсии (43.7 % D), содержит преимущественно элементы, которые определяют природный фон экосистемы. Исключение составляет хром — токсичный химический элемент, широко используемый для изготовления красок.

Характерный фактор — «редкометалльно-цветнометальный», двуполярный. Он включает почти четверть общей дисперсии системы (24.6 % D). Здесь преобладают цветные, меньше – щелочные и реже – тугоплавкие металлы. К этим элементам полярно направлены гафний и циркон. Характерный цветнометалльный фактор содержит 70 % токсичных элементов: тесно взаимосвязанных металлов — **Ni** > **Co** > **Zn** > **Cu** ($r > 0.75$, $n=4$), хорошо взаимосвязанных редких металлов и неметаллов — **P** > **Sb** > **Pb** ($r=0.50$-0.75, $n=3$). То есть, второй фактор — «редкометалльно-цветнометалльный» характеризует токсичность изучаемой экосистемы.

Локальный — «стронций-марганцевый» фактор включает подгруппу стронция — титан, ванадий и полярно к ним направленную подгруппу марганца — празеодим, литий. Он содержит десятую часть от общей дисперсии системы (10.2 % D). Этот фактор назван «щелочно-оксидный», так как объединяет

элементы, которые концентрируются в почвах при различных физико-химических условиях. Токсичные элементы представлены ванадием и марганцем.

4) По степени распространенности (принадлежности к факторам) выделены следующие группы химических элементов: повсеместные (f_1-f_4, f_6) — **фосфор**, который вносится в почву вместе с удобрениями и частично поступает с моющими средствами; весьма распространенные (f_1-f_4) — цирконий > **цинк** > скандий > олово; распространенные (f_1-f_3) — титан > **ванадий** > галлий > гафний > празеодим; мало распространенные (f_1-f_2) — **медь** > **хром** > **свинец** > **никель** > **кобальт** > торий > **ванадий** > ербий > уран > цезий > **сурьма** > молибден > туллий.

Особо следует выделить менее важные признаки (элементы), которые являются общими для других, меньших, чем генеральный фактор. Так например установлено, что для факторов f_2-f_4 общими являются **Mn** > Ba > Li. А для факторов f_3-f_4 общим является стронций. То есть общее загрязнение речных осадков зависит в первую очередь от поступления марганца, бария, лития, меньше — от поступления стронция.

Остальные химические элементы менее распространены, то есть локализованы в одном конкретном факторе — приурочены к определенной ассоциации элементов.

Установлено, что к генеральному 1f фоновому «хром-радиационно-редкомеметалльному» фактору приурочены следующие элементы: Ce > Nd > La > Y > Sm > Gd > Dy > Eu > Tb > Ho > Lu. К характерному 2f «редкометалльно-цветнометалльному» фактору прирочен только рубидий.

5) Геохимические особенности отложений рек Петрозаводска определяются в первую очередь «актиноидно-лантаноидным», меньше — «редкометально-цветнометальным», реже — «стронций-марганцевым» факторами. Установлена геохимическая специализация выявленных ассоциаций по концентрации токсичных элементов в речных отложениях. Установлена роль элементов в формировании современной геоэкосистемы.

6) Сравнение русловых отложений речки Неглинки с аналогичными образованиями Лососинки показало, что она более загрязнена. Об этом свидетельствует повсеместное увеличение содержаний всех химических элементов и pH поровых растворов за исключением Hf, Yb и Pr. Поэтому речка Неглинка является первостепенным источником загрязняющих веществ, которые поступают в Онежское озеро.

7) Полученные результаты предполагаются применить для выявления конкретных источников токсикантов и создания карты геохимических аномалий с целью их ликвидаций в процессе благоустройства городской территории.

Литература

1. Янин Е. П. Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка) // Экологическая экспертиза. 2013. № 1. С. 2–195.
2. Карелия: энциклопедия. В 3 т. / Гл. ред. А.Ф. Титов. Т. 2.: К–П. Петрозаводск: ИД ПетроПресс, 2009. 464 с.
3. Барышев И. А., Хренников В. В., Лузгин В. К. Влияние городских стоков на бентосных беспозвоночных пороговых участков р. Лососинка (Карелия) / Биология внутренних вод. 2001. № 4. С. 73–78.

4. Слуковский З. И., Медведев А. С. Содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях озер Четырехверстного и Ламба (г. Петрозаводск, Республика Карелия) // Экологическая химия. 2015. № 1. С. 56–62.
5. Теканова Е. В., Макарова Е. М., Калинкина Н. М. Оценка состояния воды притоков Онежского озера по микробиологическим и токсикологическим показателям // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 9. С. 44–52.
6. Слуковский З. И., Светов С. А. Геохимические индикаторы техногенного загрязнения донных отложений малых рек в урбанизированной среде // География и природные ресурсы. 2016. № 1. С. 38–45.
7. ГОСТ 17.1.5.01–80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
8. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами / Ю. Е. Сает, Л. Н. Алексинская, Е. П. Янин. М.: Изд-во Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 1982. 74 с.
9. Слуковский З. И. Геоэкологическая оценка состояния малых рек крупного промышленного города по данным о содержании тяжелых металлов в донных отложениях // Метеорология и гидрология. 2015. № 6. С. 81–88.
10. Слуковский З. И. Нормирование по литию концентраций тяжелых металлов в донных отложениях озер Ладожское и Четырехверстное (Республика Карелия) // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Том 23. № 4. С. 397–408.
11. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М: МГУ, 1970. 373 с.
12. Мартынов Е. В. Математические методы моделирования параметров геологических процессов и явлений. Учебное пособие. Мурманск. изд-во МГТУ, 2008. 136 с.
13. Румшиский Л. З. Математическая обработка результатов экспериментов. Справочное руководство. М.: Наука, 1971. 192 с.
14. Харман Г. Современный факторный анализ. М.: Статистика. 1972. 486 с.
15. Лащук В. В., Мельник Н. А., Усачёва Т. Т. Особенности радиоактивности гранитов месторождений облицовочного камня Кольского полуострова // Горный журнал. 2001. № 3. С. 89–93.
16. Макаров В. Н., Лащук В. В. Горнопромышленные отходы как сырье для производства строительного щебня. Апатиты: Изд-во Вектор, 2007. 162 с.
17. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М.: ИС. 2006.
18. ГН 2.1.7.2511-09 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почвах. М.: ИС. 2009.
19. Слуковский З. И., Полякова Т. Н. Анализ накопления тяжелых металлов в организме олигохет из речных донных отложений урбанизированной среды // Биология внутренних вод. 2017. № 3. С. 73–82.
20. Кременецкая И. П., Касиков А. Г., Лащук В. В. Формирование техногенных геохимических аномалий в районах размещения предприятий по добыче и обогащению сульфидных руд // Проблемы разработки полезных ископаемых и стратегия устойчивого развития регионов России (на примере Воронежской области). Материалы научной конференции. Воронеж, ООО фирма Элист, 2014. С. 15–23.

21. Teng Y., Ni S., Zhang C., Wang J., Lin X., Huang Y. Environmental geochemistry and ecological risk of vanadium pollution in Panzhihua mining and smelting area, Sichuan, China // Chinese Journal of Geochemistry. 2006. Vol. 25. № 4. P. 379–385.
22. Гоголашвили Э. Л., Гарифзянов А. Р. Проблемы анализа ванадия в сточных водах тепловых электростанций // Энергетика Татарстана. 2007. № 3. С. 60–63.

Сведения об авторах

Слуковский Захар Иванович,
к.б.н., с.н.с. лаборатории геохимии, четвертичной геологии и геоэкологии
Института геологии Карельского научного центра РАН
Россия, 185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11
Эл. почта: slukovskii_z@igkrc.ru

Лащук Владимир Владимирович,
к.т.н., с.н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС
КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: laschuk@chemy.kolasc.net.ru

Мартынов Евгений Васильевич,
к.г-м.н., с.н.с. лаборатории геологии и геодинамики Арктики ГИ КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 14
Эл. почта: mart@geoksc.apatity.ru

УДК 666.189.3

О. В. Суворова, Н. К. Манакова

ВСПЕНЕННЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Аннотация

Показана возможность получения эффективных вспененных теплоизоляционных материалов на основе техногенного сырья Кольского полуострова. Представлены результаты исследований влияния модифицирующих добавок в виде диопсида и отходов обогащения вермикулитовых руд на технические свойства пеносиликатных материалов. Предложены способы улучшения эксплуатационных характеристик пеносиликатов путем совершенствования их структуры. Полученные материалы предлагается использовать в качестве теплоизоляционных.

Ключевые слова:

микрокремнезем, диопсид, отходы обогащения вемикулитовых руд, теплоизоляционные материалы, пеносиликаты

O. V. Suvorova, N. K. Manakova

FOAM HEAT-INSULATING MATERIALS FROM INDUSTRIAL WASTE OF THE KOLA PENINSULA

Abstract

It has been found that the industrial wastes of the Kola Peninsula can be turned into efficient foam heat-insulating materials. The effect of doping with modifying additives,

such as diopside and concentration waste of vermiculite ores, on the technical characteristics of foam-silicate materials is discussed. Ways of improving the operational characteristics of the foam silicates by perfecting their structure are proposed. The obtained materials can be applied in heat insulation.

Key words:
microsilica, diopside, byproducts of vermiculite ore concentration, heat-insulating materials, foam silicates

К настоящему времени в Мурманской области накоплены миллиарды тонн горнопромышленных отходов, как правило, являющихся ценным сырьем для ряда отраслей промышленности [1]. Отвалы и хвостохранилища занимают все большие территории, в результате чего происходит разрушение природных ландшафтов. А отходы, в свою очередь, продолжают загрязнять окружающую среду. Использование отходов горнопромышленного комплекса в производстве строительных материалов представляет не только научный, но и практический интерес с точки зрения ресурсосбережения и охраны окружающей среды.

Важным направлением в настоящее время является разработка пеностекла и пеносиликатных материалов — аналогов пеностекла. Такие материалы экологичны, дешевы и негорючи, а также являются отличными теплоизоляционными материалами. Для их получения используются различные виды кремнеземсодержащего сырья как природного, так и техногенного происхождения [2–6].

На протяжении многих лет нами ведутся работы по решению проблемы наиболее полного использования ресурсов полезных ископаемых и защиты окружающей среды от загрязнения путем вовлечения в переработку техногенных отходов с получением качественных строительных материалов. Из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд и стеклоотходов по одностадийной технологии разработан высокоэффективный пеностекольный материал, который может быть рекомендован для утепления помещений с повышенными требованиями к температурному и влажностному режимам [7]. Технические характеристики полученного материала: плотность 200-410 кг/м^3, теплопроводность 0.08-0.13 Вт/м·K, прочность до 1.9 МПа, водопоглощение до 3 %.

