



Рис. Зависимость прочности при сжатии от температуры обработки образцов. Состав мертеля, мас. %: 1 - шамот 70, глина 15, ФА 15; 2 - шамот 75, глина 15, ФА 10, NiO 3 сверх 100%.

Составы существенно различаются по характеру влияния температурной обработки на прочностные свойства при температурах 900 - 1000°C. Вплоть до температуры 800°C прочности образцов близки, при более высокой температуре наблюдается упрочнение состава с добавлением NiO и снижение прочности образца 2п (шамот, глина, ФА).

Выполненные исследования показали принципиальную возможность использования композиции $AlPO_4 + H_3PO_4$ (ФА) в составе мертелей для шамотной футеровки сушильных агрегатов. Получены данные, свидетельствующие о положительном влиянии NiO на свойства фосфатсодержащих составов.

Литература

- Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М: Химия. – 1976. – 199 с.
 Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия. – 1974. – 160 с.

ON THE USE OF AMORPHOUS SILICA (A PRODUCT OF NEPHELINE DIGESTION BY ACID) IN PRODUCTION OF BUILDING AND TECHNICAL MATERIALS

V.A. Matveev, D.V. Mayorov, K.V. Zakharov

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KolSC RAS

The problem of comprehensive processing of Kolan nepheline with acids is considered. It is shown that acidic methods of nepheline concentrate treatment yield not only alumina, soda and potash but also other products such as Si-Stoff, amorphous silica, sodium alkali, and liquid glass that can be turned into advanced building materials.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА – ПРОДУКТА КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, К.В. Захаров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН, zotov@chemy.kolasc.net.ru

Одной из крупнейших технических задач Баренцева региона является решение проблемы повышения комплексности использования апатито-нефелиновых руд Кольского полуострова. Решению этой проблемы уделялось очень большое внимание с самого начала разработки апатитовых

месторождений. Однако если степень извлечения апатита из апатито-нефелиновых руд в настоящее время достигает 90%, то нефелина извлекается не более чем на 10%, а остальные 90% и все сопутствующие минералы – эгирин, сфен, титаномагнетит и др. полностью сбрасываются в хвостохранилища с хвостами обогащения. Основным компонентом их является нефелин (до 60% по массе). За годы перестройки производство нефелинового концентрата не только не возросло, но и упало с 1,6 млн.т до 800 тыс. т.

Практически единственным потребителем нефелинового концентрата остался Пикалевский глиноземный завод, где он перерабатывается на глинозем, соду, поташ и цемент по методу спекания с известняком. Этот метод переработки нефелина, не смотря на резкое изменение экономической конъюнктуры в стране, оказался экономически эффективным и в новых условиях. Однако, необходимость производства 10 тонн цемента на 1 тонну глинозема, значительно ограничивает мощности предприятий, перерабатывающих нефелин. Оптимальной является относительно невысокая для глиноземных предприятий (200-250 тыс. Al_2O_3 в год) мощность. В то время как глиноземные заводы, работающие на бокситах, имеют мощность до 1 млн. тонн и более Al_2O_3 . Ограничение мощности глиноземных заводов, работающих на нефелине, связано с трудностью сбыта цемента. Экономическая эффективность использования этого относительно дешевого продукта ограничена транспортными расходами. Перевозка его на расстояние более 500 км считается нерентабельной, особенно при сложившихся железнодорожных тарифах.

Кроме того, спекательная технология связана с необходимостью дальнейшей перевозки нефелина к местам переработки, располагающими достаточными запасами высококачественного известняка, т.к. на 1 тонну нефелина необходимо подшихтовывать 3 тонны известняка. Эта технология отличается также громоздкостью аппаратного оформления и высокими энергетическими затратами.

Анализ проблемы более полного вовлечения нефелина в переработку однозначно показывает, что она может быть решена только при условии создания новых методов переработки этого минерала, позволяющих снизить энергетические и материальные расходы, расширить ассортимент получаемой продукции. Без разработки таких методов, а также изыскания новых областей применения нефелина и получаемых на его основе продуктов эта проблема не может быть решена.

К весьма перспективным относятся кислотные методы переработки нефелина, которые позволяют отделить кремнеземную составляющую этого минерала и нерастворимые минеральные примеси на первых стадиях процесса с последующей переработкой получаемой смеси солей алюминия и щелочных элементов на глинозем, соду, поташ и другие соли натрия и калия.

Нефелин является одним из немногих природных алюмосиликатов, которые очень легко без всякой предварительной активации вскрываются даже слабыми растворами кислот с выделением значительного количества тепла. Однако особенностью кислотного разложения нефелина является выделение кремнезема не в виде нерастворимого остатка, сохраняющего каркас исходного минерала, как это наблюдается, например, у каолина, а в виде студенистых, практически не фильтруемых масс. Это явление было одной из основных технологических трудностей для реализации кислотных технологий нефелина.

