

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников П.П., Балкевич В.Л. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: изд. литературы по строительству, 1972. 551 с.
2. Вулканические постройки протерозоя Карелии. Л.: Наука, 1978. 154 с.
3. Горошко А.Ф. Новый геолого-промышленный тип месторождений комплексного никель-магнезильного сырья в ультрамафитах Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып.1. Петрозаводск, 1998. С. 24 - 35.
4. Гранит-зеленокаменные системы архея и их поздние аналоги. Материалы научной конференции и путеводитель экскурсий. Петрозаводск, 2009. С. 9–11.
5. Гришин Н.Н., Крашенинников О.Н., Белогурова О.А., Бастрыгина С.В. Огнеупоры и жаростойкие бетоны из сырья Кольского полуострова // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С. 206-217.
6. Дир У.А., Хауи Р.А., Дж. Зусман. Породообразующие минералы. Том 3. М.: изд. Мир, 1966. 318 с.
7. Иванова В.П., Касатов Б.К. и др. Термический анализ минералов и горных пород Л.: Недра, 1974, 399 с.
8. Каменева Е.Е., Лебедева Г.А., Соколов В.И., Фролов П.В. Исследование вещественного состава и технологических свойств серпентинитов Карелии // Материалы годичного собрания Российского минералогического общества «Современные методы минералого-геохимических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения». СПб., 2006. С. 22-24.
9. Кожневиков В.Н. Архейские зеленокаменные пояса Карельского кратона как аккреционные орогены. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. 223 с.
10. Лавров М. М. Гипербазиты и расслоенные перидотит-габбро-норитовые интрузии докембрия Северной Карелии. Л.: «Наука», 1979. 136 с.
11. Лавров М.М., Голубев А.И., Трофимов Н.Н. Геохимия и рудоносность Бураковской расслоенной интрузии. // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2004. С. 75-92.
12. Макаров В.Н. Минералогические критерии комплексной переработки рудовмещающих гипербазитов. Апатиты, 1989. 94 с.
13. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Костюков Н.С., Пирогов К.С. Технология электрокерамики. М., 1974. 224 с.
14. Минерально-сырьевая база Республики Карелия / Кн. 1. Горючие полезные ископаемые. Металлические полезные ископаемые / Под ред. В.П. Михайлова, В.Н. Аминова. Петрозаводск: Карелия, 2006. 280 с.
15. Соколов В.И. Влияние термообработки на теплофизические свойства серпентинитов. // Месторождения индустриальных минералов Фенноскандии: (геология, экономика и новые подходы к переработке и использованию). Петрозаводск, 1999. С. 117–118.
16. Фролов П.В., Фурман В.Н. Светлоозерское проявление руд железистого талька — эталонный объект комплексных месторождений зеленокаменных поясов Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып.6. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2003. С. 58–66.
17. Фурман В.Н. Отчет о результатах поисковых работ на золото, проведенных в южной части Костомукшской зеленокаменной структуры в 1988-2001 г.г. Петрозаводск: КГЭ, 2001. Фонды КарТФГИ.
18. Фурман В.Н., Афонина Е.Н. Отчет о результатах поисков тальковых руд и тальк-хлоритового камня в Республике Карелия в 1990-1994 г.г. Петрозаводск: КГЭ, 1995. Фонды КарТФГИ.
19. Фурман В.Н. и др. Отчет о результатах поисков медно-никелевых руд, связанных с коматиитами в Каменноозерской структуре за 1985-1989 г.г. Петрозаводск: КГЭ, 1989. Фонды КарТФГИ.
20. Фурман В.Н. и др. Отчет о результатах поисковых и поисково-оценочных работ на карбонат-тальковые руды в пределах Светлоозерского массива ультрамафитов в 1990-1994 г. Петрозаводск: КГЭ, 1995. Фонды КарТФГИ.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ БОКСИТОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Кормищикова З.И.

Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкар; zinaida_k@mail.ru

Одними из перспективных материалов настоящего времени считаются керамические материалы, исходными компонентами которых являются тугоплавкие неметаллические соединения с большой долей ковалентной связи. Поэтому керамике присущи высокие показатели упругости, прочности, твердости, износостойкости. Наиболее важными в практическом применении для конструкционных материалов являются керамические материалы на основе оксида алюминия (корундовая керамика). Исходным сырьем для

изготовления корундовой керамики является глинозем, извлекаемый из бокситов. Боксит – это горная порода, состоящая в основном из гидроксидов алюминия, с различным содержанием водных алюмосиликатов, минералов титана и железа. Согласно принятой классификации к бокситам относятся горные породы с кремниевым модулем $Al_2O_3/SiO_2 \geq 2$ [1, 2].

В качестве объекта исследований были использованы представительные пробы маложелезистых, бемит–каолининовых бокситов Верхнечугорского месторождения (Республика Коми) с различным химическим составом и кремниевым модулем от 2,5 до 15,6. Химический состав исследованных представительных проб основных групп маложелезистых бокситов, мас. %: Al_2O_3 65,1÷82,7; SiO_2 5,2÷25,7; TiO_2 3,6÷8,4; Fe_2O_3 1,2÷4,5; других оксидов (MnO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3) менее 4. Породы бокситов сложены из тонкодисперсных компонентов с размером частиц до 1 мкм. Исследование процессов спекания, фазообразования, формирования микроструктуры и механических свойств керамики, полученной из представленных бокситов, позволили определить пути модифицирования исходных бокситов и получить качественную керамику с прогнозируемыми свойствами.

Во-первых, для всех материалов, полученных из бокситов по обычной керамической технологии, характерен одинаковый фазовый состав: корунд, муллит, тиазит и аморфизированная зернограничная фаза. И это уже позволяет ожидать определенный уровень свойств керамики, так как в зависимости от кремниевого модуля бокситов соотношение этих фаз в материале различно (рис. 1). Наиболее высокими механическими характеристиками обладает керамика из глиноземистых и кремнистых бокситов с большим содержанием корундовой фазы (рис. 2). С уменьшением кремниевого модуля до 3 наблюдается тенденция к снижению механических свойств керамики, т.к. в материале увеличивается содержание аморфизированной зернограничной фазы. С переходом к высококремнистым бокситам увеличивается содержание муллита, и уровень механических свойств керамики повышается.

Во-вторых, примеси железа, титана и кремния в исходной бемитовой фазе в процессе термической обработки бокситов передаются корундовой фазе, что вызывает рост неизометричных корундовых зерен пластинчатой и столбчатой формы, которые наиболее благоприятны для формирования микроструктуры трещиностойкого материала (рис. 3, табл. 1) [3].

В-третьих, в процессе высокотемпературной обработки материала формируется элемент микроструктуры, который способен принять в свою решетку примеси 2-х и 3-х валентных металлов, «вредных» с точки зрения прочностных свойств керамики – это тиазитовая фаза (табл. 1).

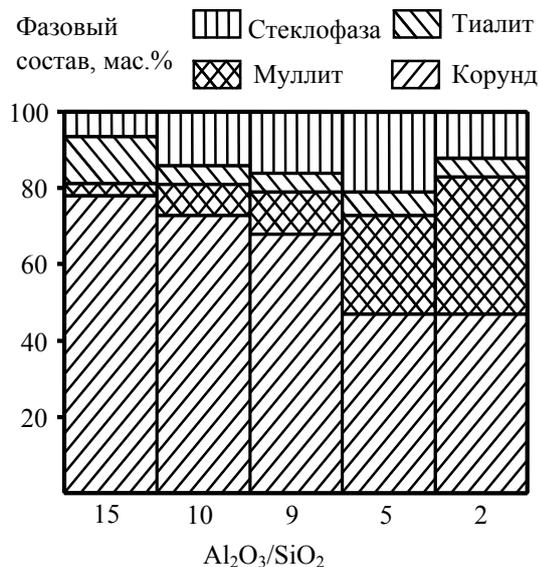


Рис. 1. Зависимость фазового состава керамики от кремниевого модуля исходных бокситов