Основываясь на разработанных технологических подходах в рамках научных исследований по пеностеклу и используя технологию низкотемпературного синтеза стеклофазы, на основе микрокремнезема и модифицирующих добавок (золошлаковой смеси и апатито-нефелиновых отходов) получен пористый зернистый материал, удовлетворяющий нормативным требованиям на материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Коэффициент теплопроводности полученного материала 0.075–0.08 Вт/м·K, плотность 0.15–0.24 г/см^3. Гранулированный пеноматериал может быть использован в качестве теплоизоляционных засыпок (утеплителя чердачных перекрытий, стен, кровли) [8].

Ранее нами были установлены составы и условия получения блочных пеносиликатных материалов на основе микрокремнезема, являющегося продуктом кислотной переработки эвдиалитовых руд [9]. Полученные материалы обладают неравномерной пористой структурой и высоким водопоглощением (более 40 %). Для улучшения структуры и технических свойств проводили корректировку составов путем введения модифицирующих

добавок. Согласно литературным данным введение водостойких и прочных добавок, например, отходов обогащения апатито-нефелиновых руд и диопсида, улучшает технические свойства готового продукта [10–12].

В исследованиях по улучшению свойств пеносиликатов использовали шихту состава, мас. %: кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд — 68, гидроксид натрия (в пересчете на Na_2O) — 17, отходы обогащения апатито-нефелиновых руд фракции -1 мм — 15, диопсид или хвосты обогащения вермикулитовых руд Ковдорского месторождения фракции -0.05 мм — 5-30 (сверх 100 %).

Блочные пеносиликатные материалы получали путем приготовления жидкостекольной композиции с добавлением модифицирующих добавок, формованием сырцовых образцов, сушкой на воздухе с последующим вспениванием при 650 ^{o}C в течение 30 минут. Для стабилизации пены и фиксирования структуры пеносиликатов осуществляли резкое снижение температуры на 100–150 ^{o}C с дальнейшим медленным охлаждением до температуры окружающей среды.

Химический состав используемых исходных материалов приведен в таблице.

Химический состав сырья

Компоненты	Содержание оксидов, мас.%									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	Na_2O	K_2O	ZrO_2
Мкр	69.90	0.78	0.91	2.03	0.91	0.45	0.04	0.32	–	4.28
АНХ	35.98	4. 43	16.60	12.22	9.13	1.25	4.11	10.77	4.59	–
Диопсид	45.87	0.58	1.15	3.12	23.66	16.00	–	4.15	0.12	–
ХВР	27.48	0.32	0.93	10.98	11.25	28.29	3.21	0.27	0.2	–

Примечание. Мкр – кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд, АНХ — отходы обогащения апатито-нефелиновых руд, ХВР — вермикулитовые отходы.

С помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420 проведены микроморфологические исследования среза пористых образцов на основе микрокремнезема, полученного при кислотной переработке эвдиалитовых руд, без модифицирующих добавок и с добавкой отходов обогащения апатито-нефелиновых руд (рис. 1 *а*, *б*).

Поверхность среза испещрена порами различной формы, преимущественно круглой и овальной. Наряду с крупными порами в структуре вспененного материала присутствует множество мелких пор и тонких капилляров, которые и придают ему высокие тепло- и звукоизоляционные свойства. Межпоровая перегородка толщиной 1-50 мкм обладает ячеисто-капиллярной структурой с размером ячеек от 0.1 до 20 мкм. На внутренней поверхности стенок пор у образца с добавкой отходов обогащения апатито-нефелиновых руд фиксируются кристалловидные новообразования, что позволяет предположить об упрочнении материала. Прочность материалов в значительной степени определяется прочностью межпоровых перегородок. Каркас и стенки пор обеспечивают комплекс механических свойств материалов. Обеспечение максимальных прочностных характеристик ячеистой матрицы возможно при условии целенаправленного формирования ее микроструктуры.

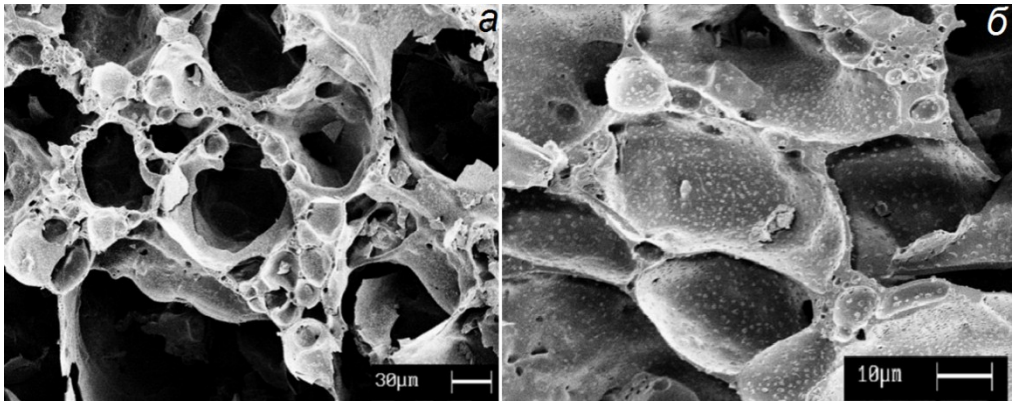


Рис. 1 Микрофотография пеносиликата на основе микрокремнезема из эвдиалитовых руд без модифицирующих добавок (*а*) и с добавкой отходов обогащения апатито-нефелиновых руд (*б*) (аналитик вед. технолог А. Т. Беляевский)

Исследование влияния диопсида на технические свойства пеносиликатов показало, что его введение приводит к увеличению прочностных характеристик в среднем в 2 раза при некотором увеличении плотности (0.55 г/см³) пеносиликатов. Измельченный до крупности -0.05 мм диопсид в большей мере способствует увеличению прочности вспененных материалов. При введении диопсида в количестве 30 % (сверх 100 %) достигается увеличение прочности материала до 4.2 МПа (рис. 2). Диопсид сохраняет свою структуру в материале, что и способствует увеличению механической прочности за счет армирования пеносиликата.

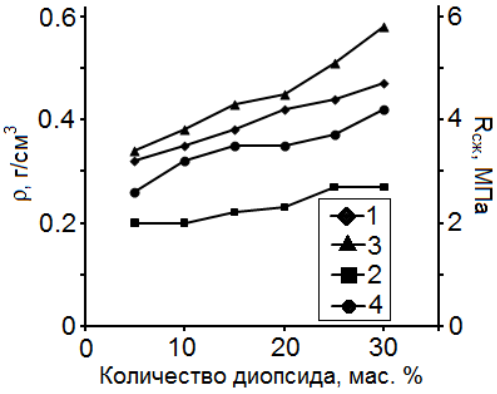


Рис. 2. Зависимость плотности (1, 3) и прочности (2, 4) пеносиликатов от количества диопсида фракции -1 (1, 2) и -0.05 мм (3, 4)

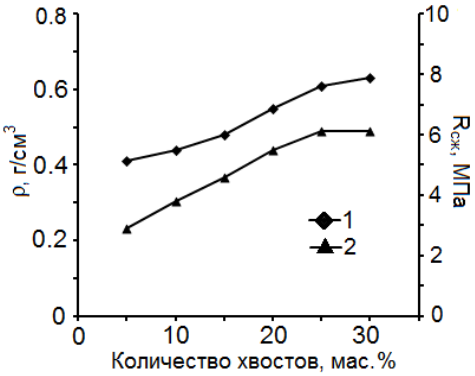


Рис. 3. Зависимость плотности (1) и прочности (2) пеносиликатов от количества отходов обогащения вермикулитовых руд

Введение в состав смеси измельченных отходов обогащения вермикулитовых руд в количестве 25–30 % (сверх 100 %) позволяет получить пеносиликаты с равномерной пористой структурой и прочностью до 6 МПа

(рис. 3). Однако плотность таких силикатов превышает 0.6 г/см³, что может негативным образом повлиять на теплопроводность материала.

Вместе с тем замечено, что добавка измельченных диопсида и отходов обогащения вермикулитовых руд способствует снижению водопоглощения готового материала на 50 % (рис. 4).

На рисунке 5 представлен образец пеносиликата на основе микрокремнезема из эвдиалитовых руд с использованием добавки в виде отходов обогащения апатито-нефелиновых руд и диопсида.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения эффективных вспененных теплоизоляционных материалов на основе техногенного сырья Кольского полуострова. В результате рассмотрения комплекса свойств пеносиликатов установлено оптимальное содержание модифицирующих добавок в виде диопсида или отходов обогащения вермикулитовых руд в количестве 10–20 % (сверх 100 %). Полученные вспененные материалы можно рекомендовать для использования в качестве теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных при строительстве и реконструкции промышленных и гражданских зданий и сооружений.

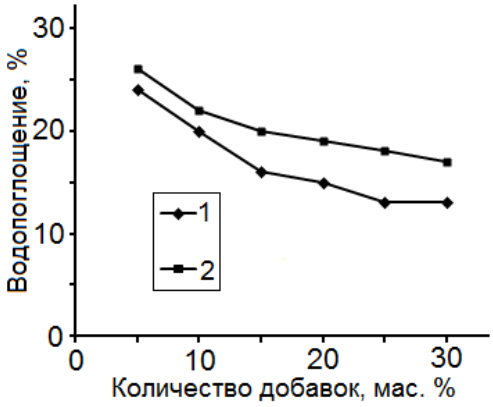


Рис. 4. Зависимость водопоглощения пеносиликатов от количества диопсида (1) и хвостов обогащения вермикулитовых руд (2)

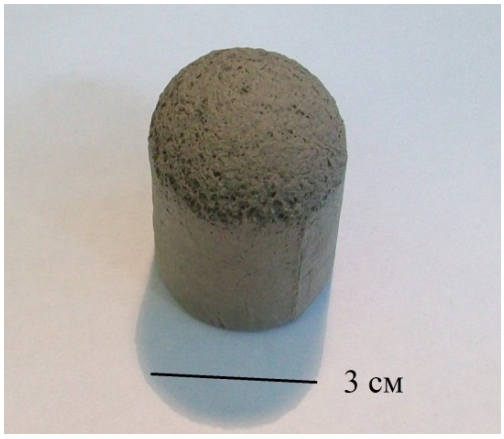


Рис. 5. Образец пеносиликата с добавками отходов обогащения апатито-нефелиновых руд и диопсида

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-43-510364.

Литература

1. Калабин Г. В. Экодинамика техногенных провинций Севера. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2000. 292 с.

2. Казанцева Л. К., Стороженко Г. И., Никитин А. И., Киселев Г. А. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья // Строительные материалы. 2013. № 4. С. 1–4.

