

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.62.001.5

ПЕРЕРАБОТКА КВАРЦИТОВ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОГИДРОУДАРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦИТОВ УРЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР

Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНИЯН, А. А. ВАРУЖАНИЯН
и Ж. В. ГАБРИЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 V 1981

Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучено влияние термической обработки в интервале 300—900° с последующим охлаждением водой (термогидроудар) на структуру и физико-механические свойства кварцитов Урцкого месторождения Арм. ССР.

Показано, что термогидроудар способствует уменьшению микротвердости породы вследствие образования микротрещин в объеме цементирующей связки. Максимальное уменьшение микротвердости кварцитов в исследованном температурном режиме имеет место при 575°.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В породах кварцитов Урцкого месторождения Арм. ССР около 4 масс. % примесей находятся в очень тонкодисперсном состоянии, в основном в виде цементирующей связки, и рассредоточены в породе на расстояниях до 0,5 мкм. Для очистки кварцита от столь тонкодисперсной примеси (воздействием определенного химического реагента) и получения чистого SiO₂ необходимо прежде всего провести очень тонкий помол породы. Однако кварциты Урцкого месторождения характеризуются чрезвычайно высоким показателем микротвердости ($H_{cp} = 1540 \text{ кг/мм}^2$, что по шкале Хрущева [1] соответствует 7—8). Это затрудняет и в значительной степени загрязняет материал аппаратурным железом в процессе измельчения [2].

В [2, 3] для облегчения процессов дробления и помола кварцевых пород было рекомендовано проводить предварительную термическую обработку при ~900° с последующим охлаждением на воздухе или водой (термогидроудар). В настоящей работе проведено исследование влияния термогидроудара на физико-химические и механические свойства кварцитов Урцкого месторождения в плане определения оптимальных условий термогидроудара, способствующих максимальному уменьшению твердости породы.

Термическая обработка кварцитов в виде кусков в поперечнике до 10 см, полученных из цельной глыбы породы, проводилась при 300—900° в течение 1 ч, а затем образцы охлаждались водой (начальная температура воды ~15°, а в конце процесса ~50°). Условия обработки и химический состав образцов породы приведены в таблице; образцы исследовались по методике, изложенной в [4].

Условия термогидроудара и химический состав кварцитов (в пересчете на сухое вещество, масс. %)

№ образцов	Температура обработки, °C	Химический состав						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ **	FeO***	CaO	MgO	R ₂ O
1	Исходный*	96,19	2,27	0,27	0,21	0,42	0,40	0,61
2	300	96,04	2,45	0,24	0,18	0,52	0,48	0,68
3	500	95,58	2,86	0,34	0,24	0,37	0,44	0,72
4	575	96,38	2,18	0,21	0,18	0,43	0,42	0,58
5	600	96,00	2,51	0,30	0,11	0,39	0,21	0,79
6	700	95,40	2,80	0,26	0,12	0,40	0,50	0,55
7	800	96,10	2,04	0,30	0,09	0,50	0,25	0,69
8	900	95,80	2,43	0,25	нет	0,45	0,37	0,63

* Для анализа исходного кварцита взята средняя проба породы, а в случае образцов 2—8—средняя проба кусковых агрегатов каждого конкретного режима обработки;

** Fe₂O₃ — суммарное содержание железа;

*** FeO — определялся отдельно по [4].

Как видно из таблицы, химический состав всех исследуемых образцов примерно одинаков, поэтому уменьшение содержания FeO в породе по мере повышения температуры обработки указывает на переход железа из двух- в трехвалентное состояние (в образце 8 все железо находится только в виде Fe₂O₃).

В соответствии с этим отмечается постепенное изменение окраски породы после термогидроудара — от светло-серого в свежем изломе до красноватого, с четко выраженными вкраплениями буровато-красного тона (интенсивность окраски возрастает с ростом температуры прогрева).

Термогидроудар, как видно из рис. 1, приводит к заметному изменению микротвердости породы — с ростом температуры обработки она уменьшается. При этом максимальное уменьшение микротвердости отмечается при 575° (кр. 1). В противоположность этому, величина удельной поверхности кварцитов (*S*) с ростом температуры прогрева увеличивается, достигая максимального значения в образцах, обработанных при 500—600° (кр. 2).

