

9. Badogiannis E., Kakali G., Tsivilis S. Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, vol. 81, no. 2, pp. 457–462.
10. Brykov A. S. Metakaolin. *Tsement i ego primeneniye*, 2012, no. 7–8, pp. 36–41 (in Russian).
11. Rashad A. M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 41, pp. 303–318.
12. *Concrete Construction Engineering Handbook* / ed. by E. G. Nawy. CRC Press, 2008, 1586 p.
13. *Advanced Concrete Technology. Constituent Materials* / ed. by I. Newman, B. S. Choo. Elsevier, 2003, 280 p.
14. Tironi A., Castellano C. C., Bonavetti V. L., et al. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 64, pp. 215–221.
15. Tironi A., Tressa M., Sian A., et al. Thermal activation of kaolinitic clays. *Tsement i ego primeneniye*, 2012, no. 6, pp. 145–148 (in Russian).
16. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., et al. Clay content of argillities: influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 43, no. 3–4, pp. 322–330.

УЛУЧШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕСЩЕЛОЧНОГО АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА Е НА ОСНОВЕ ФОСФАТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

С. В. Мулеванов, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород

Ключевые слова: алюмоборосиликатное стекло, малые добавки, оксид фосфора, фтор, апатитовый концентрат, отходы обогащения фосфоритов, осветление, кристаллизация, циклограмма

Key words: aluminoborosilicate glass, small additives, phosphorus oxide, fluorine, apatite, phosphate tailings, clarification, crystallization, cyclogram

Бесщелочное алюмоборосиликатное стекло Е служит основой для получения различных изделий свето- и электротехники, а также непрерывного и штапельного стекловолокна. При производстве стекла типа Е возникают технологические проблемы, связанные с необходимостью поддержания высокой температуры варки и повышенной склонностью к кристаллизации стеклообразующего расплава. Для интенсификации процессов варки и осветления используют малые добавки, существенно не изменяющие состав стекла (соединения сурьмы, мышьяка, фториды). Эти добавки отличаются высокой ценой и токсичностью. Представляет интерес изучение возможности фосфатного легирования, т. е. введения малых добавок оксида фосфора с целью снижения температуры варки и уменьшения склонности к кристаллизации. Такие попытки уже предпринимались [1], однако они не получили дальнейшего развития.

Ранее нами была выполнена работа по определению оптимальной концентрации добавок оксида фосфора в тарные стекла и выбору наиболее эффективного фосфатного сырья [2]. Таким сырьем были апатитовый концентрат Ковдорского ГОКа (Мурманская обл.) и отходы обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения (Московская обл., ЗАО «Кварцит»). Необходимое условие использования отходов в производстве – проведение мероприятий по их усреднению, а также по текущему контролю химического и гранулометрического состава и влажности.

Для изучения влияния оксида фосфора на технологические свойства бесщелочного алюмоборосиликатного стекла была разработана экспериментальная серия составов Е с переменным содержанием P_2O_5 , вводимого за счет SiO_2 (см. таблицу). В качестве базовой основы использовали промышленный состав штапельного стекловолокна (состав Е-1), а также этот же состав с добавкой ускорителя – фтора (состав Е-2). Оксид фосфора вводили с апатитовым концентратом ОАО «Ковдорский ГОК» (основной компонент – ортофосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, содержание P_2O_5 39,02%) и фосфоритными отходами ЗАО «Кварцит» (содержание P_2O_5 7,88%), а фтор – с кремнефтористым натрием Na_2SiF_6 .

Основная технологическая проблема при варке промышленного состава штапельного стекловолокна Е-1 – затруднение протекания процессов силикатообразования и осветления. При этом отмечается неоднородность стекла, образуется большое количество пузырей, а также наблюдается частичная кристаллизация. Добавка фтора улучшает качество провара, однако склонность к кристаллизации сохраняется (состав Е-2). Образец Е-3, содержащий

0,2 мас. % P_2O_5 , проварился лучше, чем базовый состав Е-1, однако склонность к кристаллизации сохранилась. Наилучшие варочные показатели отмечены для состава Е-4 с 0,4 мас. % P_2O_5 и составов Е-5 и Е-6 с 0,6 мас. % P_2O_5 : стекла хорошо проварились, не содержали газовых и кристаллических включений. Составы Е-4 и Е-5 получены с применением апатитового концентрата, а состав Е-6 – с использованием фосфоритных отходов. У составов Е-7 и Е-8 с повышенным содержанием P_2O_5 наблюдались ликвация и кристаллизация стекла.