3. Никитин А. И., Казанцева Л. К. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 34–36.

4. Терещенко И. М., Жих Б. П., Кравчук А. П. Получение эффективных теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля // Строительные материалы. 2016. № 6. С. 45–47.
5. Казанцева Л. К., Юсупов Т. С., Лыгина Т. З., Шумская Л. Г., Цыплаков Д. С. Пеностекло из механоактивированных цеолитсодержащих пород // Стекло и керамика. 2013. № 10. С. 18–22.
6. Кутугин В. А., Лотов В. А., Ревенко В. В. Пеностекло на основе природного и техногенного аморфного кремнезема // Техника и технология силикатов. 2016. № 3. С. 24–28.
7. Патент РФ №2246457. Шихта для получения пеностекольного облицовочного материала / Калинников В. Т., Макаров В. Н., Суворова О. В., Макаров Д. В., Кулькова Н. М. Опубликовано 20.02.2005. Бюл. № 5.
8. Манакова Н. К., Суворова О. В. Теплоизоляционный материал на основе кремнеземсодержащих отходов переработки рудного сырья Кольского полуострова // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 11. С. 1741–1745.
9. Суворова О. В., Манакова Н. К., Мотина А. В. Пеносиликаты из аморфного кремнезема // Минералогия техногенеза-2015. Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, С. 189–193.
10. Альперович И. А. Керамические стеновые и теплоизоляционные материалы в современном строительстве // Строительные материалы. 1998. № 2. С. 22–23.
11. Верещагин В. И., Борило Л. П., Козик А. В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика. 2002. № 9. С. 26–28.
12. Верещагин В. И., Меньшикова В. К., Бурученко А. Е., Могилевская Н. В. Керамические материалы на основе диопсида // Стекло и керамика. 2010. № 11. С. 13–16.

Сведения об авторах

Суворова Ольга Васильевна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: suvorova@chemy.kolasc.net.ru

Манакова Надежда Кимовна,
к.т.н., н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: manakova@chemy.kolasc.net.ru

УДК 666.962.2

В. В. Тюкавкина, Л. Г. Герасимова, Б. И. Гуревич

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ОКСИХЛОРИДНЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ДОБАВКОЙ КАЛЬЦИЙ СИЛИКАТНЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТО-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

Аннотация

Изучено влияние добавки кальций силикатных отходов, образующихся в процессе сернокислотной переработки сфенового концентрата, на структуру и основные технические свойства композиционного магнезиального вяжущего. Показано, что улучшение строительно-технических свойств смешенного магнезиального вяжущего связано с образованием в структуре камня гидрокарбонатных комплексов.

Ключевые слова:

кальций силикатный отход, каустический магнезит, композиционное вяжущее, прочность

V. V. Tyukavkina, L. G. Gerasimova, B. I. Gurevich

COMPOSITE OXYCHLORIDE MAGNESIA MATERIALS DOPED WITH CALCIUM-CONTAINING SILICATE WASTE OF APATITE-NEPHELINE ORE CONCENTRATION

Abstract

The effect of calcium addition on the structure and principal technical properties of a composite magnesium oxychloride cement has been investigated. The calcium was present as a silicate waste of the sulfuric acid process of sphene concentrate. It is shown that improvement in the constructional-technical properties of the mixed magnesia oxychloride is the result of forming of the stone of hydrocarbonate complexes in the structure.

Keywords:

calcium-containing silicate waste, caustic magnesite, composite binding agent, strength

Всемирные тенденции развития строительного материаловедения направлены на разработку ресурсосберегающих технологий при получении строительных материалов с использованием техногенных отходов. Магнезиальный цемент и композиции на его основе — эффективные разновидности малоэнергоемких материалов, характеризующиеся высокой прочность и быстрым ее набором, износостойкостью, бактерицидностью, негорючестью и термостойкостью в широком температурном интервале. Высокая адгезия к минеральным и органическим материалам обеспечивает совместимость магнезиальных вяжущих с любыми видами заполнителей. Активизирующее воздействие каустического магнезита на различные материалы позволяет получать смешанные материалы с содержанием наполнителя 30–70 мас. %. Сочетание каустического магнезита с природными и техногенными материалами способствует расширению ассортимента магнезиальных вяжущих [1–4].

В данной статье представлены результаты по изучению влияние добавки кальций силикатных отходов, образующихся при переработке апатито-нефелиновых руд, на основные строительно-технические свойства и структуру магнезиального камня.

Кальций силикатные отходы (КСО), полученные после сернокислотного разложения сфенового концентрата (сфена) – минерала, входящего в состав комплексных апатито-нефелиновых руд [5, 6], представляют собой синтетическую композицию в виде тонкодисперсного порошка белого цвета с удельной поверхностью 45.1 $м^2/г$, размером частиц 0.5–40 мкм и имеют следующий химический состав, мас. %: CaO 22.6-25.0, TiO_2 7.9-8.2, SiO_2 15.6-17.6, S 12.4-15, остальное свободная серная кислота и вода. Кальциевая составляющая – гипс, кремниевая – аморфный кремнезем, диоксид титана в виде сфена и гидратированного наноразмерного диоксида титана анатазной структуры.

Из литературных источников известно, что строительные растворы с наночастицами TiO_2 и SiO_2 имеют повышенную долговечность, составы с TiO_2 проявляют высокую фотокаталитическую активность, SiO_2 способствует значительному уплотнению бетона и улучшению его механических свойств [7–9]. По данным [10] присутствие аморфного диоксида кремния в составе магнезиального вяжущего обеспечивает формирование водостойких гидросиликатов магния. В работах [11, 12] показана эффективность добавки в исходную шихту сульфата кальция в сочетании с каустическим магнезитом. Так, замена 40–60 мас. % каустического магнезита полуводным сульфатом кальция способствует более полной гидратации, как магнезиальной составляющей, так и сульфатной, при этом прочность вяжущего не снижается.

Для исследований применяли КСО, в которых кальций находится в виде гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (проба 1), а также продукты их термообработки при температуре 200 и 250 ^oC с переводом гипса в полугидрат (пробы 2 и 3, соответственно) и при 800 ^oC с образованием ангидрита (проба 4). Дифференциально-термические кривые проб приведены на рисунке 1. Эндоэффекты при 150-160 ^oC соответствует дегидратации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до полуводного гипса, при 175 ^oC происходит полное обезвоживание гипса, экзоэффект при 405 ^oC отвечает перестройке кристаллической решетки с превращением нерастворимого ангидрита в растворимый. Потери массы для исходного КСО при 155 ^oC и 175 ^oC составили 9.59 и 3.65 мас. %, соответственно, для прокаленного при 200 ^oC – 3.31 мас. %, при 250 ^oC – 2.98 мас. %.

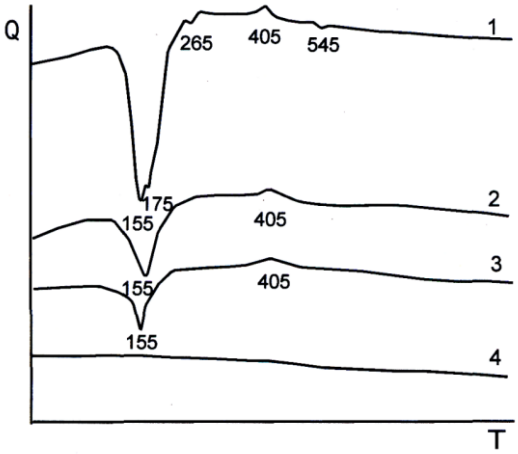


Рис. 1. Термограммы КСО: исходного (1), прокаленных при 200 ^oC (2), 250 ^oC (3), 800 ^oC (4); Q — дифференциальный тепловой эффект, T — температура (^oC)

В качестве вяжущего использовали порошок магнезитовый каустический (ПМК) ОАО «Комбинат Магнезит», следующего химического состава, мас. %: MgO 82.9, CaO 1.23, SiO_2 0.9, Fe_2O_3 1.27, Al_2O_3 0.29, потери при прокаливании 5.95. Для затворения магнезиальных вяжущих применяли раствор хлористого магния плотностью 1.21 г/см^3 и раствор сульфата магния с плотностью 1.16 г/см^3. Соотношение ПМК : $MgCl_2$ = 1 : 1.5, при таких пропорциях затвердевший материал характеризуется максимальной прочностью и водостойкостью как при твердении на воздухе, так и после насыщения в воде [13].

Методика приготовления композиции на основе каустического магнезита, раствора хлористого магния и КСО состоит в следующем. Первоначально смешивали расчетное количество раствора $MgCl_2$ и ПМК (половина от расчетного количества), затем вводили КСО в количестве от 3 до 50 мас. %, далее вносили оставшуюся часть каустического магнезита. Перемешивание осуществляли в лабораторном планетарном смесителе в течение 10 мин (до однородной консистенции), после чего формовали образцы размерами 2×2×2 см, которые в течение суток твердели на воздухе в формах. Затем одна часть образцов твердела на воздухе, другая — во влажных условиях (температура 20±2 ^{o}C, относительная влажность 90–95%), а третья — в воде. По истечении 1 и 28 суток образцы испытывали на прочность при сжатии.

Водостойкость (коэффициент размягчения) определяли по отношению показателей прочности материала, насыщенного водой ($R_{сж.вл.}$) к прочности сухого материала($R_{сж.сух.}$).

Фазовый состав гидратированных материалов исследовали с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа. Рентгенограммы снимали на приборе Shimadzu со скоростью 0.02 град/сек в диапазоне 2Θ = 6–70°. Дифференциально-термический анализ проводили на приборе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи (ОД 102-568/с).

Состав и свойства композиционного магнезиального вяжущего модифицированного добавкой КСО приведены в таблице 1.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что замена каустического магнезита на КСО, содержащие $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (проба 1), в количестве 3–15 мас.% (составы 2–5, табл. 1) способствует повышению прочности на 10–35 %, при большем количестве добавки прочность уменьшается. При замене 50 мас.% каустического магнезита на КСО, в котором гипс представлен полугидратом и ангидритом (пробы 2–4), наблюдается сохранение прочностных свойств вяжущего, а при замене 10–30 мас. % ПМК прочность вяжущего увеличивается от 5 до 75 %. Плотность вяжущего с увеличением доли КСО в составе магнезиального вяжущего уменьшается. Коэффициент размягчения образцов, твердеющих во влажных условиях, составляет 0.71–0.89, при твердении в воде с увеличением доли кальций силикатного отхода водостойкость вяжущего уменьшается. Эти данные свидетельствуют о том, что такие композиционные материалы не могут быть использованы в помещениях с повышенной влажностью.

Добавка КСО в состав магнезиального оксихлоридного вяжущего уменьшает водопотребность, что способствует увеличению прочности и удлиняет сроки схватывания (табл. 2).