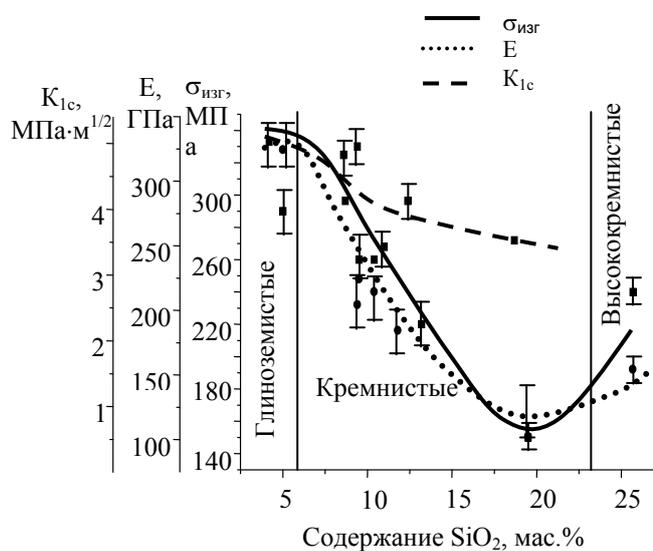


Рис. 2. Зависимость механических характеристик бокситовой керамики от содержания SiO_2

Таблица 1. Кристаллохимические формулы бемита и кристаллических фаз спеченных при $T=1550^{\circ}C$ бокситов

Формула фазы	Значения коэффициентов
Бемит $(Al_{1-x-y-z}Fe_xTi_ySi_z)OOH$	$x \leq 0,02, y \leq 0,02, z \leq 0,04$
Корунд $(Al_{1-x-y-z}Fe_xTi_ySi_z)2O_3$	$x \leq 0,04, y \leq 0,02, z \leq 0,05$
Муллит $(Al_{1-x-y}Fe_xTi_y)6SiO_{13}$	$x \leq 0,05, y \leq 0,06$
Тиазит $(Al_{1-x-y}Fe_xTi_y)2TiO_5$	$x \leq 0,14, y \leq 0,12$

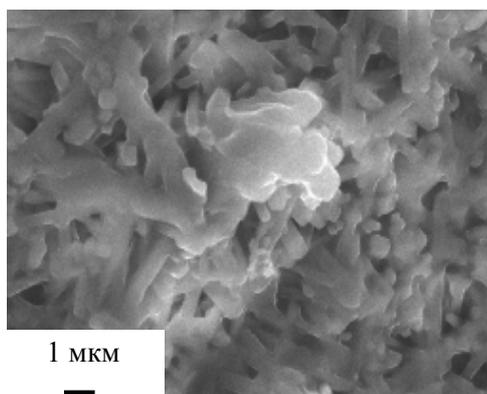


Рис. 3. Микроструктура спеченных бокситов

Отличительная особенность получаемых материалов это нестабильность механических характеристик (низкие значения модуля Вейбулла) и чувствительность керамики к докритическому росту трещин (невысокие значения показателя n в динамическом уравнении распространения трещины). Значения модуля Вейбулла m меньше 10 указывают на неоднородность микроструктуры материала (табл. 2).

Таблица 2. Свойства керамических материалов на основе исходных бокситов

Al_2O_3/SiO_2	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	E , ГПа	m	n
> 8	3,2-3,6	230-330	4,2-5,1	200-320	~9,4	28-77
>3, < 8	2,9-3,2	80-180	3,6-4,2	120-180	~7,6	~22
~ 2,5	3,0-3,2	150-200	~ 4,1	150-180	~13	~20

Несмотря на то, что в бокситах присутствуют оксиды, которые должны образовывать легкоплавкие эвтектики при температурах от 800⁰С и выше, жидкая фаза появляется при относительно высоких температурах обжига (1400⁰С). Появлению жидкой фазы при термической обработке материала предшествуют процессы рекристаллизации фаз, а примеси в структурообразующих элементах керамики усиливают эти процессы, в результате которых формируется неоднородная микроструктура керамики с отдельными крупными зёрнами и относительно большой величиной внутренней пористости (до 15%).

