

REFERENCES

1. Budnikov P. P., Mchedlov-Petrosyan O. P. Manifestation of hydraulic binding properties in dehydrated serpentinite. *Doklady AN SSSR*, 1950, no. 73(3), pp. 539–540 (in Russian).
2. Mchedlov-Petrosyan O. P. Serpentinite cement. *Sbornik nauchnykh rabot po khimii i tekhnologii silikatov*. Moscow: Gosstroyizdat, 1956, pp. 153–166 (in Russian).
3. Budnikov P. P., Khoroshavin L. B., Perepelitsyn V. A., et al. About the process of forsterite formation in heated dunite. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1967, vol. XL, no. 6, pp. 1369–1370 (in Russian).
4. Patent RF 2136608. *Sposob ochistki vody otkrytykh vodoemov ot zakisleniya i ionov tyazhelykh metallov* [A method for water treatment in open water reservoirs from acidulation and heavy-metal ions]. Makarov V. N., Kremenetskaya I. P., Vasil'eva T. N., et al. Declared 09.04.98. Published 10.09.99. Bulletin no. 25 (in Russian).
5. Kremenetskaya I. P., Belyaevskiy A. T., Vasil'eva T. N., et al. Amorphization of serpentine minerals in technology of magnesia silicate reagent for heavy metals immobilization. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2010, vol. 18, pp. 41–49 (in Russian).
6. Kremenetskaya I. P., Korytnaya O. P., Vasil'eva T. N. A reagent from serpentine-containing overburden rock for heavy metals immobilization. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2008, no. 4, pp. 33–40 (in Russian).
7. Kremenetskaya I. P., Korytnaya O. P., Vasil'eva T. N., et al. Peculiarities of production and application of graded magnesia silicate reagent. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2012, vol. 85, no. 10, pp. 1553–1561 (in Russian).
8. Gurevich B. I. A binding agent from dressing tailings of the Pechenganikel combine. *Khimiya i tekhnologiya pererabotki silikatnogo syr'ya*. Leningrad: Nauka, 1975, pp. 43–45 (in Russian).
9. Patent RF 2263546. *Sposob obogashcheniya magniy-silikatnogo syr'ya* [A method for concentrating of magnesium-silicate minerals]. Puzyrev V. A., Rakaev A. I., Alekseeva S. A., et al. Declared 07.10.03. Published 10.11.05. Bulletin no. 31 (in Russian).
10. *Mineraly* [Minerals], edited by F. V. Chukhrov. Moscow: Nauka, 1992, vol. 4, issue 1, 599 p (in Russian).
11. Zulumyan N. O. *Thermal-acid treatment of serpentinitized ultrabasic rocks and disclosing of structural peculiarities of serpentine*. Author's abstract of a Dr. Sc. (Chemistry) thesis. Erevan, 2008, 37 p (in Russian).

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СПЕКАНИЯ В СИЛИКАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

**А. П. Зубехин, С. П. Голованова, Е. А. Яценко, Н. Д. Яценко,
Южно-Российский государственный политехнический университет
(Новочеркасский политехнический институт) им. М. И. Платова,
Ростовская обл., г. Новочеркасск**

Ключевые слова: спекание, физико-химические процессы, фазовый состав, структура, поликристаллические материалы, кристаллическая фаза, стеклофаза, пористость, расплав, обжиг портландцементного клинкера, обжиг фарфора

Key words: sintering, physical and chemical processes, phase composition, structure, polycrystalline materials, crystal phase, glass, porosity, melt, the firing of Portland cement clinker, the firing of the porcelain

Для разработки инновационных технологий производства силикатных материалов и изделий необходимы фундаментальные знания физических и физико-химических процессов на всех технологических стадиях, позволяющие управлять формированием фазового состава и структуры. Теоретическая зависимость свойств выражается, как известно, триадой состав – структура – свойства. В учебном пособии «Химическая технология керамики» [1] авторы, констатируя, что свойства керамики в решающей степени зависят от структуры, расширяют схему следующим образом: сырье – технология – структура – свойства – применение. Под структурой керамики, согласно ее определению, приведенному в энциклопедии [2] и учебном пособии [3]: «Керамические материалы, керамика – поликристаллические материалы, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками, а также оксидов металлов и других тугоплавких соединений», понимаются кристаллическая, стекловид-

ная и газовая фазы. Разумеется, наряду с фазовым составом учитывается и собственная структура (микроструктура черепка), формирующаяся в процессе спекания.

В технологиях силикатных материалов (керамики и портландцементного клинкера), получаемых высокотемпературным обжигом, главной стадией является спекание. Именно на этой стадии завершается формирование фазового состава и структуры, предопределяющих свойства указанных материалов. Понимание сущности спекания чрезвычайно важно для управления формированием структуры силикатных материалов и обеспечения их проектируемых свойств, особенно при нестабильном составе сырья.