Таким образом, показатели физико-механического состояния породы (*H_{ср}* и *S*) взаимосвязаны и их изменение от температуры термо-

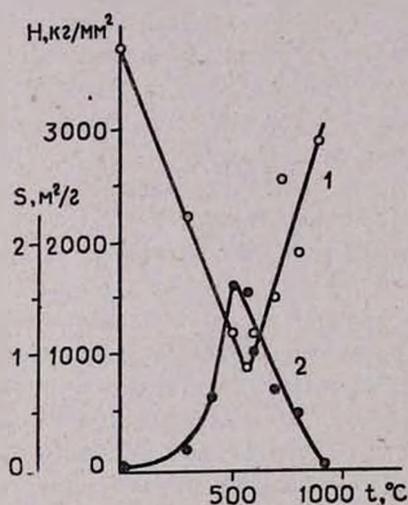


Рис. 1. Зависимость микротвердости $H_{ср}$ (1) и величины удельной поверхности S , m^2/g (2) кварцитов от условий термогидроудара.

гидроудара характеризуется аналогичными по виду, но противоположными по ходу кривыми (рис. 1, кр. 1 и 2).

Серия электронно-микроскопических снимков, приведенных на рис. 2 и 3, дает возможность проследить за структурными изменениями в кварцитах при различных режимах обработки.

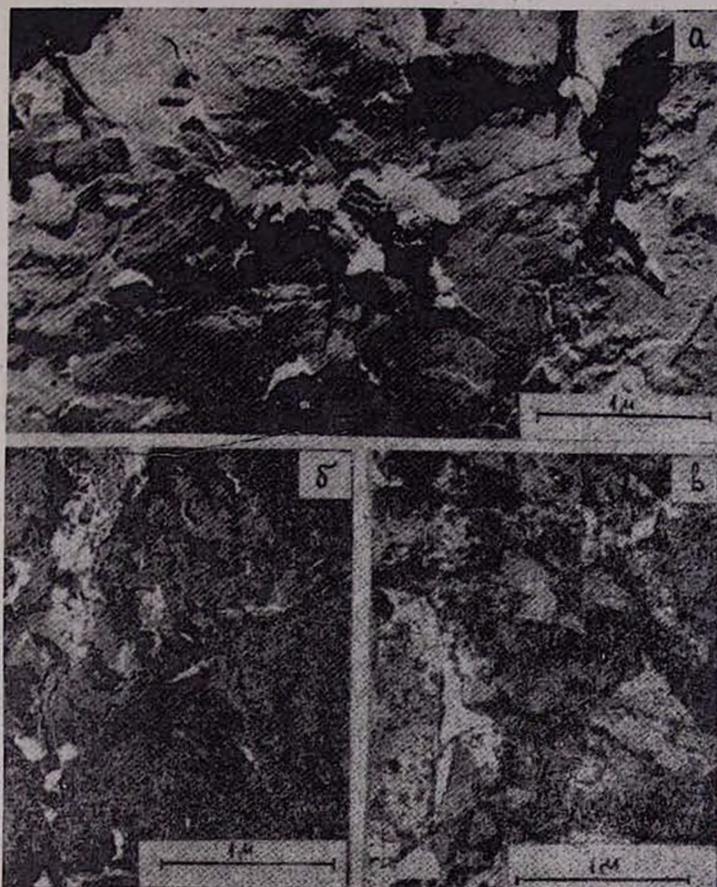


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки Pt-угольных реплик исходного (а) и обработанных в условиях термогидроудара при 300 (б) и 575° (в) образцов кварцита.

На рис. 2а крупным планом приведена микрофотография поверхности скола, типичной для исходного кварцита. Образец имеет чрезвычайно плотноупакованное поликристаллическое строение скелета (темные участки—включения примесных минералов, не растворимых в HF). Термогидроудар при 500—600° приводит к образованию четко выраженных микротрещин между крупными агрегатами (светлые прожилки на рис. 2б), количество которых заметно увеличивается с ростом температуры до 575—600° (рис. 2в). Морфология цементирующей связи образца 4 заметно отличается от предыдущих образцов (ср. рис. 2 а—в). На микрофотографии (рис. 2в) четко выражено растрескивание микрообластей цементирующей связи на агрегаты размером 0,5 мкм и мень-

ше. Плотная поликристаллическая структура породы постепенно трансформируется в грубодисперсную, рыхлоупакованную. Судя по микрофотографиям, у этого образца кварцитов наиболее рыхлая упаковка агрегатов, т. к. при последующем повышении температуры термогидроудара отмечается постепенное уплотнение структуры («срастание» агрегатов) и увеличение линейных размеров агрегатов (рис. 3 а, б). Термообработка при 900° сопровождается образованием обширных участков оплавленной тонкодисперсной структуры (рис. 3в) и участков непористой стекловидной массы с дендритными образованиями (рис. 3г).