Чтобы избежать нежелательных процессов рекристаллизации была использована фторидная добавка (CaF₂). Известно, что фторид кальция способствует образованию легкоплавких эвтектик, снижает температуру фазовых переходов оксида алюминия, стимулирует образование центров кристаллизации жидкой фазы, в его присутствии формируются зёрна корунда округло пластинчатой формы.

При модифицировании порошков бокситов фторидом кальция примеси соединений магния, железа, кальция вызывают формирование в шихтовых смесях в первую очередь оливинов и силикатов, снижая выход муллита, кроме того, с ростом температуры обжига увеличивается количество жидкой фазы (рис. 4), что не позволяет установить конкретную температуру обжига для всех проб бокситов. Появление жидкой фазы на ранних стадиях обжига усиливает диффузионные процессы, поэтому корундовая фаза в этом случае содержит в себе большее количество примесей, чем корунд из исходных бокситов (табл. 3).

Формирование твёрдого раствора на основе титалита позволяет уменьшить количество примесей 2-х валентных металлов в жидкой фазе за счет процессов диффузии этих элементов в решетку титалита (табл. 3). Однако оксид титана присутствует в бокситах в виде минералов (ильменит) или изоморфных примесей, и его количества недостаточно для более эффективного формирования титалита, способного принять в свою решетку примеси из жидкой фазы. Поэтому, кроме добавок фторида кальция в порошки бокситов необходимо введение дополнительных добавок химически чистого диоксида титана.

Положительное действие дополнительных добавок диоксида титана проявляется в следующем:

- «очищают» корундовую фазу (табл. 3);
- при охлаждении материала из жидкой фазы кристаллизуется меньшее количество оливинов (рис. 4), которые имеют высокий коэффициент термического линейного расширения и несколько снижают уровень прочностных свойств керамики (табл. 4);
- расширяют температурно-временные интервалы спекания;
- при разрушении материала зёрна титалита выполняют роль мостиков связи между берегами трещины, препятствуя ее раскрытию, тем самым способствуют диссипации энергии трещины.

Форма и размеры корундовых зёрен в модифицированной бокситовой керамике округло пластинчатой формы (рис. 5). Муллит кристаллизуется в виде призматических кристаллов, зёрна титалитовой фазы бесформенны. Закрытая пористость составляет 8–10% на воздухе, тогда как условия вакуума способствуют снижению пористости до 5–6%.

Таблица 3. Кристаллохимические формулы фаз в бокситовой керамике

Тип добавки	Фаза	Значения коэффициентов
CaF ₂	Корунд	$x \leq 0,02, y \leq 0,01, z \leq 0,05, k \leq 0,01, m \leq 0,01$
CaF ₂ + TiO ₂	(Al _{1-x-y-z-k-m} Fe _x Ti _y Si _z Mg _k Ca _m) ₂ O ₃	$x \leq 0,01, y \leq 0,008, z \leq 0,02, k = 0, m \leq 0,005$
	Тиалитовая фаза (Al _{1-x-y} Ti _x Fe _y) ₂ (Ti _{1-a-b} Mg _a Ca _b)O ₅	$x < 0,31, y < 0,10, a \approx 0,01, b \approx 0,01$

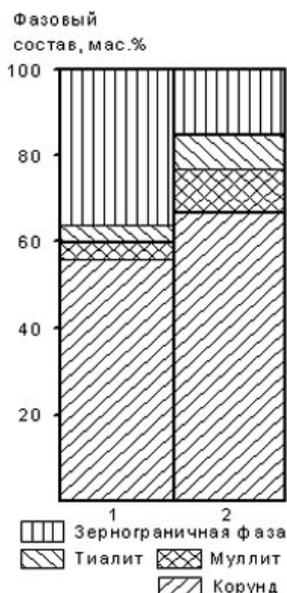


Рис. 4. Фазовый состав керамики: 1 - с добавкой CaF₂, 2 - с добавками CaF₂+TiO₂

Таблица 4. Свойства модифицированной керамики из бокситов (Al₂O₃/SiO₂=9)

