

Томское отделение Российского минералогического общества
Томский государственный университет
Кафедра минералогии и геохимии



МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ АЗИИ

Выпуск 2

Томск
2013

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА ПЕТРОСИТАЛЛОВ

А.В. Мананков, Д.А. Бычков, Б.С. Страхов, В.М. Яковлев, Н.Е. Быков*

Томский государственный университет, г. Томск

e-mail: mav.39@mail.ru

**АУ ЯНАО «ЯМАЛ», г. Новый Уренгой*

e-mail: mail@tpark89.ru

После продолжительного спада в экономике намечается возрождение интереса к российским научным разработкам, формируются научно-исследовательские, научно-технические программы и крупные корпорации, например, «Урал Промышленный – Урал Полярный». По заданию Автономного учреждения Ямало-Ненецкого автономного округа (АУ ЯНАО) «Окружной технологический парк «ЯМАЛ» нами начаты исследования по получению перспективных искусственных материалов из класса ситаллов, необходимых для повышения эффективности технологических решений, обеспечения модернизации и экологической безопасности производства.

В настоящее время все известные ситаллы условно делятся на две группы: технические ситаллы и ситаллы на основе горных пород (петроситаллы) и промышленных отходов (шлакоситаллы). Петроситаллы включают синтетические материалы на основе горных пород, которые могут извлекаться как попутные при разработке рудных месторождений. Исторически производство ситаллов основано на научных достижениях в промышленности базальтового литья, начатого во Франции в 1777 году. В нашей стране акад. Ф.Ю. Левинсон-Лессинг и проф. А.С. Гинзбург в 1926–1933 гг. создали известную школу по изучению свойств горных пород и промышленных шлаков с целью их использования в петруггии, и на этой основе выдавали промышленную продукцию восьми заводов.

Наличие качественного природного сырья существенно удешевляет производственные затраты. Это связано с тем, что сырье в удельном весе стоимости петруггической продукции, а именно в производстве ситаллов, занимает не менее 48%. Вместе с тем, при обустройстве, например, нефтегазовых месторождений и строительстве дорог в условиях многолетнемерзлых пород самая большая часть их стоимости приходится на строительные материалы (дорожные и аэродромные плиты). На один километр дороги III категории стоимость материалов составляет 15 млн. рублей. Из них стоимость металла для свайно-эстакадных дорожных и иных конструкций составляет 4 млн. рублей.

Исходные горные породы и теоретические расчеты мономинеральных петроситаллов на их основе. В восточной части Полярного Урала, в районе пос. Харп нами отобраны представительные пробы из карьеров трех месторождений. Неизменные (молодые?) вулканические базиты, метаморфизованные и амфиболитовые базиты из Новогоднего и Амфиболитового месторождений (табл. 1), а также известняки из

месторождения Новогоднее II (рис. 1). Пробы после дробления до 1 мм и квартования были подвергнуты химическому анализу с помощью масс-спектрального метода с индуктивно связанной плазмой в химико-аналитическом центре «Плазма» (аналитик – исследователь 1 категории А.Н. Маковенко).

Таблица 1 – Химический состав базитов Полярного Урала и Томского района

Оксиды	1	2	3	4	5
SiO ₂	48,67	45,08	62,30	57,66	50,89
TiO ₂	0,37	0,59	1,05	0,79	1,79
Al ₂ O ₃	16,93	14,85	11,98	15,14	15,74
Fe ₂ O ₃	5,01	8,54	3,73	2,82	6,37
FeO	6,34	7,69	5,51	4,27	5,25
MgO+MnO	5,80	7,73	3,05	3,36	4,57
CaO	11,84	9,95	5,96	5,11	7,28
Na ₂ O	2,00	1,40	1,43	2,93	3,67
K ₂ O	0,12	0,17	2,33	2,20	1,09
P ₂ O ₅	0,02	0,07	0,12	0,31	0,73
H ₂ O	0,28	0,30	0,17	0,38	0,39
П.п.п.	2,31	2,74	1,26	4,21	1,18
Сумма	99,69	99,11	98,89	99,18	98,95

Примечание: 1 – базальт, 2 – основной пикробазальт, 3 – низкощелочной андезит (метаморфизованный базальт), 4 – высокощелочной андезит (амфиболитовый базальт). 5 – средний состав основных дайковых форм вулканитов [1, 2].



Рисунок 1 – Обзорная карта района пос. Харп в восточной части Полярного Урала [3]. 1 – месторождение золота Новогоднее; 2 – месторождение известняков Новогоднее II; 3 – месторождение строительных материалов Амфиболитовое.