В результате исследований, проведенных в ИХТРЭМС (Химико-технологические ..., 1995), эту проблему удалось решить. Найдены условия (температура процесса, концентрация кислоты, введение затравки активного кремнезема, режимы загрузки нефелина) при которых кремнезем выделяется в хорошо фильтруемой форме. Получаемый нерастворимый осадок (сиштоф) состоит из аморфного кремнезема (75-85%) и кислотоустойчивых минералов – эгирина, сфена, титаномагнетита и полевых шпатов (15-25%). Химический состав его, %: SiO_2 – 85-90; Fe_2O_3 – 1,5-2; Al_2O_3 – 2-3; CaO – 0,3-0,5; MgO – 0,15-0,25; TiO_2 – 0,6-0,8; Na_2O – 0,5-0,8; K_2O – 0,6-0,9; ппп 8-10. Насыпная плотность 360-400 kg/m^3 , удельная поверхность, определенная по адсорбции аргона, составляет 60-120 m^2/g .

Исследованиями, проведенными совместно с отделом строительных материалов Института химии КНЦ РАН (Строительные..., 1995) и др. организациями установлено, что сиштоф, вследствие большого содержания в нем аморфного кремнезема с очень развитой удельной поверхностью, обладает высокой химической активностью и может использоваться как эффективная гидравлическая добавка при получении различных строительных материалов. В настоящее время для этих целей используются трепел и другие дорогостоящие и дефицитные материалы. Установлено, что один грамм сиштофа поглощает 350-410 мг CaO из известкового раствора. Это более чем в два раза превышает требования (150 мг) к обычным кремнеземным добавкам. Содержащиеся в этом продукте примесные минералы (полевые шпаты, эгирин, титаномагнетит) могут рассматриваться как обычные инертные заполнители в строительных смесях.

Портландцемент с добавкой 7-15% сиштофа отвечает марке 400, пуццолановый цемент с содержанием 20-30% сиштофа – марке 300, а 40-50% - марки 200. При содержании 70% сиштофа

прочность резко снижается, однако такой цемент может быть использован для приготовления низкопрочных бетонов, используемых в качестве закладки выработанных шахтных пространств. Добавка 10-15% сиштофа повышает прочность газобетона на 30-50%, при этом несколько снижается его плотность.

Известно, что аморфный кремнезем и кремнегели эффективно используются в качестве добавки к цементам и бетонным смесям при строительстве гидротехнических сооружений. Это направление использования сиштофа представляется весьма перспективным в связи с планируемым освоением в ближайшем будущем нефтегазовых месторождений шельфа Баренцева моря. Проведенными в отделе строительных материалов ИХТРЭМС исследованиями установлено, что образцы, приготовленные на чистом портландцементе, потеряли более половины своей прочности после двух месяцев хранения в проточной воде, в то время как цементы с добавкой 40% сиштофа сохранили прочность более чем на 80%. Пуццолановые цементы с 20-40% сиштофа через 2 года сохранили свою прочность на 74-82%. При гидратации цементов, полученных с добавлением к портландцементному клинкеру при помоле более 30% сиштофа, образуется цементный камень, характерный для пуццолановых цементов, отличающихся от портландцемента низким содержанием гидроксида кальция и наличием низкоосновных гидросиликатов кальция.

Известно, что для получения бетонов, стойких к агрессивной среде, в частности в морской воде, весьма перспективно использование щелочных вяжущих силикатов щелочных металлов (жидкого стекла). Однако масштабы использования жидко-стекольных вяжущих крайне ограничены, что связано с их дефицитностью и дороговизной, обусловленными сложностью производства. Как правило, растворы жидкого стекла получают путем автоклавной разварки силикат-глыбы, которую, в свою очередь, получают путем высокотемпературного сплавления чистого кварцевого песка с содой или сульфатом натрия в стекловаренных печах.

Кислотные технологии нефелина предусматривают переработку получаемой смеси солей алюминия и щелочных элементов на глинозем, соду, поташ и едкую щелочь. Получение последней позволяет организовать производство жидкого стекла по более простой технологии, базирующейся на гидрохимическом растворении высокоактивного аморфного кремнезема в растворах едких щелочей.

Жидкостекольные растворы могут быть получены непосредственно на основе сиштофа. Однако более рациональным представляется предварительное отделение содержащихся в нем инертных минеральных примесей, что можно осуществить путем гидроциклонирования и отстаивания. Значительное различие в крупности и удельных весах позволяет выделить аморфный кремнезем в виде продукта содержащего, масс. %: 98-99 SiO₂; 0,4-0,8 Fe₂O₃; 0,4-0,7 Al₂O₃ и незначительное количество других примесей. Насыпная плотность его 280-310 кг/м³. Удельная поверхность по адсорбции азота составляет 90-140 м²/г.

Обработка этого продукта в обычных реакторах с мешалками растворами едкой щелочи с концентрацией 10-25% NaOH при температуре 95-110^oC в течение 1-2 часов позволяет получить растворы жидкого стекла с силикатным модулем от 1 до 3.

Таким образом реализация кислотных методов переработки нефелина позволит получить не только глинозем и соли щелочных металлов, но и продукты (сиштоф, аморфный кремнезем, натриевую щелочь, жидкое стекло), на основе которых возможно получение различных перспективных строительных материалов.

Литература

Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова. Часть 2. Апатиты. Изд-во КНЦ РАН, 1995, 196 с.

Химико-технологические основы и разработка новых направлений переработки и использования щелочных алюмосиликатов / В.И.Захаров, В.Т.Калинников, В.А.Матвеев, Д.В.Майоров. - Апатиты: КНЦ РАН, 1995. - 177 с.