Свойства	Тип добавки	
	CaF ₂	CaF ₂ +TiO ₂
T _{обж} , °C	1340-1360	1360-1420
Состав зернограничной фазы	Mg(Al,Fe) ₂ O ₄ (Fe,Ca,Mg) ₂ SiO ₄	Mg(Al,Fe) ₂ O ₄ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈
ρ, г/см ³	3,3	3,6
σ _{изг} , МПа	165-260	до 370
Модуль Вейбулла	~8	до 18

Свойства модифицированной бокситовой керамики во многом предопределяются технологическими особенностями. Дисперсность исходных порошков бокситов, количество вводимой добавки диоксида титана и условия обжига могут существенно влиять на конечные свойства материала.

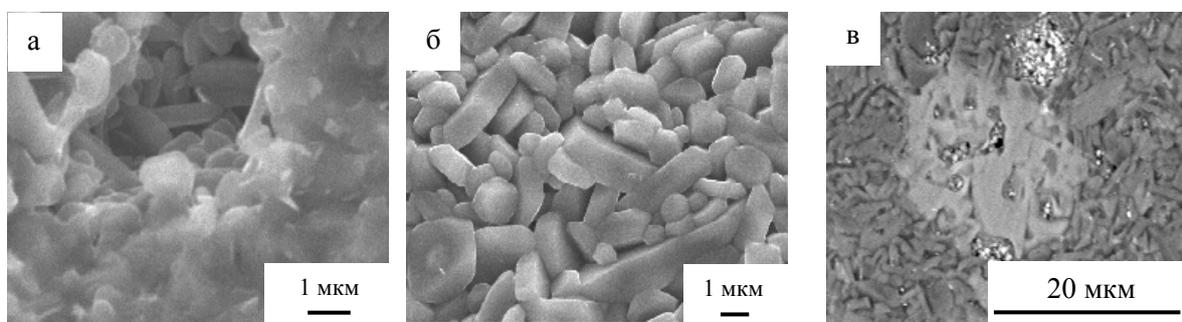


Рис. 5. Микроструктура модифицированной керамики: а - с добавками CaF₂, б - с добавками CaF₂+TiO₂, в – зерно тиалитовой фазы

Высокая дисперсность порошков композиции на стадии шихтового обжига способствует более интенсивному взаимодействию компонентов, низкой температуре образования жидкой фазы. В результате в полученном материале содержится большее количество аморфизированной фазы, что находит отражение в снижении уровня прочностных характеристик.

В то время как использование грубых порошков бокситов с размером частиц в широком диапазоне позволяет получать материал с меньшим количеством стеклофазы и более высокими характеристиками (табл. 5, рис. 6).

Обжиг формованных изделий в условиях вакуума существенно улучшает их свойства. Обжиг изделий на воздухе с мгновенным охлаждением (эффект закалки) является альтернативой вакуумному обжигу, так как и позволяет получать материалы, уровень свойств которых практически не отличается от свойств материалов, спеченных в вакууме. И менее качественный материал получается при обжиге формованных изделий на воздухе с медленным охлаждением (табл. 6, рис. 7, 8).