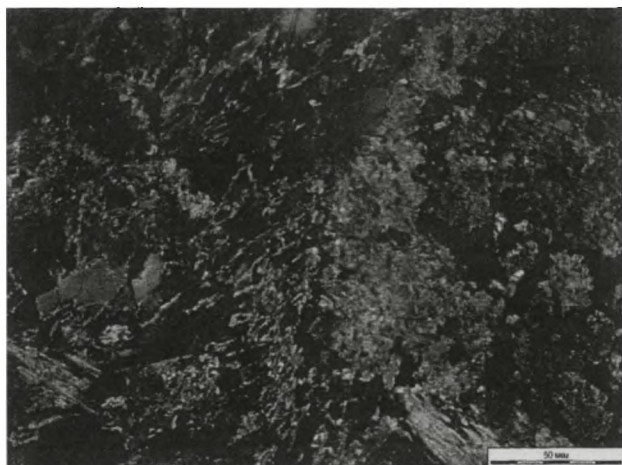


Рисунок 4 – Метасоматическое псевдоморфное замещение основных минералов базальта амфиболами, хлоритом и слюдами.

По известным минеральному и химическому составам выполнили конструирование сырьевых композиций петроситаллов класса сикамов. Расчет составов осуществляли по нормативно-молекулярному методу П. Ниггли. Он позволяет корректировать составы до мономинеральных метасиликатных с обширным полем изоморфных замещений между моноклинными пироксенами и волластонитом (рис. 5). Именно эти метасиликаты являются наиболее перспективными, поскольку на уровне субмикрористаллических структур обеспечивают материалам ряд ценнейших физико-химических и механических свойств.

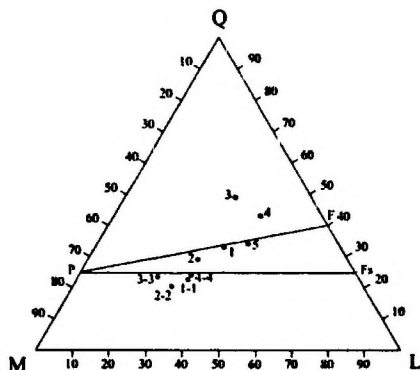


Рисунок 5 – Проекция составов пород по нормативно-молекулярному методу П. Ниггли. Номера точек соответствуют номерам исходных составов на рис. 2. Двойные номера (1-1, 2-2 и т.д.) – откорректированные составы.

Проверочная оценка качества полученных составов шихт проведена по методу И.Д. Борнеман-Старынкевич с помощью расчетов кристаллохимических формул на метасиликаты пироксеновой группы (6 атомов кислорода) с учетом пределов изоморфных замещений в трех подрешетках пироксенов M_2 , M_1 и R (табл. 2).

Таблица 2 – Кристаллохимические формулы петроситаллов

№ пробы	Подрешетки в формуле пироксенов		
	M_2	M_1	R
1	$(Ca_{0,86}Na_{0,13}K_{0,01})$	$(Ca_{0,06}Mg_{0,29}Fe^{+2}_{0,18}Fe^{+3}_{0,13}Al_{0,34})$	$(Si_{1,65}Ti_{0,01}Al_{1,34})$
2	$(Ca_{0,9}Na_{0,09}K_{0,01})$	$Mg_{0,4}Fe^{+2}_{0,22}Fe^{+3}_{0,22}Al_{0,20}$	$(Si_{1,57}Ti_{0,02}Al_{1,41})$
3	$(Ca_{0,83}Na_{0,08}K_{0,09})$	$(Ca_{0,4}Mg_{0,13}Fe^{+2}_{0,13}Fe^{+3}_{0,08}Al_{0,25})$	$(Si_{1,81}Ti_{0,02}Al_{1,16})$
4	$(Ca_{0,74}Na_{0,18}K_{0,09})$	$(Ca_{0,29}Mg_{0,16}Fe^{+2}_{0,11}Fe^{+3}_{0,07}Al_{0,38})$	$(Si_{1,75}Ti_{0,02}Al_{1,18}P_{0,01})$

Экспериментальные исследования условий плавления шихт и получения гомогенных стекол. В соответствии с расчетами были подготовлены исходные шихты. Они состояли из предварительно хорошо раздробленных и перемешанных исходных пород и подшихтовки (мраморизованного известняка), а также 1–1,5 % сверх 100 % оксида хрома в качестве нуклеатора для объемной кристаллизации основных метасиликатных фаз. Шихты в алундовых тиглях объемом 150–250 мл нагревались до расплавления в силитовой печи до получения гомогенного (оптически однородного) состава. Оптимальные параметры следующие: температура плавления 1360–1400°С, время плавления – 1,5–2,0 ч. Они оказываются достаточными для разрушения кристаллических структур исходных минералов шихты всех типов за исключением модифицирующих добавок оксида хрома, который в дальнейшем выполняет роль нуклеаторов для гетерогенной кристаллизации сферолитов и дендритов метасиликатного состава. Расплав из тиглей разливался на стальную плиту в формы и через 2–3 минуты отформованные плитки помещались на отжиг от 650 до 30°С в муфельную печь.