Таблица 1

Основные свойства оксихлоридной магнезиальной композиции

№ состава	№ пробы КСО	Количество КСО, мас.%	Состав, мас.%			Прочность при сжатии, МПа, образцы твердели…, через … сут				Коэф. разм., $\frac{R_{сж.нас.}}{R_{сж.сух.}}$	Плотность 28 сут, г/см^3
			ПМК	КСО	$MgCl_2$	на воздухе		в воде 28	вл. усл. 28		
						1	28				
1		–	57	-	43	30.7	49.4	19.8	44.0	0.40	1.84
2	1	3	55	2	43	28.7	54.6	24.6	51.5	0.51	1.83
3		5	54	3	43	27.7	57.7	26.7	56.7	0.46	1.82
4		10	51	6	43	27.7	66.6	14.1	48.7	0.21	1.78
5		15	48	9	43	23.0	60.5	12.4	48.2	0.21	1.76
6		20	45	12	43	23.2	43.1	11.2	41.1	0.26	1.73
7	2	10	51	6	43	27.9	59.6	15.7		0.26	1.81
8		20	45	12	43	20.2	65.1	12.9		0.22	1.74
9		30	40	17	43	17.4	50.7	9.2		0.19	1.73
10		50	28.5	28.5	43	9.4	49.3	2.6		0.05	1.62
11	3	10	51	6	43	29.7	74.9	16.2		0.22	1.81
12		15	48	9	43	24.1	76.0	2.2		0.03	1.79
12		15	56	10	34	48.8	86.6	41.5	61.6	0.48	1.94
14	4	10	51	6	43	23.9	52.2	19.2		0.39	1.84
15		20	45	12	43	22.4	52.4	10.8		0.22	1.80
16		30	40	17	43	21.3	67.0	10.1		0.15	1.75
17		50	31	31	38	9.0	49.0	1.9		0.04	1.60

Таблица 2

Влияние добавки КСО на водопотребность и сроки схватывания магнезиальной композиции

№ пробы КСО	Состав, мас.%		Нормальная густота, %	Сроки схватывания, час-мин	
	ПМК	ТО		начало	конец
-	100	–	43.00	1-35	2-20
3	85	15	41.25	2-20	2-55
	70	30	40.50	2-25	3-00
	50	50	40.00	2-40	3-40
4	85	15	40.75	1-50	2-40
	70	30	40.50	2-00	2-55
	50	50	40.00	2-45	3-45

Исследования физико-химических особенностей протекания процессов гидратации и продуктов твердения магнезиального вяжущего показали, что изменение прочностных показателей вяжущего связаны с различием их фазового состава. Превалирующим компонентом в вяжущем на основе ПМК и раствора $MgCl_2$ является кристаллогидратная фаза $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$, формирующаяся преимущественно в первые сутки, также присутствует незначительное количество $Mg(OH)_2$. Большая часть MgO после 28 суток твердения на воздухе остается не прореагировавшей. При твердении в воде MgO гидратируется с образованием фазы брусита, что отрицательно сказывается на прочности магнезиального камня. Продуктами твердения смешанного оксигидрохлоридного магнезиального вяжущего могут быть как фазы характерные для самостоятельной гидратации компонентов, так и сложные комплексные соединения. На рентгенограммах смешанного магнезиального вяжущего помимо пентаоксигидрохлорида магния присутствуют рефлексы, принадлежащие фазам $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, $Mg(OH)_2{\cdot}MgCl_2{\cdot}MgCO_3{\cdot}6H_2O$ (рис. 2). Причем с увеличением доли КСО содержание $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ в составе вяжущего уменьшается, происходит перекристаллизация пентаоксигидрохлорида магния в триоксигидрохлорид магния. При содержании КСО 30–50 мас. % в составе вяжущего фиксируются рефлексы, принадлежащие триоксигидрохлориду магния, а также формируется гидроксикарбонат магния — промежуточное соединение характерное для низкомагнезиальных композиций. Формированию карбонатсодержащих комплексов по данным [12] предшествует ранняя карбонизация $Mg(OH)_2$. В композиционном вяжущем, содержащем 30 мас. % и более КСО, отсутствуют рефлексы, принадлежащие $Mg(OH)_2$, присутствие, которого вызывает снижение прочности.

Результаты РФА продуктов твердения композиционного магнезиального вяжущего подтверждаются данными ДТА, которые свидетельствуют о протекании целого ряда процессов дегидратации отчетливо выраженными эндотермическими эффектами (рис. 3). Однако интерпретация эндотермических эффектов при низких температурах (до 200 ^{o}C) затруднена, так как адсорбированная вода и практически все присутствующие фазы дают эффекты

в этом интервале. Эндоэффекты при 175-180, 360, 480-490 °С можно отнести к $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ они указывают на ступенчатую дегидратацию пентагидрооксихлорида магния, уменьшение эффекта при 360 °С с увеличением доли КСО в составе вяжущего свидетельствует об уменьшении содержания $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$. Триоксигидрохлорид магния имеет эндоэффекты при 160–180, 200–220, 510–520 °С, также при 160–180 °С происходит дегидратация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Эндоэффект при 400 °С на кривых смешанного вяжущего указывает на перекристаллизацию сульфатных кальциевых фаз, также может принадлежать $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot MgCO_3 \cdot 6H_2O$ и $Mg(OH)_2$, а эффект при 550–580 °С свидетельствует о дегидратации присутствующего в образце $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

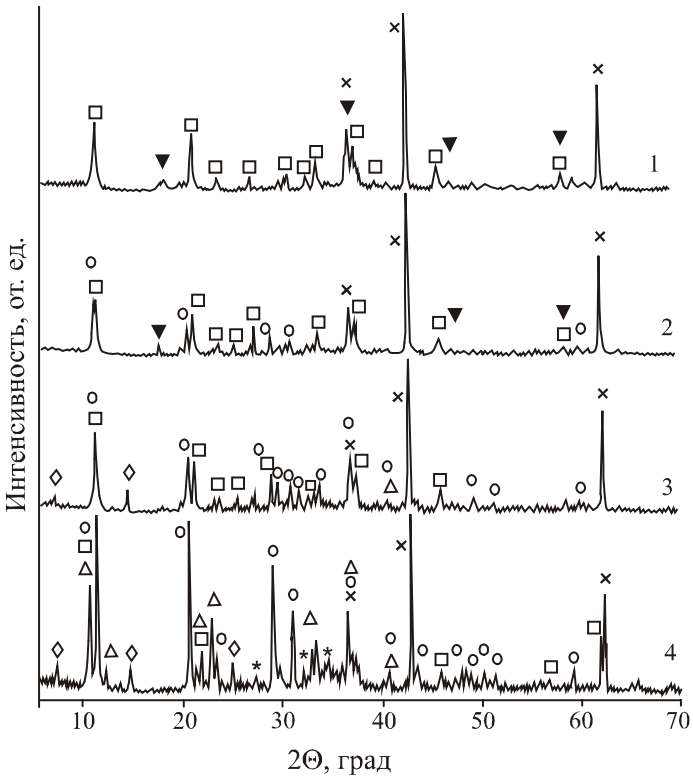


Рис. 2. Рентгенограммы оксихлоридного магнезиального вяжущего после выдержки 28 сут на воздухе и содержавшего 0, 15, 30 и 50 мас. % КСО (проба 2) кривые 1–4, соответственно. Обозначения: □□ — $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$, Δ — $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, o — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, x — MgO, ▼ — $Mg(OH)_2$, * — сфен, ◊ — $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot MgCO_3 \cdot 6H_2O$

Изучение процессов, протекающих при твердении композиции на основе каустического магнезита и КСО, показало, что введение дополнительного активного компонента (за счет его синтетической природы) в состав магнезиального цемента способствует повышению гидратационной активности оксида магния и степени его преобразования в оксигидрохлоридные комплексы. Структура смешанного магнезиального вяжущего характеризуется формированием гидрокарбонатных комплексов сложного состава, гипса,

триоксигидрохлорида магния и, как следствие, понижением доли пентаоксигидрохлорида магния и брусита. Повышение прочностных характеристик композиционного оксихлоридного магнезиального вяжущего связано с образованием в структуре камня гидрокарбонатных комплексов.

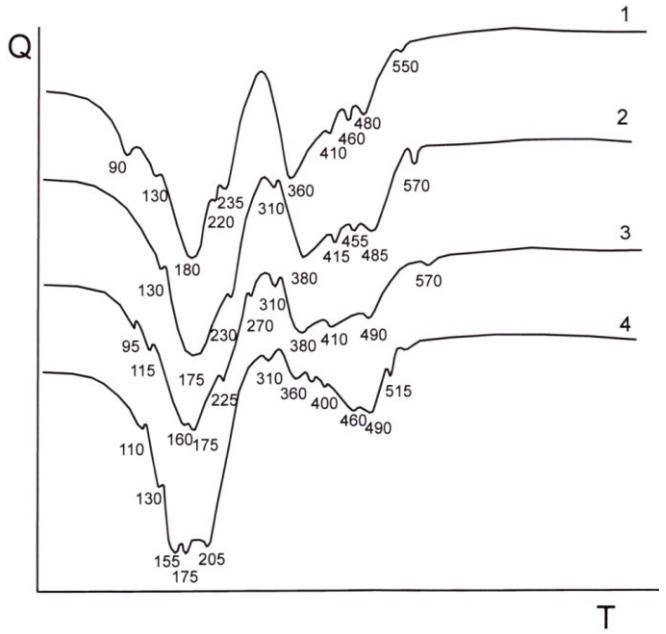


Рис. 3. Термограммы ДТА оксихлоридного магнезиального вяжущего после 28 сут твердения на воздухе и содержавшего 0, 15, 30 и 50 мас. % КСО (проба 2) кривые 1–4, соответственно; Q — дифференциальный тепловой эффект, T — температура (^{o}C)

Таким образом, проведенные исследования показали, что КСО, образующиеся в процессе сернокислотной переработки сфенового концентрата, являются эффективным компонентом оксихлоридного магнезиального вяжущего. Частичная замена дефицитного каустического магнезита промышленными химическими отходами позволит получить композиционные вяжущие не уступающие по основным показателям каустическому магнезиту, расширить ассортимент строительных материалов и изделий, снизить себестоимость продукции и уменьшить негативное влияние на окружающую среду.

Композиционное магнезиальное вяжущее можно использовать в производстве сухих быстро твердеющих строительных смесей, стеновых блоков, наливных полов, подоконных досок и других строительных изделий с улучшенными тепло- и звукоизоляционными свойствами.