Таблица 5. Свойства модифицированной керамики, полученной из порошков бокситов различной дисперсности ($Al_2O_3/SiO_2=15$)

Свойства	Размеры частиц исходных порошков, мкм	
	3-6	5-200
$T_{обж}, ^\circ C$	1320	1360-1420
Доля корунда в материале, мас. %	42-43	69-75
$K_{Ic}, MPa \cdot m^{1/2}$	3,4 -3,8	5,1-5,5
σ_0, MPa	238 ± 53	343 ± 24
Модуль Вейбулла, m	$7,9 \pm 0,2$	$17,3 \pm 1,1$

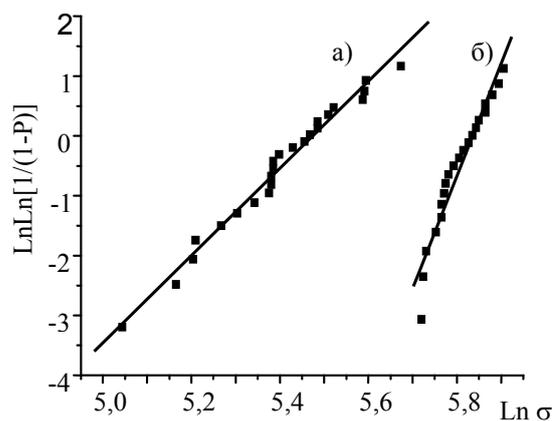
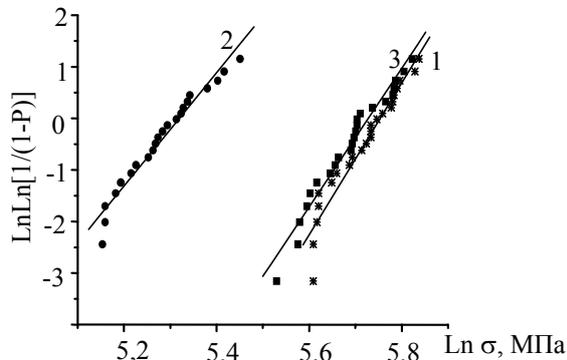


Рис. 6. Распределение прочности бокситовой керамики: а – полученной из тонких исходных порошков, б – из грубых порошков

Таблица 6. Характеристики керамики, полученной при различных условиях обжига бокситов ($Al_2O_3/SiO_2=9$) с модифицирующими добавками $CaF_2 + TiO_2$

Условия обжига	$T_{обж}, ^\circ C$	$\rho, г/см^3$	E, ГПа	σ_0, MPa	m	n
Вакуум	1370, $\tau=1,5$ ч.	3,56	150	312	14,7	51,8
Воздух			103	204	10,9	25,3
Закалка			148	307	13,5	48,4



1 - ●-вакуум; 2 - ■-воздух, охлаждение с печи; 3 - ▲-воздух, закалка

Рис. 7. Распределение прочности для образцов керамики, полученной при различных условиях обжига модифицированных бокситов

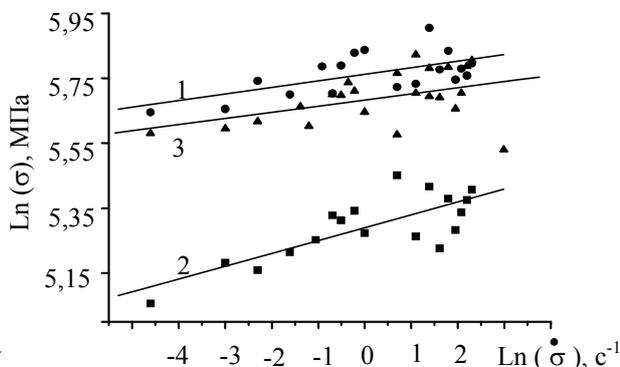


Рис. 8. Соотношение между разрушающим напряжением и скоростью деформирования образцов бокситовой керамики, полученной при различных условиях обжига

Следует отметить, что бокситовая керамика чувствительна к докритическому росту трещины, как и любой керамический материал с силикатной зернограницной фазой. Однако по сравнению с керамикой из исходных бокситов коэффициент n в динамическом уравнении распространения трещины в данном случае увеличен более чем в 2 раза.

Таким образом, показана возможность вовлечения новых сырьевых материалов в сферу производства современной керамики и получения трещиностойких керамических материалов из маложелезистых бокситов за счет модифицирования исходного сырья добавками CaF_2 и TiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Plunkert P.A. Bauxite // Amer. Ceram. Soc. Bull.-1997. Vol. 76, № 6. P. 77-78.