Из полученных стекол с помощью отрезного алмазного круга готовили пробы для дальнейших исследований, разрезая их на примерно равные кубики. Для ДТА пробы диспергировали и растирали до пудры в агатовой ступке.

Физико-химические методы определения температурных интервалов зародышеобразования и роста кристаллов. Нами в НИЛ КМК ТГУ разработана собственная методология и накоплен большой опыт изучения кинетических параметров кристаллизации стекол. Эти пробы исследованы в лаборатории ЦКП аналитического центра ГПС ТГУ с помощью дифференциально термического метода анализа (ДТА) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20–1100°С. Получены термограммы с четко выраженными эндоэффектами (T_1), соответствующими температурам

образования зародышей основной фазы, и еще более контрастными экзотермическими (T_2), отвечающими за рост кристаллов (табл. 3; рис. 6).

Таблица 3— Результаты ДТА стекол на основе базитов Полярного Урала

№ пробы	$T_1, ^\circ\text{C}$	$E_1, \text{мВт/мг}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$E_2, \text{мВт/мг}$
1	723	0,391	905	0,494
2	711	0,423	897	0,812
3	742	0,321	951	0,591
4	727	0,0036	964	0,686

Примечание: E_1 – энергия активации зародышеобразования, E_2 – энергия роста кристаллов. (Аналитик – Е.М. Асочакова).

Дополнительно установлены важные физико-химические характеристики стекол: 1) изменение теплоемкости в температурном интервале $1100\text{--}150^\circ\text{C}$ и 2) температуры стеклования образцов.

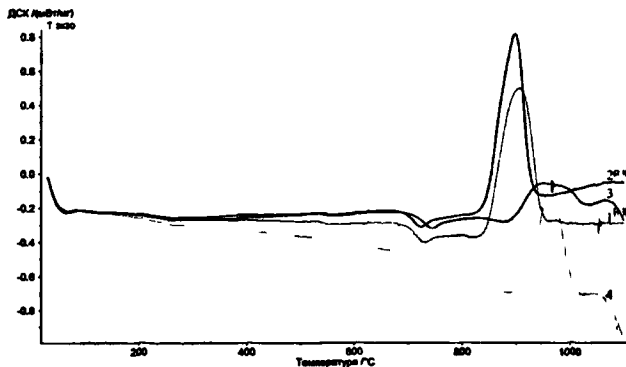


Рисунок 6 – Термограммы нагревания синтезированных стекол.

Примечание: номера соответствуют двойным номерам на рис. 5.

Температурно-временные технологические параметры синтеза петроситаллов с заданными наноструктурами и физико-химическими свойствами. Для каждого состава проведены кинетические эксперименты. Варьировали температуры и время изотермического нагрева на ступени T_1 и T_2 , а также скорости нагрева от T_1 до T_2 . Время изотермического нагрева на T_1 варьировали от 15 мин до 75 минут, и на ступени роста кристаллов от 15 до 60 минут. Из всех продуктов экспериментов были приготовлены прозрачные шлифы и полированные аншлифы для изучения структурно-текстурных свойств и фотографирования. На аншлифах с помощью алмазной пирамидки и микроскопа ПМТ-3 проведено определение микротвердости.

По комплексу основных свойств определены оптимальные условия синтеза. Во-первых, закристаллизованные по оптимальным режимам плитки были правильной геометрической формы, однородной текстуры и без видимой

деформации. Во-вторых, под микроскопом отсутствуют «порфиновые» образования, структура наиболее однородная, средний размер кристаллов составляет 5–10 мкм.

В ходе экспериментов и испытаний методом литья из исходных составов по оптимальным температурным и временным характеристиками получены плиты следующих размеров (в мм): 100×500×8, 150×150×15. Из них приготовлены образцы для изучения физико-химических свойств, а также пробы для рентгенофазового анализа минерального состава полученных материалов.

Минеральный состав, структуры, текстуры и физико-химические свойства петроситаллов. Результаты рентгенофазового анализа сопоставлялись с табличными данными АСТМ (Crystallographica Search-Match). Получены подтверждения оптимальности исходных составов и технологических параметров. Установлено, что синтезированные петроситаллы отвечают классу сикамов, поскольку они, в отличие от известных петро- и шлакоситаллов [4, 5, 6], имеют мономинеральный метасиликатный состав. При этом они соответствуют либо чистому диопсиду ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), либо твердым растворам моноклинных пироксенов диопсид-геденбергитового ряда (рис. 7), либо твердому раствору состава моноклинные пироксены – β -волластонит с субмикроструктурными структурами (рис. 8), что и определяет их высокие эксплуатационные свойства (табл. 4).