Определение понятия спекания в учебниках и учебных пособиях не отражает сущность формирования фазового состава и структуры силикатных материалов. Так, в учебнике [4] приводится такое определение: «Под спеканием в общем случае понимается происходящий при высоких температурах процесс уплотнения (уменьшения пористости) и упрочнения пористого зернистого материала, который сопровождается, как правило, уменьшением внешних размеров спекающегося тела (усадкой)». Судя по этому определению, спекание представляет собой сугубо физический процесс. Подобным образом трактуется сущность спекания и в некоторых других учебных пособиях [1, 3].

В монографии [5] определение спекания, данное в одной из энциклопедий: «Спекание – соединение мелкозернистых и порошкообразных материалов в куски при повышении температуры» расценивается как «...совершенно бесполезное». С точки зрения авторов, определение профессора А. В. Белякова: «Процесс спекания можно рассматривать как эволюцию структуры каркаса, созданного на предшествующих стадиях технологии» – это «чрезвычайно глубокая мысль». Сами авторы работы [5] процесс создания структуры рассматривают, начиная с формования и уделяя особое внимание процессам с эндо- и экзоэффектами при обжиге с формированием кристаллических новообразований и изменением минерального, фазового состава и микроструктуры. На наш взгляд, такие представления о спекании весьма продуктивны.

Каковы же сущность и роль спекания в технологиях стекла, вяжущих веществ и керамики?

В технологии стекла [6] спекание имеет место на первой стадии его варки – на стадии силикатообразования. При этом происходит твердофазовое и жидкофазовое спекание – химические реакции между компонентами стекольной шихты с образованием бикарбоната натрия и кальция, затем их взаимодействие с кремнеземом SiO_2 с образованием метасиликатов натрия и кальция, плавление фаз и образование расплава стекломассы с оставшейся частью непрореагировавшего SiO_2 (около 25%).

При обжиге портландцементного клинкера во вращающихся печах главной зоной является зона спекания. На подготовительных стадиях протекают физико-химические процессы, обуславливающие образование первичных клинкерных минералов и завершение формирования основных минералов C_3A , C_4AF и C_2S . В конце зоны экзотермических реакций происходит плавление минералов-плавней C_3A и C_4AF с образованием эвтектического расплава. В зоне спекания из образовавшегося кальциевого ферроалюмосиликатного расплава, в котором при максимальной температуре 1450 °С постепенно растворяются CaO и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, следствием чего становится пересыщение расплава ионами Ca^{2+} , образуется и выкристаллизовывается основная фаза клинкера – алит ($54\text{CaO}\cdot 16\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$). Образование алита и завершение фазообразования и формирования структуры клинкера на этой стадии и составляют суть спекания в технологии портландцемента.

Аналогичный процесс спекания имеет место в технологии керамики при обжиге фарфора [7]. При температуре 1050–1250 °С в результате структурной перестройки метакаолинита образуется первичный муллит. На стадии спекания твердого фарфора при максимальной температуре 1380–1450 °С в образовавшемся полевошпатовом расплаве при пересыщении его алюмосиликатными ассоциированными ионами образуется и выкристаллизовывается основная фаза фарфора – вторичный муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Этот процесс, как и процесс образования алита в клинкере, не одномоментный, а ступенчатый, продолжительный, причем при кристаллизации муллита, как и алита, на основании закона сокристаллизации фаз и примеси ионов железа не происходит их внедрение в структуру муллита из-за низкой предельной растворимости в пересчете на Fe_2O_3 (менее 1%). Это обеспечивает высокую белизну фарфора.

В результате спекания формируются фазовый состав и структура фарфора с преобладанием стекломолитовой фазы. Количество стеклофазы в твердом фарфоре достигает 50–60%. Ее роль в свойствах фарфора отмечал М. В. Ломоносов: «... имеет от стекла часть крепости фарфор», полагая под «крепостью» прочность. Исключительно велика и роль молита в фарфоре. Благодаря тонкозернистой игольчатой структуре молит армирует стеклофазу, повышает химическую прочность, термостойкость и белизну фарфора, улучшает его электроизоляционные свойства.

Таким образом, при обжиге цементного клинкера и фарфора образование их основных фаз осуществляется на стадии спекания через расплав. Это предопределяет фазовый состав, структуру и свойства портландцемента и фарфора.

Насколько важно спекание в технологии керамики, можно судить по приведенному выше ее определению, сформулированному на основе фундаментальных работ многих крупнейших ученых-силикатчиков [2]. В этом определении четко представлена сущность керамики и выделен основной признак технологии: спекание – главная стадия формирования фазового состава и структуры керамики (как традиционной, на основе глиносодержащих масс, так и новейших ее видов – специальной, технической (не глиносодержащей), на основе оксидов металлов и других тугоплавких соединений).