2. Беляев В.В. Минерально – сырьевая база алюминиевой промышленности России: состояние и перспективы. Сыктывкар, 1999. 68 с.

3. Rodel J. and. Glaeser A.M. Anisotropy of Grain Growth in Alumina // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 11, N 73. P. 3292-301.

УТИЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВЫХ РУД

Копейкин В.А.

Ухтинский государственный технический университет, Ухта, zav_miggg@ugtu.net

Проблема утилизации глинозёмного шлама и его хранение всегда была актуальна. Сам шлам является сырьём на содержащиеся в нём металлы.

4 октября 2010 г. на глинозёмном заводе в Венгрии произошел прорыв шламохранилища, приведшей к человеческим жертвам и к затоплению очень больших территорий. На западе Венгрии был введён режим чрезвычайного положения. Из шламохранилища выброшено более миллиона кубометров отходов. Шламовые воды имеют щелочной характер – рН = 12. Сам шлам содержит много различных тяжелых металлов - Th, Hg, Pb, Cd, Cr, As.

Бокситы, являющиеся продуктами латеритного выветривания, могут образоваться практически по любым, содержащим алюминий, породам, в которых всегда присутствуют малые и редкие токсичные элементы.

К “малым” элементам относят те химические элементы, содержание которых оценивается сотыми и тысячными долями процентов – Ni, Co, Cu, V и лантаноиды. Иногда в эту группу включают Y и Sc. Применяются эти элементы в качестве различных присадок к чугуно, стали, сплавам магния, алюминия. Используются как катализаторы. К “редким” элементам относят такие, которые имеют низкий кларк, весьма рассеяны, и их трудно выделить в качестве чистых продуктов. Сюда относят, к примеру, Li, Ce, V, Zr, Rb и многие другие [1].

После переработки бокситов методом Байера, в процессе которой молотый боксит проваривается в щелочном растворе в автоклаве, образуется отход - шлам, который идёт в отвал. Объём этого шлама практически составляет половину объёма исходного боксита. Шлам представляет тонкодисперсную массу, содержащую окислы железа, кремния, титана, алюминия, кальция и натрия.

Шлам складывается в специальном хранилище, расположенном на дневной поверхности. На практике это не глубокая выемка на поверхности земли. Дно выемки выстилается глинистым экраном, который сверху покрывается защитным слоем полиэтилена. Этот выгружаемый шлам не имеет никаких крупных остроугольных комков, которые могут пробить этот защитный экран. Однако в зимний период шлам будет смерзаться и тогда возникает опасность повреждения полиэтиленового защитного экрана этими остроугольными твёрдыми кусками, состоящими из шлама и льда.

Следует иметь несколько мест для выгрузки шлама, куда шлам периодически выгружается для высыхания. Сверху должно быть защитное покрытие из того же полиэтилена для предотвращения воздушного подъёма тонкой шламовой пыли. Однако на практике всегда возможно механическое повреждение защитных экранов и вымывание дождевыми и тальными водами растворимых компонентов шлама.

С целью оценки выноса возможных растворимых продуктов из шламохранилища, нами проведено физико-химическое моделирование на ЭВМ процесса поведения как главных (Al, Si, Fe, Ti), так и ряда малых и редких химических элементов в процессах выветривания.

Процесс выветривания нами изучался методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе «Selector» [2]. В основу расчетов положены термодинамические свойства всех возможных компонентов физико-химической среды, которая является средой самого процесса образования бокситов.

На рис. 1 представлена растворимость бёмита при 25⁰С при разном рН среды, на рис. 2 – влияние различных кислот на растворимость того же минерала при тех же условиях.

Практически бёмит нерастворим - порядка 10⁻⁸ мол/л при рН, который имеют дождевые воды (5,7).

Это же можно сказать и о растворимости гиббсита - 10⁻⁸ мол/л при 25⁰С и 10⁻⁷ мол/л при 75⁰С (рис. 3, 4).