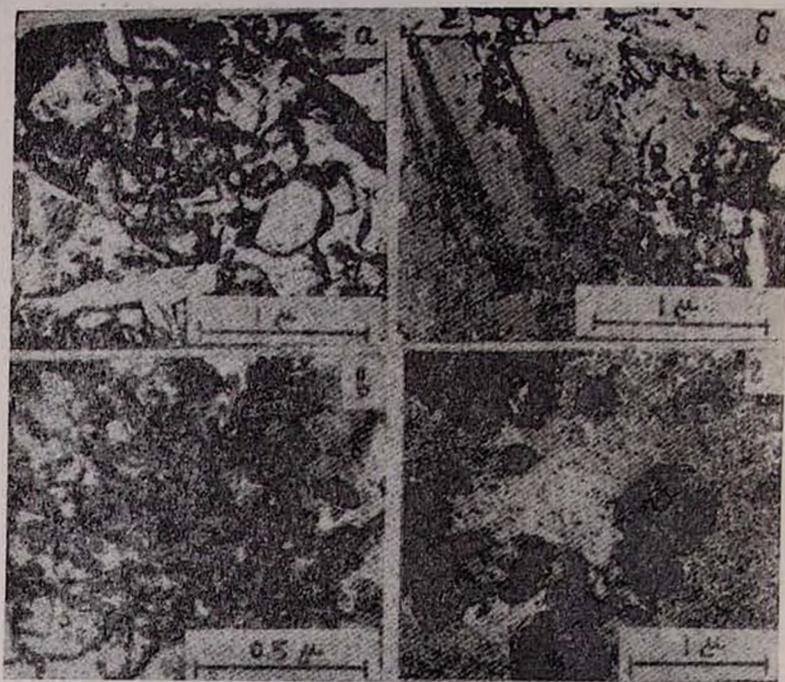


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки Pt-угольных реплик образцов кварцитов после термогидроудара при 700 (а), 800 (б) и 900° (в, г).

Анализ полученных данных показывает, что при термогидроударе, проведенном в определенном температурном режиме, имеет место разрыхление первоначально плотноупакованной структуры кварцитов, что, естественно, должно приводить к росту величины удельной поверхности и уменьшению микротвердости породы. Как видно из электронно-микроскопических снимков, такое разрыхление и растрескивание породы происходит, прежде всего, по границам контакта отдельных зерен и в объеме цементирующей связки, представляющей собой смесь различных примесных минералов в чрезвычайно тонкодисперсном состоянии. Наиболее рыхлая упаковка агрегатов при максимально развитой трещиноватости породы отмечается на микрофотографии образца 4 (термогидроудар при 575°, рис. 2в), чему соответствует минимальное значение $N_{ср}$ при развитой поверхности (рис. 1). Такое растрескивание породы, происходящее преимущественно в объеме цементирующей связки, где сосре-

доточена основная часть примесей, способствует «вскрытию» примесей, и тем самым создаются благоприятные предпосылки для последующего их удаления из состава кварцитов.

При термогидроударе кварцитов имеют место, по крайней мере, следующие три процесса, которые определенным образом могут влиять на прочностные характеристики породы. Во-первых, при такой обработке в результате нагрева и последующего охлаждения имеет место расширение и сжатие породы. Это приводит к образованию микротрещин в местах контакта зерен и в цементирующей связке, поскольку коэффициенты их термического расширения и сжатия различны. Во-вторых, при термической обработке породы имеют место обезвоживание породы и многочисленные фазовые переходы составляющих минералов. Так, например, при $\sim 375^\circ$ происходит поэтапный переход гидроокиси железа в гематит, гетит, а затем, при более высоких температурах, полиморфное превращение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этой же температуре начинается окисление сидерита и пирита, также входящих в состав кварцитов, до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeO, соответственно [5, 6]. Подобная перестройка структуры, ее локальное уплотнение в результате фазовых переходов и, возможно, кристаллизации аморфных составляющих цементирующей связки (коллоидный кремнезем и аллофан) неминуемо должны сопровождаться растрескиванием «рыхлой» перемычки между зернами кварца.

Из-за малого содержания примесных минералов в кварцитах (~ 4 масс.%) определить их фазовые переходы при определенных режимах термогидроудара методом рентгенофазового анализа не удалось, т. к. они дают много общих линий с кварцем — основной породы (рис. 4). Однако усиление интенсивности характеристических линий межплоскостных расстояний кварца (4,21; 3,31; 2,43 и т. д. [7]) при переходе от исходного кварцита к образцу 6 указывает на увеличение количества кварца, что, по-видимому, связано с переходом SiO_2 из псевдо- в явнокристаллическое состояние и кристаллизацией коллоидного кремнезема.