На основе опубликованных результатов исследований в области теории и технологии силикатов и данных наших исследований можно предложить следующее определение сущности спекания в технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов: спекание – это совокупность физических, физико-химических и химических процессов, протекающих, как правило, при максимальных температурах, обеспечивающих образование различных кристаллических, стекловидной, газовой фаз, формирование структуры определенной пористости и плотности, предопределяющих все свойства силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Результаты работы получены при поддержке проекта № 2867 «Разработка полученных основ синтеза эффективных силикатных функциональных материалов архитектурно-строительного назначения», выполняемого в рамках базовой части государственного задания № 2014/143.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2012. – 493 с.
2. Энциклопедия неорганических материалов: в 2 т. – Киев: Укр. сов. энциклопедия, 1977. – Т. 1. – 840 с. Т. 2. – 816 с.
3. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие для вузов / А. П. Зубехин, С. П. Голованова, Е. А. Яценко [и др.]; под ред. А. П. Зубехина. – М.: КАРТЭК, 2010. – 308 с.
4. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
5. Салахов А. М., Салахова Р. А. Керамика вокруг нас. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2008. – 160 с.
6. Химическая технология стекла и ситаллов: учебник для вузов / под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
7. Августиник А. И. Керамика. – Л.: Стройиздат (Ленингр. отд-ние), 1975. – 590 с.

REFERENCES

1. Andrianov N. T., Balkevich V. L., Belyakov A. V., et al. *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki* [Chemical engineering ceramics]. Moscow: OOO RIF «Stroymaterialy», 2012, 493 p (in Russian).
2. *Entsiklopediya neorganicheskikh materialov* [Encyclopedia of Inorganic Materials], in 2 vol. Kiev: Ukr. sov. entsiklopediya, 1977, vol. 1, 840 p., vol. 2, 816 p (in Russian).
3. Zubekhin A. P., Golovanova S. P., Yatsenko E. A., et. al. *Osnovy tekhnologii tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Technology basics refractory nonmetallic and silicate materials]. Moscow: KARTEK, 2010, 308 p (in Russian).

4. Gorshkov V. S., Savel'ev V. G., Fedorov N. F. *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy* [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988, 400 p (in Russian).
5. Salakhov A. M., Salakhova R. A. *Keramika vokrug nas* [Ceramics around us]. Moscow: OOO RIF «Stroymaterialy», 2008, 160 p (in Russian).
6. *Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1983, 432 p (in Russian).
7. Avgustinik A. I. *Keramika* [Ceramics]. Leningrad: Stroyizdat, 1975, 590 p (in Russian).

БРИКЕТИРОВАНИЕ ОТХОДОВ МИНЕРАЛОВАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

***С. В. Самченко, Д. Г. Алпацкий, И. Е. Алпацкая,
Московский государственный строительный университет***

Ключевые слова: глиноземистый цемент, производство минеральной ваты, теплообмен в вагранках, утилизация отходов

Key words: alumina cement, mineral wool production, heat exchange in blast cupola, waste recovery

Минераловатные изделия составляют более половины всего выпуска теплоизоляционных материалов. Они применяются для тепло- и звукоизоляции жилых зданий, промышленных сооружений, оборудования. Для плавления минерального сырья в качестве основных агрегатов используют вагранки, представляющие собой шахтные плавильные печи непрерывного действия, теплообмен в которых происходит по принципу противотока.

Производительность вагранок зависит от вида сырья, его гранулометрического состава, равномерности загрузки сырья, интенсивности дутья и расхода кокса (при работе на твердом топливе). Следует учитывать, что при значительных колебаниях всех этих параметров затрудняется или становится невозможным теплотехнический расчет теплового агрегата.

Исследования вагранки, работающей на твердом топливе, показали, что при нагреве материала с низкой теплопроводностью процесс теплообмена в целом лимитируется внутренней передачей тепла. Активизировать теплообмен можно за счет увеличения разности температур теплоносителя и поверхности слоя шихты путем увеличения объема вдуваемого в вагранку воздуха [1].

С использованием методов математического моделирования для анализа теплового агрегата установлено [2], что при определении теплообмена в верхних слоях шихты важнейшей характеристикой является объемный коэффициент теплоотдачи α , вычисляемый по формуле

$$\alpha = 30 \frac{W_0^{0,9} \cdot T^{0,3}}{d^{0,75}} \mu, \quad (1)$$

где W_0 – средняя скорость движения газов по всему сечению шахты, м/с; T – средняя температура шихты в шахте, К; d – средний диаметр кусков, м; μ – коэффициент, зависящий от порозности слоя, т. е. от равномерности распределения газов по поперечному сечению слоя.

С учетом зависимости (1) в работе [1] предложено оптимальное решение для улучшения теплообмена в верхних слоях шихты – повышение температуры за счет увеличения дутья и уменьшения количества загружаемого кокса. Между тем существует еще одна возможность – уменьшение среднего диаметра кусков сырьевых материалов. Однако уменьшать данный показатель можно до определенного уровня, поскольку загрузка сырьевых материалов с кусками размером менее 20 мм для тугоплавких пород и с кусками размером менее 40 мм для шлака и легкоплавких пород резко увеличивает аэродинамическое сопротивление, что приводит к ухудшению характеристик, влияющих на коэффициент теплоотдачи.

Для брикетирования отходов, образующихся при изготовлении минеральной ваты, предлагается использовать глиноземистые цементы российского производства. Такой выбор связан прежде всего с требованиями к качеству минераловатной продукции. ГОСТ 4640-93 «Вата минеральная» регламентирует минимальное значение модуля кислотности минеральной ваты на уровне 1,2. Значение модуля кислотности рассчитывается по формуле