Литература

1. Зырянова В. Н., Бердов Г. И., Верещагин В. И., Эрдман С. В. Магнезиально-диопсидовое вяжущее на основе диопсидовых отходов // Известия Вузов. Строительство. 2007. № 4. С. 48–51.

2. Зырянова В. Н., Лыткина Е. В., Бердов Г. И. Влияние минеральных наполнителей на свойства магнезиальных вяжущих // Техника и технология силикатов. 2010. № 2. С. 1–7.
3. Мирюк О. А. Магнезиальные композиции с использованием техногенных материалов // Технологии бетонов. 2015. № 5–6. С. 9–14.
4. Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И., Майорова Е. А. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих // Химическая технология. 2014. № 3. С. 167–172.
5. Герасимова Л. Г., Скороходова О. Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: Изд-во «ЛКМ-пресс», 2010. 224 с.
6. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Николаев А. И. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья. М.: Изд-во «ЛКМ-пресс», 2014. 238 с.
7. Лукутцова Н. П., Чудакова О. А., Хотченков П. В. Строительные растворы с нанодисперсной добавкой диоксида титана // Строительство и реконструкция. 2011. № 1. С. 66–69.
8. Senff L., Tobaldi D. M., Lucas S., Hotza D., Ferreira V. M., Labrincha J. A. Formulation of mortars with nano-SiO_2 and nano-TiO_2 for degradation of pollutants in buildings // Composites. 2013.V. 44. N 1. P.40–47.
9. Вила Гомез Х. Обзор по TiO_2 — фотокатализ и некоторые виды его применения в строительной промышленности // «ALITinform» Международное аналитическое обозрение. 2013. № 5. С. 72–87.
10. Патент РФ № 2246464. Композиция на основе магнезиального вяжущего / Леонтьев И. В., Крамар Л. Я., Королев А. С., Трофимов Б. Я., Баранов Р. С. Опубликовано 20.02.2005. Бюл. № 5.
11. Горбачева М. И., Игнатов В. И., Рябов Г. Г., Бородкин Н. Н. Композиционное водостойкое вяжущее на основе полуводного гипса // Строительные материалы. 1987. № 5. С. 26–27.
12. Мирюк О. А. Влияние вещественного состава на свойства сульфомагнезиальных композиций // Известие вузов. Строительство. 2011. № 2. С. 31–36.
13. Смешанные магнезиальные вяжущие / Тюкавкина В. В., Крашенинников О. Н., Гуревич Б. И., Гришин Н. Н., Пирайнен В. Ю., Трифонов В. В. // Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. Апатиты, 2010. Деп. в ВИНИТИ 15.03.2010. № 158-В2010. 20 с.

Сведения об авторах

Тюкавкина Вера Владимировна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru

Герасимова Лидия Георгиевна,
д. т.н., гл.н.с. лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Гуревич Бася Израильевна,
к.т.н., в.н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

УДК 666.952

В. В. Тюкавкина, А. Г. Касиков, Б. И. Гуревич

ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Аннотация

Показано, что порошки нанодисперсного кремнезема, полученные при выщелачивании магнезиально-железистых шлаков пригодны для использования в качестве добавки, способствующей улучшению строительно-эксплуатационных свойств цементных композиций. Для равномерного распределения частиц SiO_2 в объеме материала порошки кремнезема подвергать ультразвуковой обработке в присутствии поверхностно-активных добавок, либо использовать их совместно с суперпластификатором.

Ключевые слова:

нанодисперсный кремнезем, шлак, ультразвуковое диспергирование, поверхностно-активные вещества, суперпластификатор, прочность, цемент

V. V. Tyukavkina, A. G. Kasikov, B. I. Gurevich

CEMENT COMPOSITES BASED ON SILICON-CONTAINING PRODUCTS OF REPROCESSED COPPER-NICKEL PROCESS SLAG

Abstract

The feasibility of applying nano-size silica powders obtained by leaching of magnesia-ferrous slag as admixtures improving the constructional-operational properties of cement compositions is discussed. A uniform distribution of SiO2 particles within the material bulk can be achieved by ultrasound treatment of the silica powders in the presence of surface-active additives or by using them with super plasticizer.

Keywords:

nano-size silica, slag, ultrasound dispersing, surface-active substances, super plasticizer, strength, cement

В настоящее время перед строительной отраслью остро стоит проблема обеспечения высоких функциональных свойств применяемых материалов. Основным направлением совершенствования цементных композиций является энерго- и ресурсосбережение, улучшение технологичности, повышение прочности и долговечности. Использование наноматериалов в строительной отрасли дает возможность получения новых, улучшенных технико-эксплуатационных характеристик материалов. Наночастицы с большой удельной поверхностью от 50 до 1000 $м^2/г$ отличаются высокой химической активностью. Они могут действовать как центры, ускоряющие реакции гидратации силикатов кальция и образование гидратов C-S-H, а также как наполнители, повышая плотность бетона и уменьшая его пористость. Большинство работ в области применения наночастиц для направленного улучшения характеристик бетона относится к нано-SiO_2 [1–13]. Согласно, данным приведенным в этих работах, наночастицы SiO_2 способствуют повышению прочности, водонепроницаемости, иммобилизации Ca, продлевают срок эксплуатации бетона. Применение таких добавок позволяет производить и успешно эксплуатировать материалы высокой (55–80 МПа) и сверхвысокой (свыше 80 МПа) прочности, низкой проницаемости, повышенной коррозионной стойкости.

В ИХТРЭМС в лабораторных условиях при выщелачивании отвальных магнезиально-железистых шлаков комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» растворами соляной и серной кислот были получены порошки аморфного кремнезема с высокой удельной поверхностью 193–750 $м^2/г$, диаметром пор 3.65–15.22 нм и глубиной пор 3.77–10.97 нм. Частицы SiO_2 имеют сильно разрыхленную поверхность, слипаются в конгломераты размерами от 3 до 300 мкм [14]. С использованием порошков кремнезема в составе композиции на основе каустического магнезита и раствора хлористого магния разработано водостойкое магнезиальное вяжущее с коэффициентом размягчения 0.80–0.96 и прочностью при твердении в воде 40–50 МПа [15].

В данной работе оценена эффективность использования порошков кремнезема, полученных при выщелачивании магнезиально-железистого шлака, в составе портландцемента и мелкозернистого бетона (МЗБ) на его основе, а также изучены способы введения нанодисперсной добавки в цементную композицию.

Свойства порошков кремнезема, используемых в работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав и поверхностные свойства порошков SiO_2

Показатели	Условия получения добавки	
	из раствора сернокислотного выщелачивания шлака (проба 1)	остаток солянокислотного выщелачивания шлака (проба 2)
Содержание SiO_2, мас.%	78.8	78.3
Удельная поверхность, $м^2/г$	502	276
Объем пор, $см^3/г$	0.278	0.717
Средний диаметр пор, нм	3.15	12.20
Средняя глубина пор, нм	2.97	7.93
Размер частиц, нм (расчетный) по Sуд.	5.3	9.7

Для изучения влияния порошков кремнезема, полученных при соляно- и сернокислотном выщелачивании шлака, на свойства цементной композиции использовали портландцемент CEM II/A-V 42,5R (Норвегия) и кварцевый песок с модулем крупности 2.54. Из цементного теста нормальной густоты готовили образцы размерами 2×2×2 см, которые твердели при температуре 20±2 ^oC и относительной влажности воздуха 90–95%. Из цементного раствора при соотношении цемента к песку 1:3 формовали образцы-балочки размерами 40×40×160 мм, которые твердели в воде. Процесс приготовления цементной композиции осуществлялся в лабораторном планетарном смесителе и включал следующие стадии: перемешивание аморфного порошка кремнезема с водой в течение 120 с, затем добавление цемента и перемешивание в течение 30 с, далее постепенное добавление песка и перемешивание в течение 120 с. Содержание добавки изменяли от 0.001 до 5 мас. % от вяжущего. Испытание образцов на основе портландцемента проводили в соответствии требованиям ГОСТ 310.4-81 и ГОСТ 30744-2001. Эффективность действия добавок оценивали как отношение прочности при сжатии цемента с добавками к прочности цемента без добавок.

Выполненные эксперименты показали, что введение порошка диоксида кремния, полученного при солянокислотном выщелачивании шлака, в систему портландцемент-песок-вода приводит к повышению прочности при сжатии до 12–24 % при массовом содержании добавки начиная от тысячных долей процента по отношению к цементу (рис. 1).

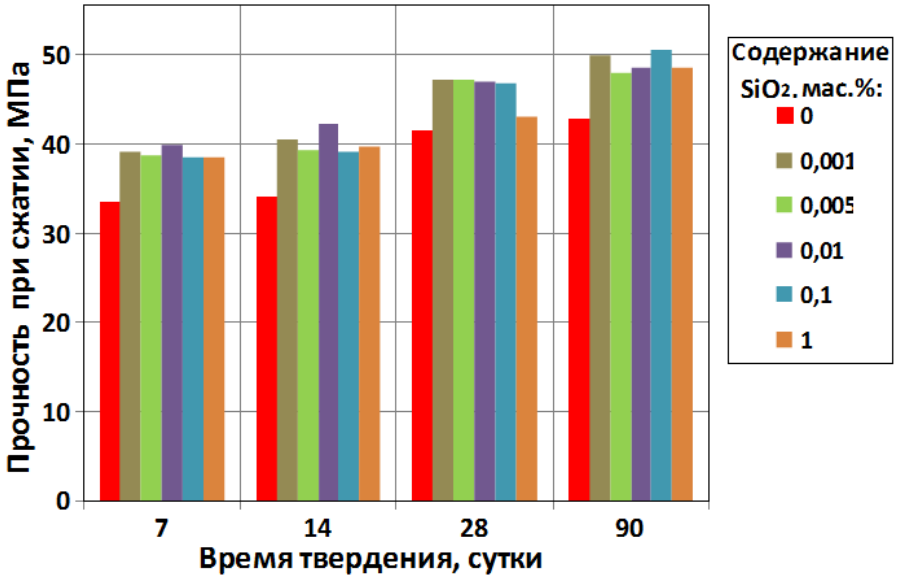


Рис. 1. Влияние кремнийсодержащей добавки
на прочностные свойства мелкозернистого бетона

Зависимость повышения прочности от массового содержания добавки носит немонотонный характер. Основная проблема заключается в агломерации частиц SiO_2 в крупные довольно прочные агрегаты, что препятствует равномерному распределению их по всему объему материала. Вместе с тем, известно, что одним из технологических приемов предотвращения агломерации нано- и ультрадисперсных частиц является введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и суперпластификаторов (СП) [16–18].