В третьих, известно, что при 575° имеет место обратимый переход α -кварца в β -кварц, сопровождающийся изменением объема зерен кварца и, следовательно, растрескиванием силикатного материала [3]. Этот дополнительный эффект, в данном случае основной, и способствует максимальному уменьшению микротвердости породы в режиме термогидроудара— 575° .

Последующее повышение температуры обработки породы приводит к заметному росту микротвердости, особенно при $t \geq 700^\circ$ (рис. 1, кр. 1). Это связано, по-видимому, с уплотнением и усадкой как самого скелета твердого тела, так и элементов, образующих скелет. На это, в частности, указывают постепенное сокращение поверхности (рис. 1, кр. 2) и увеличение интенсивности характеристических пиков межплоскостных расстояний на дифрактограммах образцов 6—8 (рис. 4, 1—4). Последнее можно объяснить, как уже отмечалось, переходом из микро- в макрокристаллическое состояние, усовершенствованием и упорядочением кристаллической структуры кварца и различных новообразований, а также, вероятно, образованием при высокотемпературных фазовых

переходах различных кристаллических модификаций, отличающихся большими плотностью и микротвердостью.

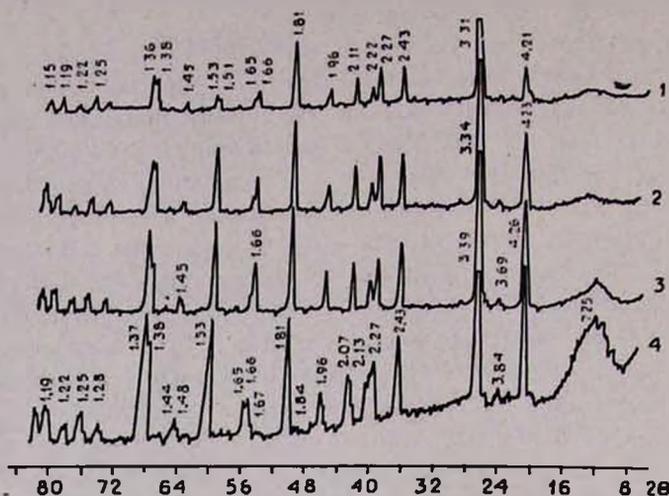


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм исходного (1) и обработанных в условиях термогидроудара при 575 (2), 700 (3) и 900° (4) образцов кварцита.

Нельзя не отметить, что определенное уплотнение скелета и связанное с ним уменьшение поверхности кварцитов при $t \geq 700^\circ$ вызвано и, как это можно предположить из электронно-микроскопических снимков, высокотемпературным поверхностным «срастанием» агрегатов, «зарастанием» мест контакта и углублений (места отрицательной кривизны) и «залечиванием» микротрещин (на рис. 2 а-в и 3 а-г четко просматривается укрупнение агрегатов и уплотнение их упаковки, оплавление неровностей, выступов и шероховатостей поверхности). Происходит это по механизму спекания дисперсных систем Френкеля-Пинеса, а именно, в результате диффузии вакантных мест из объема к поверхности, прежде всего, в места отрицательной кривизны, и вязкотекучего «срастания» и оплавления агрегатов [8, 9].

Образованию поверхностной (пленочной) вязкотекучей массы, «сращивающей» два и более агрегатов и «заплавляющей» микротрещины при 700—900° (т. е. много раньше объемного плавления всего силикатного материала), способствуют тонкодисперсная структура породы и в силу этого более быстрое размягчение поверхностного слоя мелких зерен (размер зерен кварца в среднем 1000—10000 Å), и возможное взаимодействие компонентов. Последнее во многом ускоряется тонкодисперсным и преимущественно поверхностным распределением примесных минералов, в том числе и легкоплавких (на поверхности и в междоузельях контактирующих зерен кварца)*.

* Известна повышенная активность вещества в поверхностном слое, связанная с дефективностью структуры. Она резко возрастает с ростом дисперсности и при наличии примесей. Это ускоряет элементарные процессы твердофазного взаимодействия микропримесей с поверхностным слоем и снижает температуру силикатообразования и стеклования на несколько сотен градусов [10].

Поэтапным включением в процессы силикатообразования и стеклования все более глубинных слоев зерен кварца можно объяснить отмечающееся при 900° образование обширных участков плотной стеклообразной массы с частыми включениями дендритов розеточной формы (рис. 3 г). По-видимому, это также является причиной того, что микротвердость породы в этих условиях возрастает до примерно исходного значения.