Химический состав и плотность синтезированных стекол

| Состав стекла | Содержание оксидов, мас. % | | | | | | | | Плотность, кг/м ³ |
|---------------|----------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|-------------------------------|-----|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | B ₂ O ₃ | F* | P ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | |
| Е-1 | 53,15 | 15,19 | 22,04 | 0,78 | 8,74 | – | – | 0,1 | 2468 ± 35 |
| Е-2 | 53,15 | 15,19 | 22,04 | 0,78 | 8,74 | 0,9 | – | 0,1 | 2479 ± 28 |
| Е-3 | 53,01 | 15,18 | 22,01 | 0,78 | 8,72 | – | 0,2 | 0,1 | 2412 ± 22 |
| Е-4 | 52,76 | 15,16 | 21,99 | 0,78 | 8,71 | – | 0,4 | 0,2 | 2400 ± 12 |
| Е-5 | 52,56 | 15,14 | 21,97 | 0,78 | 8,7 | – | 0,6 | 0,25 | 2323 ± 14 |
| Е-6 | 52,46 | 15,1 | 21,54 | 0,78 | 8,7 | – | 0,6 | 0,82 | 2624 ± 15 |
| Е-7 | 52,26 | 15,08 | 21,87 | 0,77 | 8,67 | – | 1,5 | 0,25 | 2608 ± 17 |
| Е-8 | 48,2 | 14,63 | 21,22 | 0,74 | 8,41 | – | 6,5 | 0,3 | 2711 ± 32 |

*Сверх 100%.

Присутствие фосфора в составе стекла типа Е, как и в шихтах тарных стекол, вызывает более раннее появление высоковязкой жидкой фазы, удерживающей от улетучивания газообразные продукты. При этом также благодаря удержанию воды происходит более ранняя аморфизация спека. В образцах шихты, подвергнутых термообработке, повышение содержания оксида фосфора сопровождается возрастанием пористости спека. Присутствие в шихтах оксидов фосфора и железа способствует появлению низкотемпературных эвтектик и интенсифицирует процессы силикато- и стеклообразования.

Исследование плотности экспериментальных кальцийалюмоборосиликатных стекол показало, что при малых концентрациях оксида фосфора (0,2–0,6 мас. %) она снижается, т. е. увеличивается полимеризация структурного каркаса, как это было выявлено нами ранее для натрийкальцийсиликатных стекол [3]. При более высокой концентрации P_2O_5 (1,5–6,5 мас. %) плотность возрастает, т. е. структура деполимеризуется. Следует отметить, что добавки фтора повышают плотность стекла, что также обусловлено деполимеризацией структурного каркаса.

Оптимальной концентрацией P_2O_5 в составе стекла типа Е следует считать 0,4–0,6 мас. %. При таком содержании оксида фосфора улучшаются показатели варки и свойства получаемых стекол. Процессы стекловарения интенсифицируются – малые добавки P_2O_5 служат плавнем, снижая температуру появления жидкой фазы и ускоряя процессы силикато- и стеклообразования. Отмечены также улучшение осветления расплава и ингибирование кристаллизации. Снижение плотности стекол в данной области концентраций P_2O_5 и связанное с этим увеличение полимеризации структурного каркаса дают основание высказать предположение о повышении химической устойчивости стекол.

Разработана технологическая схема применения фосфоритных отходов в производстве штапельного стекловолокна типа Е. Фосфоритные отходы из хвостохранилища с помощью экскаваторов и самосвалов доставляют на усреднительно-накопительные склады. После предварительного обезвоживания и усреднения отходы самосвалами транспортируют в приемные бункера дробилок крупного дробления, где также выделяют древесину и магнитные включения. Подготовленные таким образом отходы отправляют на стекольные предприятия автосамосвалами или железнодорожным транспортом.