Для устранения агломерации и равномерного распределения частиц SiO_2 в объеме цементной композиции порошки кремнезема были подвергнуты ультразвуковому диспергированию (УЗД) при помощи диспергатора УЗД2-0.1/22 с рабочей частотой 22 кГц. Диспергирование порошков кремнезема проводили в водной среде, либо в насыщенном известковом растворе, а также в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) в виде гексаметафосфата натрия. Время диспергирования составляло 15 минут. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Проведенные исследования показали, что диспергирование добавки в водной среде не оказывает существенного влияния, прирост прочности цементного камня в зависимости от сроков твердения составил 5–8 %. Ультразвуковая обработка кремнезема в присутствии ПАВ и в насыщенном известковом растворе позволила повысить 28 суточную прочность цементного камня на 36–38 % , через 360 сут твердения – на 35–43 %.

Таблица 2

Влияние условий диспергирования кремнезема
на прочностные свойства цементного камня
(состав 1:0, образцы 2x2x2 см, нормальная густота 32.5 мас. %)

Условия диспергирования SiO_2	Содержание SiO_2 (проба 1), мас. %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут		
		3	28	360
-	0	66.2	74.4	80.8
В воде	0.5	71.1	80.7	85.0
В воде +0.15% ПАВ	0.5	75.0	101.4	109.4
В насыщенном известковом растворе	0.5	75.8	101.1	115.9

Улучшение свойств мелкозернистого бетона наблюдается также при одновременном введении диспергируемого кремнезема и пластифицирующей добавки. В работе использовали пластифицирующую добавку на основе эфира поликарбоксилата Glenium® ACE 430. Эксперименты показали, что снижение водоцементного отношения и совместное введение добавок кремнезема и суперпластификатора в систему портландцемент-песок-вода приводит к повышению прочности при сжатии после 28 суток твердения в воде на 35–46 %, при изгибе – на 32–41 % (табл. 3). Наибольший прирост прочности цементного камня наблюдается в начальные сроки твердения: после 3-х суток твердения прочность при сжатии увеличивается на 56–80 %, при изгибе — 15–55%.

Таблица 3

Влияние кремнезема и суперпластификатора
на прочностные свойства мелкозернистого бетона

Содержание добавки, мас.%		В/Ц	Предел прочности, МПа, в возрасте, сут					
			при изгибе			при сжатии		
			3	7	28	3	7	28
–	–	0.5	6.5	6.4	8.1	30.2	37.5	44.0
–	0.67	0.4	5.8	6.0	6.1	39.5	41.0	46.3
SiO_2 после солянокислотного выщелачивания								
0.05	0.67	0.42	10.1	8.3	8.6	51.8	60.3	61.0
0.3	1.0	0.40	9.7	8.2	8.7	51.7	55.8	60.2
1.0	0.8	0.44	9.3	8.4	8.9	60.2	61.0	62.5
5.0	1.0	0.43	8.3	8.6	8.8	51.2	63.0	64.4
SiO_2 после сернокислотного выщелачивания								
0.3	0.67	0.43	8.8	8.7	9.1	54.3	55.0	63.3
1	0.67	0.45	7.7	9.3	9.2	49.0	55.0	59.9
3	0.67	0.47	7.5	8.4	8.8	47.0	50.2	59.5

Изучение структуры затвердевшего цементного камня, модифицированного нанодисперсной добавкой кремнезема, при помощи сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 420 фирмы «ZEISS» (Германия) оснащённом энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 400 фирмы «OXFORD Instrument» (Великобритания) показало, что механизм повышения прочности бетона обусловлен наличием в микропорах тонковолокнистых кристаллов переплетающихся между собой (рис. 3). Такие кристаллы армируют поры, создают плотную и прочную микроструктуру, что способствуют упрочнению цементного камня.

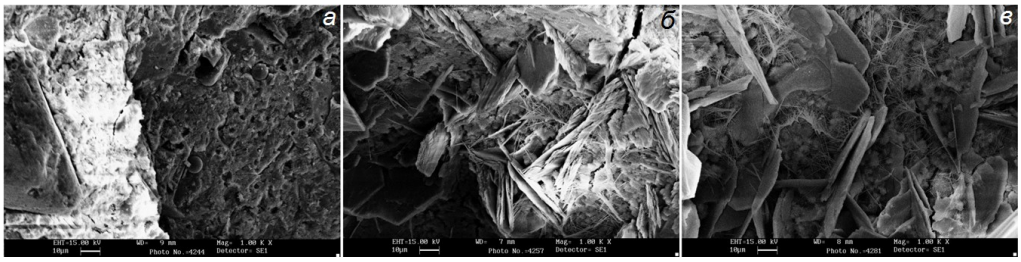


Рис. 3. Структура мелкозернистого бетона в возрасте 28 сут, без добавки (*а*), с добавкой 0.1 (*б*) и 5 (*в*) мас. % SiO_2

Изучение физико-химических процессов гидратации и продуктов твердения цементного камня модифицированного добавкой кремнезема при помощи рентгенофазового и дифференциально-термического (ДТА) анализов показало, что SiO_2 оказывает ускоряющее действие на гидратацию силикатов кальция и образование гидросиликатов кальция (с увеличением содержания добавки кремнезема в вяжущем на дифрактограмме наблюдается уменьшение рефлексов клинкерных минералов и увеличение рефлексов, принадлежащих гидросиликатам кальция), а также способствует уменьшению количества $Ca(OH)_2$. По данным термогравиметрии при температуре 480 ^oC, соответствующей разложению портландита, потери массы в цементном камне без добавки SiO_2 после 28 суток твердения составляют 5.73 мас. %, а в модифицированном добавкой 5 мас. % SiO_2 — 0.84 мас. %.

Таким образом, установлено, что порошки нанодисперсного кремнезема, полученные при выщелачивании магнезиально-железистых шлаков пригодны для использования в качестве добавки, способствующей улучшению строительно-эксплуатационных свойств цементных композиций. Добавка порошков кремнезема оказывает ускоряющее действие на гидратацию силикатов кальция и образование гидросиликатов кальция, а также способствует уменьшению доли $Ca(OH)_2$.

Для равномерного распределения частиц SiO_2 в объеме материала и устранения агломерации порошки кремнезема необходимо подвергать ультразвуковой обработке в присутствии поверхностно-активных добавок, либо использовать их совместно с суперпластификатором при одновременном снижении водоцементного отношения.

Применение таких добавок позволит экономить цемент и при этом получать высокопрочные быстротвердеющие композиции.

Литература

1. Нанокремнезем: повышение прочности бетона / Потапов В., Кашутин А., Сердан А., Шалаев К., Горев Д. // Наноиндустрия. 2013. № 3(41). С. 40–48.
2. Puentes J., Barluenga G., Palomar I. Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age and on hardened porosity and permeability // Constr. Build. Mater. 2015. V. 81. P. 154–161.
3. Yu R., Spiesz P., Brouwers H. J. H. Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount // Constr. Build. Mater. 2014. V. 65. P. 140–150.
4. Урханова Л. А., Лхасаранов С. А., Бардаханов С. П. Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 52–55.
5. Кашутин А. Н., Потапов В. В., Шалаев К. С. и др. Применение нанодобавки кремнезема для повышения прочности при сжатии строительного раствора М200 // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. Ч. 2. С. 275–280.
6. Урханова Л. А. Исследования возможности применения наномодификаторов в технологии эффективных строительных материалов // Технологии бетонов. 2014. № 2. С. 52–55.
7. Land G., Stephan D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. N 2. P. 1011–1017.
8. Лесовик В. В., Потапов В. В., Алфимов Н. И., Ивашов О. В. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов // Строительные материалы. 2011. № 12. С. 85–88.
9. Калашников В. И., Ерофеев В. Т., Мороз М. Н. и др. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов // Строительные материалы. 2014. № 5. С. 88–91.
10. Лукутцова Н. П., Матвеева Е. Г. Роль микро- и нанодисперсных добавок в структурообразовании мелкозернистых бетонов // Технологии бетонов. 2013. № 10. С. 41–42.
11. Потапов В. В., Туманов А. В., Горбач В. А. и др. Получение комплексной добавки на основе нанодисперсного диоксида кремния для повышения прочности бетона // Химическая технология. 2013. № 7. С. 394–401.
12. Брыков А. С., Камалиев Р. Т., Мокеев М. В. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 2. С. 211–216.
13. Каприелов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов // Бетон и железобетон. 1995. № 4. С. 16–20.
14. Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И., Майорова Е. А. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих // Химическая технология. 2014. № 3. С. 167–172.
15. Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И., Семушин В. В. Продукты гидратации магнезиального цемента модифицированного добавкой аморфного кремнезема // Техника и технология силикатов. 2015. № 1. С. 6–11.
16. Брыков А. С., Камалиев Р. Т., Мокеев М. В. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 2. С. 211–216.

17. Лесовик В. В., Потапов В. В., Алфимов Н. И., Ивашов О. В. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов // Строительные материалы. 2011. № 12. С. 85–88.
18. Артамонова О. В., Чернышов Е. М. Концепция и основания технологий наномодифицирования структур строительных материалов. Часть 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 82–90.

Сведения об авторах

Тюкавкина Вера Владимировна,
к.т.н., с.н.с. лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru

Касиков Александр Георгиевич,
к.х.н., и.о. в.н.с., зав. сектором гидрометаллургии ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: kasikov@chemy.kolasc.net.ru

Гуревич Бася Израильевна,
к.т.н., в.н.с. лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

УДК 667.622.1

Е. С. Щукина, Ю. Г. Киселев, Г. О. Самбуров

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ИЗОЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация

Показана возможность получения диоксид титана для изолирующих материалов из титанового соединения (сульфат титанил аммония), выделенного при сернокислотной переработке титанита. Определены условия сернокислотной переработке титанита, а также подобраны оптимальные параметры кристаллизации титановой соли. Предложено два метода перевода сульфат титанил аммония в диоксид титана – термический гидролиз раствора соли и термолиз соли. Изучены физико-химические и морфологические свойства диоксида титана функционального назначения, полученного методом гидролиза и термолиза титановой соли.

Ключевые слова:

сфеновый концентрат, диоксид титана, сульфат титанил аммония, гидролиз, термолиз, анатаз, рутил, сернокислотное вскрытие

E. S. Shchukina, Yu. G. Kiselev, G. O. Samburov

PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE FOR INSULATING MATERIALS

Abstract

It is shown that titanium dioxide for insulating materials can be obtained from a titanium compound (ammonium titanyl sulphate) resulting from the sulphuric acid process of

titanite. The conditions of sulphuric acid treatment of titanite and optimal parameters for the titanium salt crystallization have been determined. It is proposed that the ammonium titanyl sulphate should be converted to titanium dioxide using two techniques: thermal hydrolysis of the salt solution or the salt thermolysis. The physical-chemical and morphological properties of functional titanium dioxide obtained by hydrolysis and thermolysis of the titanium salt have been investigated.