Таким образом, разрыхление породы и уменьшение ее прочности в режиме термогидроудара до ~ 600°, последующее уплотнение скелета твердого тела и увеличение микротвердости при $\geq 700^\circ$ являются следствием совокупности целого ряда взаимосвязанных и накладывающихся во времени физико-химических процессов. Основываясь на результатах исследования, можно считать, что для максимального уменьшения твердости породы термогидроудар необходимо проводить в интервале 500—600°, т. к. при более высоких температурах прогрева отмечается не только меньшее снижение твердости, но и внедрение примесей в структуру кварца и образование труднорастворимых силикатов и окислов.

ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ

ՋԻՐՄԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀՍՍՀ-Ի ՈՒՐՏԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ
ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ՅԻՉԻԿՈ-ՄԵԿԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Է. Բ. ՉՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԿԻՆԻԱՆ, Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ
և Չ. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

Էլեկտրոնային միկրոսկոպի, ռենտգենոֆազային և քիմիական անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է 300—900° ջերմաչրային (չրային սառեցում) հարվածի ազդեցությունը Ուրցի հանքավայրի միկրոխառնուրդների կառուցվածքի, ֆիզիկո-մեխանիկական հատկությունների վրա:

Ցույց է տրված, որ թերմոհարվածը բերում է հանքավայրի կարծրության փոքրացման, կարծրության առավելագույն փոքրացում նկատվում է 575—600° թերմոհարվածի դեպքում:

Թերմոհարվածը առաջացնում է միկրոճեղքեր՝ կվարցի հատիկների և հարակից միկրոխառնուրդների սահմանային շրջանում:

TREATMENT OF QUARTZITES

THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT CONDITIONS ON THE
PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF QUARTZITES FROM THE URTS
ORE DEPOSIT OF THE ARM. SSR

E. B. OGANESSIAN, S. S. KARAKHANIAN, A. A. VAROUZHANIAN
and Zh. V. GABRIELIAN

The influence of a thermal treatment on the structure, physico-mechanical properties and state of micro-impurities of quartzites from the Urtsore deposit has been studied by electronic microscopy, roentgenophase and chemical analysis at 300—100°C and on consequent cooling with water (thermo-blow).

It has been shown that the thermo-blow with decreasing temperatures 575—20°C, brings to a maximal decrease in the hardness of the raw material. At higher temperatures of pretreatment the hardness of the raw material increases again to its initial value at 900°C due to the viscous-flow melting of the silicate forming aggregates. At temperatures near to 700°C a diffusion insertion of impurities in the structure of quartz is observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Лебедева, Определение микротвердости минералов, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 25.
2. М. Г. Манвелян, К. А. Костянн, Е. А. Еранкян, Промышленность Армении, № 10, 52 (1962).
3. О. К. Ботликин, А. И. Запорожный, Кварцевое стекло. Изд. лит. строит., М., 1965, стр. 20.
4. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 413.
5. В. Т. Иванова, Б. К. Касатко, Т. П. Красивина, В. Л. Розилова, Термохимический анализ минералов и горных пород, Изд. «Недра», Л., 1974, стр. 399.
6. Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, Растворы, минералы, равновесия, Изд. «Мир», М., 1963, стр. 103.
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеологиздат, М., 1957, стр. 867.
8. Б. Я. Пинес, Успехи физ. наук, 40, 501 (1954).
9. Я. И. Френкель, Ж. эксп. техн. физики, 16, 29 (1946).
10. В. Б. Глушкова, в сб. «Успехи физики и химии силикатов», Изд. «Наука», Л., 1978, стр. 133.

Армянский химический журнал, т. 36, № 2, стр. 76—80

УДК 539.26 : 661.183.6

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ШАБАЗИТА

А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН, К. С. ГЕВОРКЯН и Т. А. ОВСЕПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XII 1981

При взаимодействии природного алюмосиликатного материала с раствором гидроксидов калия при 120—140° получена новая разновидность шабазита состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,4-4,9 SiO_2 \cdot 5,3-7H_2O$, которая по своей рентгеновской характеристике идентична природному шабазиту и отличается от известных синтетических аналогов этого цеолита. Изучено влияние условий получения на параметры элементарной ячейки структуры и состав шабазита. Полученная калиевая разновидность шабазита путем обработки раствором $CaCl_2$ превращена в кальциевую форму.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

Цеолиты группы шабазита в последнее время во все возрастающих количествах используются в ряде отраслей промышленности для тонкого разделения и глубокой осушки различных газовых и жидких смесей [1—4]. Исследованию этих цеолитов посвящено значительное количество