На стекольном заводе фосфоритные отходы загружают в приемные бункера, откуда качающимся питателем и далее ленточным конвейером подают в сушильный барабан, отапливаемый природным газом или отходящими дымовыми газами. Температура сушки материала 600 °С, влажность отходов после сушки – 0,1–0,3%. На выходе из барабана отходы просеивают на вибросите (16 отв/см²), после чего по течке они поступают в ковшовый элеватор, которым доставляются к расходному бункеру дозирочно-смесительной линии.

Дозирование фосфоритных отходов производится с помощью автоматического дозирочного комплекса КДУ-Ш-300, применяемого для компонентов с углом естественного откоса не более 50° и влажностью не более 1%. Увлажнение шихты предполагается осуществ-

влять каолиновой суспензией, дозируемой с помощью комплекса КДЖР-250. Наиболее целесообразно увлажнять песок и отходы в процессе их предварительного смешивания. Для этой цели можно использовать смесители THZ фирмы ТЕКА, оборудованные соплами-распылителями.

Существенное влияние на качество стекольной шихты оказывают очередность подачи сырьевых компонентов в смеситель и продолжительность их перемешивания. В соответствии с компонентным составом циклограмма процесса приготовления шихты предусматривает дозирование кварцевого песка и фосфоритных отходов, подачу их в смеситель и увлажнение водой или каолиновой суспензией, а затем (после увлажнения) – последовательную подачу борной кислоты и других материалов и малых добавок. Загрузка борной кислоты на увлажненные в смесителе песок и отходы обеспечивает более качественное перемешивание шихты и равномерное распределение бора, фосфора и оксида алюминия.

Дозирование сырьевых материалов и смешивание в смесителе занимают 6 мин. Излишнее время перемешивания может привести к ухудшению качества шихты из-за возможного расслоения и нежелательных реакций между компонентами. По завершении процесса перемешивания шихту в течение 1 мин выгружают из смесителя в накопительный бункер. Время одного цикла приготовления шихты 7 мин. Система АСУТП обеспечивает выполнение заданной циклограммы технологического процесса приготовления шихты. В случае получения некондиционной шихты предусмотрен ее сброс в емкость с помощью поворотного вибропитателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов А. Д., Артамонова М. В. Стеклообразование и кристаллизация в бесщелочных алюмоборосиликатных системах с добавками P_2O_5 // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1988. – Вып. 153. – С. 97–103.
2. Мулеванов С. В. Легирование стеклянной тары малыми добавками оксида фосфора // Техника и технология силикатов. – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 10–14.
3. Мулеванов С. В., Минько Н. И., Кеменов С. А. Влияние добавок оксида фосфора на некоторые структурно-зависимые свойства многокомпонентных силикатных стекол // Техника и технология силикатов. – 2007. – Т. 14, № 2. – С. 21–27.

REFERENCES

1. Orlov A. D., Artamonova M. V. Glass formation and crystallization in the alkali-free aluminoborosilicate systems with the additives of P_2O_5 . *Trudy MKhTI im. D. I. Mendeleeva*. Moscow, 1988, is. 153, pp. 97–103 (in Russian).
2. Mulevanov S. V. Doping glass containers small additives of phosphorus oxide. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2009, vol. 16, no. 1, pp. 10–14 (in Russian).
3. Mulevanov S. V., Min'ko N. I., Kemenov S. A. Effect of phosphorus oxide additives on some structural-dependent properties of multicomponent silicate glasses. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2007, vol. 14, no. 2, pp. 21–27 (in Russian).

О ПИЛООБРАЗНОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Г. Н. Пшеничный, Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Ключевые слова: стадийно-поверхностная гидратация цемента, микробетон, остаточные поверхностно-активные зоны, сбросы прочности, пилообразное твердение, надежность бетонов

Key words: stage-surface hydration of cement, microconcrete, residual surface-active zone, discharges strength, sawtooth hardening, reliability concrete

Пилообразность отвердевания цементных бетонов – давно установленный, экспериментально подтвержденный факт. Так почему же он игнорируется, не учитывается в научной и практической деятельности? В чем причина такого пренебрежения к столь (без преувеличения) жизненно важному свойству безальтернативного конструкционного строительного материала? Волнообразность изменения, периодичность сбросов прочности цементных бе-