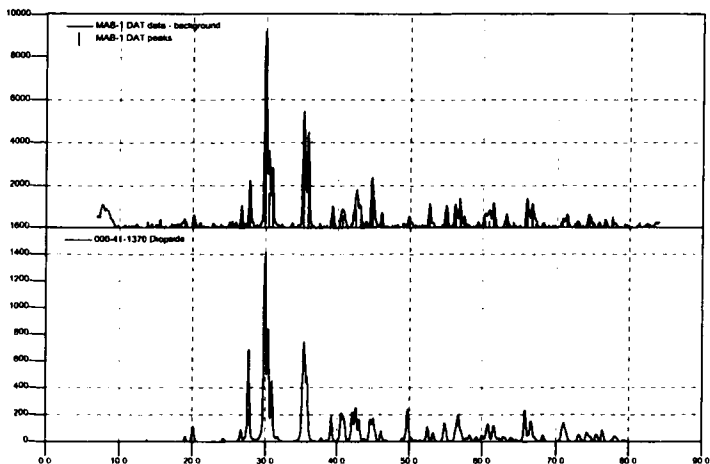


Рисунок 7 – Рентгенограмма петроситалла из пробы № 1 (вверху) и эталонный диопсид № 000-41-1370 (внизу).



Рисунок 8 – Сферолитовая субмикроструктура петроситалла, получаемая при оптимальных технологических параметрах.

Таблица 4 – Основные свойства синтезированных петроситаллов класса «сикам», каменного литья и других конструкционных материалов

Показатель (свойство)	Петроситаллы класса «сикам»	Каменное литье*	Бстон *	Чугун *
Коэффициент линейного расширения (КТР) $10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	65-114	48- 100	100	100
Температура начала размягчения, $^\circ\text{C}$	950-1100	900-1050	-	-
Сопротивление истиранию, г/см^2	0,015-0,04	0,02-0,08	-	-
Предел прочности, МПА: при статическом изгибе	100-188	47-80	-	280
Предел прочности, МПА: при сжатии	707-909	250-500	5-60	800-1000
Химическая стойкость, %:				
H_2SO_4	94,6-99,9	99,8	-	-
NaOH	98,0-99,0	98,5	-	-

Примечание: * – по данным Н.М. Павлушкина [5].

Перспективы практического использования петроситаллов из базитов Полярного Урала. По физико-химическим свойствам полученные петроситаллы могут найти широкое применение в различных сферах производственных процессов нефтегазовой и других отраслей. Во-первых, высокая износостойкость делает их эффективными в качестве футеровочного материала для различных трубопроводов, лотков цепных транспортеров, желобов и т.п. По данным немецких специалистов использование ситаллов по сравнению с металлическими трубами и лотками увеличивает время

эксплуатации оборудования от 2 до 4 раз. Срок службы трубопроводов, защищенных износостойкими ситаллами, в 20 раз больше металлических, а срок службы оборудования, футерованного износостойкими плитами, в 10–12 раз продолжительнее, чем у незащищенного стеклокристаллическими материалами оборудования [7]. Во-вторых, для автомобильных и железнодорожных трасс, в первую очередь Западно-Сибирского Заполярья, разрабатываются проекты с применением упрочненных, (например, армированием) дорожных плит (УДП 6–2–0,1 м) из петроситаллов на основе местного природного сырья [8]. На первый план выступают проблемы инновационного строительства качественных промышленных дорог, аэродромов и т.д. вплоть до искусственных островов атоллов для морской газо- и нефтедобычи.

Литература

1. Врублевский В.А., Нагорский М.П., Рубцов А.Ф., Эрвье Ю.Ю. Геологическое строение области сопряжения Кузнецкого Алатау и Колывань-Томской складчатой зоны. – Томск: ТГУ, 1987. – 96 с.
2. Иванов К.В. Геология и петрография нижнекаменноугольных и дайковых пород окрестностей г. Томска: Автореф. дис. канд. г.-м. наук. – Томск, 1956. – 17 с.
3. Кондияйн О.А. и др. Государственная геологическая карта РФ, лист Q–40, 41.М 1: 1000000. – СПб: ВСЕГЕИ. – 2001.
4. Сулейменов С.Т. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1969. – 308 с.
5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1979. – 360 с.
6. Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов/ М.В. Артамонова и др. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
7. Дорофеев В.А. Производство шлаколитых износостойких изделий в ГДР // Строение и свойства СКМ на основе горных пород и шлаков. – Чимкент, 1974. – С. 401–403.
8. Мананков А.В. Физико-химические основы наноструктурной минералогии в получении современных материалов // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 2. – С. 120–136.