Keywords:
sphene concentrate, titanium dioxide, ammonium titanyl sulphate, hydrolysis, thermolysis, anatase, rutile, sulphuric acid leaching

В связи с развитием современных отраслей техники появилась необходимость в создании новых марок диоксида титана функционального назначения. Производство таких материалов относится к разряду малотоннажных, а специфические свойства гарантируют высокое качество продукции, выпускаемой с их участием. Например, при изготовлении многих видов герметизирующих материалов, в том числе и строительного назначения, ингредиентом в составе их рецептур является диоксид титана, обеспечивающий помимо высоких механических показателей герметизирующего слоя, дополнительно диэлектрические и термостабилизирующие свойства. Диоксид титана в составе непрозрачных герметиков и клеев также выполняет функцию матирующего компонента. Одним из факторов, играющих решающую роль в повышении функциональных свойств герметика, является дисперсность частиц наполнителя, маслоемкость, показатель которой характеризует активность поверхности частиц порошка, содержание водорастворимых соединений и др. Отечественные производители герметиков используют наполнитель, выпускаемый как пигментный TiO_2, который в силу специфики его получения зачастую по многим критериям не удовлетворяет необходимым требованиям. Это снижает качество конечного продукта. Также для этих целей применяют диоксид титана с показателями свойств на марку ТС. Такой продукт используется в качестве инертного наполнителя в резино-технической промышленности, в производстве теплостойких резин и герметиков (фирма Стеллиум, г. Нижний Новгород). Свойства его приведены в таблице 1. Однако стоимость такого наполнителя достаточно высокая, поскольку для его получения используется дорогие реагенты [1-4].

Таблица 1

Физико-химические свойства диоксида титана марки ТС

Наименование показателей и единицы измерения	Норма для марок:			
	ТС		АОФ*	А-1*
	Тип I	Тип II		
1	2	3	4	5
Массовая доля двуокиси титана, % не менее	96.5	96.5	96.5	98.5
Массовая доля соединений серы в пересчете на SO_3, %	0.05–0.10	Не более 0.15	Не более 0.15	–
Массовая доля кремния в пересчете на SiO_2, % не более	1.0	1.0	1.0	0.03
Массовая доля магния в пересчете на MgO, %	0.1–0.2	0.1–0.2	0.1–0.2	–

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
Массовая доля алюминия в пересчете на Al_2O_3, %	0.1–0.4	0.1–0.4	0.1–0.4	–
Массовая доля летучих веществ, % не более	0.5	0.5	0.5	0.5
pH водной суспензии	6.5–7.5	6.5–7.5	6.5–7.5	4.0
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой 0056, % не более	0.1	0.1	0.1	
Масляное число, мл/100 г продукта	65–69	70–75	35–50	
Насыпная масса, кг/м^3	300–450	300–450	450–550	
Массовая доля частиц размером до 2 мкм, % не менее	90	90	85	
Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe_2O_3, % не более				0.03
Массовая доля суммы оксидов натрия и калия (Na_2O+K_2O), % не более				0.05

*Диоксид титана анатазной модификации.

В данной статье приведены результаты исследований по получению диоксида титана для герметиков из титанового сырья в виде титанита при комплексной переработке апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения [5, 6].

Объекты и методы исследований

В качестве исходного концентрата был выбран сфеновый концентрат (титанит). Данный сырьевой источник в мировой практике не используется. Концентрат соответствует требованиям ТУ 1715-081-00203938.

Один из вариантов сернокислотной переработки сфенового концентрата предполагает получение в качестве конечных продуктов титановой соли — сульфат титанил аммония (СТА) — $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ [7]. Процесс осуществляется следующим образом. Измельченный порошок минерального концентрата (содержание TiO_2 36 %) вводится в раствор серной кислоты (550–650 г/л) нагретый до 80–90 ^oC, массовый расход порошка по отношению к объему серной кислоты соответствует отношению $T : V_ж = 1 : 3$. Полученную суспензию нагревают и выдерживают в режиме кипения при перемешивании в течение 10 ч с возвратом парогазовой фазы в зону реакции. По окончании указанного времени суспензию охлаждают и отделяют жидкую фазу от продуктов реакции и невскрытых частиц концентрата. В жидкой фазе определяют содержание титана(IV) по TiO_2 и H_2SO_4. Скорость процесса выщелачивания, а также степень перехода титана(IV) из сфена в растворимое состояние рассчитывают по формуле: $R = c \cdot V / m \cdot \tau$, где c – концентрация TiO_2 в растворе, моль/л;V — объем раствора, л; m — масса концентрата, г; τ — продолжительность процесса, ч. Процесс взаимодействия активированного измельчением титанита с серной кислотой в исследуемой области изменения ее концентрации протекает по реакции:

$$CaSiTiO_5+2H_2SO_4=TiOSO_4+\downarrow CaSO_4+\downarrow SiO_2 \cdot xH_2O+H_2O.$$

При этом происходит переход Ti(IV) в жидкую фазу и образование твёрдых продуктов реакции — сульфата кальция и аморфного $SiO_2 \cdot xH_2O$. Титан(IV) из-за высокой растворимости в указанных условиях концентрируется в жидкой фазе. Поскольку процесс растворения титанита относится к гетерогенному и протекает на поверхности раздела жидкой (раствор серной кислоты) и твердой фаз (частицы титанита), то скорость его может зависеть не только от концентрации серной кислоты и температуры, инициирующих разрушения кристалла, но и от величины этой поверхности, т.е. от дисперсности частиц. Вначале выщелачивание титана(IV) из сфена в жидкую фазу протекает достаточно интенсивно (I стадия — примерно в течение от 3.5 до 4 часов). Положительное влияние на скорость реакции оказывают повышение концентрации H_2SO_4, ее расхода и температуры. По мере увеличения в реакционной массе количества твердых продуктов реакции процесс замедляется [8]. Анализ твердой фазы, проведенный с помощью РФА, свидетельствует о том, что продукты реакции (аморфный $SiO_2 \cdot xH_2O$ и кристаллический $CaSO_4$) формируются в виде индивидуальных фаз, и, по всей вероятности, образуют на поверхности частиц сфена пористую оболочку. Скорость дальнейшего извлечения Ti(IV) из сфена определяется скоростью диффузии реагента через эту оболочку (II стадия – от 4 до 10 часов). Механизм растворения на обеих стадиях процесса одинаков, изменяется только его скорость (рис. 1).

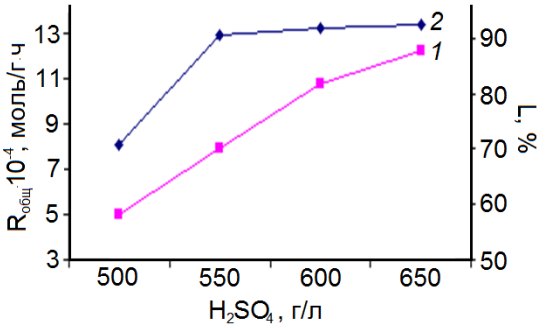


Рис. 1. Влияние кислотности раствора на скорость выщелачивания титана из сфена $R_{общ}$ (1) и степень извлечения титана в жидкую фазу L (2)

В таблице 2 приведен состав сернокислых титансодержащих растворов (продукционный раствор), полученных при выщелачивании сфенового концентрата. Полученные при разложении сфенового концентрата растворы использовались для получения титановой соли СТА по известной методике [9].

Таблица 2

Состав продукционных растворов

№ п/п	Концентрация H_2SO_4, г/л	Концентрация TiO_2, г/л	Концентрация H_2SO_4., г/л	Концентрация $H_2SO_{4своб.}$, г/л
1	500	100.2	438.0	315.0
2	550	112.6	470.0	331.5
3	600	125.6	523.9	369.4
4	650	128.7	558.1	375.1

Изображение частиц СТА, полученное с методом СЭМ приведено на рисунке 2.

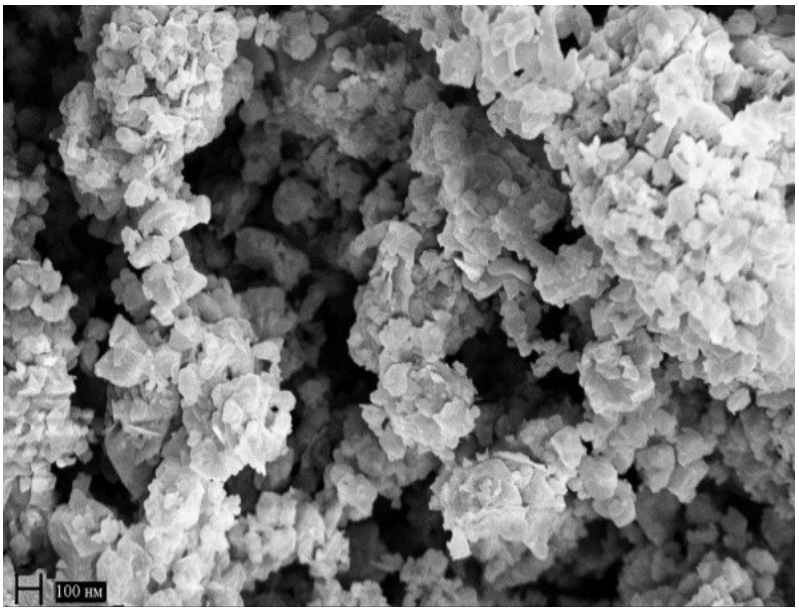


Рис. 2. SEM изображение частиц соли СТА

Методы перевода СТА в диоксид титана — термический гидролиз раствора соли (способ 1)и термолиз соли (способ 2). Образцы диоксида титана измельчали с использованием лабораторной вибрационной мельницы — КМ-1 и определяли их свойства. Структурный состав образцов устанавливали с помощью РФА — ДРОН 2, ДРФ SiemensD 5000 и оптическими методами с помощью поляризационного микроскопа LEICADM-2500P. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу BET с сорбцией-десорбцией азота. Свойства диоксида титана, приведенные в таблице 4, устанавливали по стандартным методикам (ГОСТ 9808-84) и с использованием методов, описанных в работе [10].

Результаты и их обсуждение

Отмечено, что в процессе термического гидролиза раствора с концентрацией TiO_2 от 50 до 100 г/л, формируется твердая фаза, частицы которой имеют различную дисперсность и морфологию [11]. В частности, в разбавленных растворах большая часть титана(IV) находится в форме гидроксо(оксо) комплексов и рост частиц происходит преимущественно за счет водородной связи с образованием агломератов твердой фазы соответствующей формуле $TiO(OH)_2$ с объемной структурой («коллоиднохимический» механизм). Такие образования обладают избыточным зарядом, что удерживает на их поверхности маточный раствор и затрудняет разделение суспензии при ее фильтровании. При прокаливании осадка происходит спекание частиц и уменьшение их удельной поверхности. Повышение концентрации титана(IV) в растворе направляет формирование твердой фазы по «кристаллохимическому»

механизму, когда увеличение размера частиц происходит преимущественно за счет мостикового кислорода. В этом случае структура образующегося гидроксидного осадка становится более упорядоченной, компактной. Состав такого осадка соответствует формуле — $TiO_2 \cdot nH_2O$ (n = 2–3). При его прокаливании кристаллизуется диоксида титана, частицы которого агломерируются, образуя крупнодисперсный материал. Так, при 750 °С в течение 2 часов гидроксид титана кристаллизуется в виде анатаза, а при 850 °С анатаз частично переходит в рутил с уплотнением структуры продукта и уменьшением удельной поверхности его частиц, что приводит к уменьшению его органофильности (масляное число). При этом показатель разбеливающей способности (R) возрастает, т.е. повышаются пигментные свойства диоксида титана. Этот показатель важен при получении непрозрачных изолирующих продуктов (табл. 3).

Таблица 3

Влияние концентрации титана(IV) в растворе на свойства диоксида титана

TiO_2, г/л	750 °С				850 °С			
	НМ, кг/м^3	МЧ, г/100г	R, усл. ед.	$S_{уд}$, м^2/г	НМ, кг/м^3	МЧ, г/100г	R, усл. ед.	$S_{уд}$, м^2/г
50	930	25.9	280	7.2	1080	21.7	250	3.9
75	1160	23.5	330	10.3	1240	21.0	300	8.2
100	1200	22.0	500	15.0	1300	18.5	550	10.5

Примечание. НМ — насыпная масса, МЧ — масляное число.

Таблица 4

Поверхностные свойства диоксида титана

Объект для термолиза	Показатели			
	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	$V_{микропор}$, см^3/г·10^{-3}	Масляное число, г/100г
СТА	38.2	0.25	1.09	73.4

Из-за слабой органофильности такие продукты, по всей вероятности, будут плохо совмещаться с органическим связующим при диспергировании, что ухудшит свойства конечного продукта, в частности герметика.

При реализации второго способа получения диоксида титана из СТА используется твердофазный процесс формирования диоксида титана [12]. Хотя подобный синтез и связан с необходимостью использования достаточно сложной системы газо-пылеулавливания, однако он относится к разряду твердофазных процессов и поэтому экологически более безопасен, чем жидкофазные способы.

Термолиз соли протекает с образование диоксида титана в анатазной форме. Влияние температуры на кинетику разложения СТА с получением оксидов приведено на рисунке 3.

Разложение соли за первые 30 минут пребывания в зоне высокой температуры протекает с большой скоростью и, чем выше температура, тем скорость выше (рис. 3). Далее процесс замедляется и через 6 ч практически заканчивается независимо от выбранных температурных режимов.

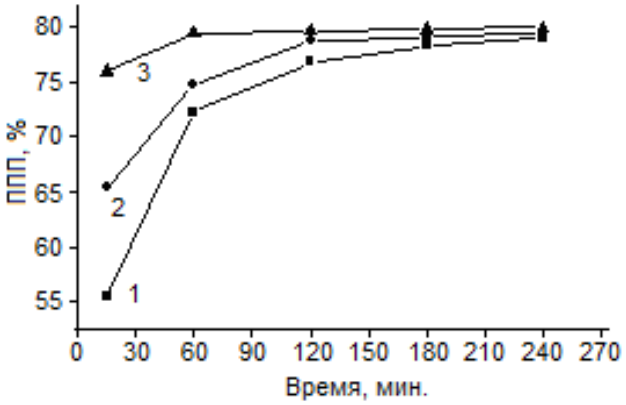


Рис. 3. Кинетика разложения СТА при температурах 600 (1), 700 (2), 850 (3) ^{o}C

При температуре 700-750 ^{o}C достигается приемлемый для диоксида титана показатель насыпной массы – 400 г/м^3 без его спекания (рис. 4). Повышение температуры прокаливания СТА более 750 ^{o}C сопровождается снижением этого показателя, что обусловлено уплотнение структуры, снижающей показатель насыпной массы. Факт последнего предположения подтверждается и более низким показателем удельной поверхности формирующихся частиц (рис. 5).

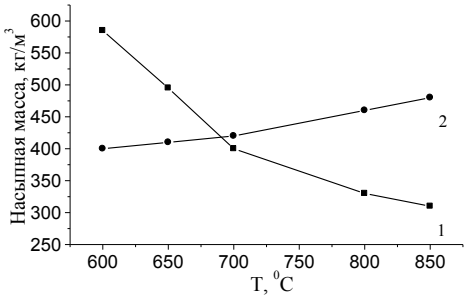


Рис. 4. Влияние температуры на насыпную массу (время 3 ч) диоксида титана, полученного по способу 1 (1) и способу 2 (2)

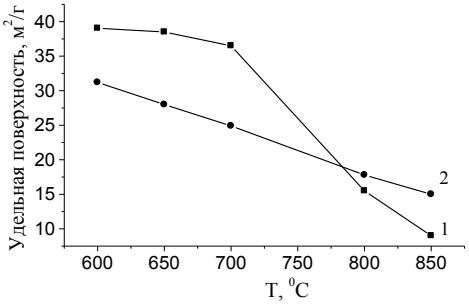


Рис. 5. Влияние температуры на $S_{уд}$ (время 3 ч) диоксида титана, полученного по способу 1 (1) и способу 2 (2)

Поверхностные свойства диоксида титана, полученного термолизом СТА (время — 2 ч, температура — 750 ^{o}C), приведены ниже.

У анализируемой пробы диоксида титана отношение объёма микропор на поверхности частиц к общему объему пор не превышает 1.5 %. Остальной объем приходится на более крупные поры, обеспечивающие высокий показатель поглощения органического связующего (МЧ).

При термолизе соли получается продукт с наноразмерными частицами представленными фракцией от 20 до 40 нм (рис. 6). Значительно крупнее частицы формируются из гидратированного прекурсора, выделенного

в процессе термического гидролиза раствора СТА от 120 до 200 нм. Наноразмерный характер полученных при термолизе продуктов должен способствовать повышению скорости диспергирования компонентов рецептуры, что будет способствовать росту их технических свойств. Присутствие в наполнителе рутила, характеризующегося стабильной кристаллической структурой способствует повышению термостойкости герметиков.

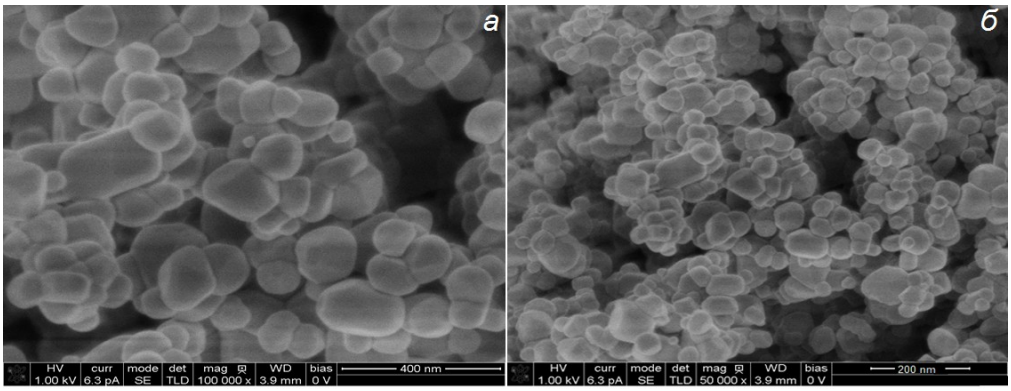


Рис. 6. SEM изображение образца TiO_2, полученного термическим гидролизом СТА (*а*), термолизом СТА (*б*)

Таким образом, проведенные исследования показали, что диоксид титана функционального назначения (для изолирующих материалов) может быть получен из титанового соединения СТА, выделенного при сернокислотной переработке титанита. Разработаны условия получения методами термического гидролиза и термолиза СТА диоксида титана марки ТС, которая рекомендуется для использования в термостойких герметиках.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-43-510977.

Литература

1. Смыслова Р. А., Котлярова С. В. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. М.: Химия, 1976. 87 с.
2. Клеи и герметики / Под редакцией Д. А. Кардашова. М.: Химия, 1978. 200 с.
3. Мудров О. А., Савченко И. М., Шитов В. С. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении. Л.: Судостроение, 1981. 119 с.
4. Сборник трудов международной научно-практической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» / Под редакцией О. В. Гладкова. Нижний Новгород. 2013. 227 с.
5. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1991. 116 с.
6. Калинников В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999. 225 с.

7. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Лазарева И. В., Матвеев В. А. Использование сфенового концентрата для получения сорбентов // Обогащение руд. 2005. № 4. С. 31–34.
8. Лазарева И. В. Разработка технологии композиционных пигментов из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд. Дисс. канд. техн. наук. Апатиты. 2005. 148 с.
9. Щукина Е. С. Герасимова Л. Г., Охрименко Р. Ф. Технология комплексной соли титана(IV) и алюминия, используемой в качестве дубителей кож // Химическая технология. 2012. № 5. С. 263–268.
10. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. М: Высшая школа. 1987. 253 с.
11. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Maslova M. V., Ohrimenko R. F. Preparation of Titanium Dioxide for Heat_Resistant Sealants // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. N 5. P. 617–621.
12. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Получение титансодержащих материалов при переработке сфена и перовскита // Химическая технология. 2009. № 11. С. 674–680.

Сведения об авторах

Щукина Екатерина Сергеевна,
к.т.н., н.с. лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов
ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а
Эл. почта: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Киселев Юрий Геннадьевич,
инженер лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов
ИХТРЭМС КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а

Самбуров Глеб Олегович,
Студент 5 курса Апатитский филиал ФГБОУ ВО МГТУ
Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 50а

Выпуск сборника научных трудов приурочен к 80-летию со дня рождения профессора Виктора Николаевича Макарова (5.09.1937–27.08.2004), известного ученого – геолога, специалиста в области строительного материаловедения и геоэкологии. Материалы, представленные в издании, посвящены изучению актуальных геоэкологических проблем, связанных с переработкой природного сырья и техногенных отходов горно-обогатительных и химических производств, получению строительных и технических материалов.

Книга представляет интерес для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области геоэкологии, рационального использования минерального сырья, строительного материаловедения, обогащения полезных ископаемых.

ISBN 978-5-91137-365-8

9 785911 373658

Российская Академия Наук

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева

РОССИЯ, 184209, Мурманская область, г.Апатиты, ул.Ферсмана, 26а

РИО КНЦ