

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНО-
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ
СИЕНИТОВ**

**А. А. ХАНАМИРОВА, В. Г. АВЕТИСЯН, Л. П. АПРЕСЯН,
А. Р. АДИМОСЯН и Л. А. ЧИЛИНГАРЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армении, Ереван

Поступило 1 X 2003

Показано, что кратковременная механическая активация природного нефелинового сиенита, сопровождающаяся образованием структурных дефектов на поверхности, способствует существенному изменению его структурно-чувствительных свойств — увеличению химической, сорбционной, полировочной и спекательной активности.

Табл. 2, библиографических ссылок 20.

Для нефелиновых сиенитов М.Г.Манвеляном была разработана технология химического обогащения с получением глинозема и ряда химических продуктов [1]. Химический состав и свойства нефелиновых сиенитов определили многообразие и других, ставших традиционными в мировой практике, областей их применения без сложной предварительной обработки, таких, как керамическая, стекольная, кожевенная, резинотехническая, агрохимическая [2]. Интересно было с привлечением современных методов воздействия улучшить некоторые природные свойства нефелиновых сиенитов (НС), в частности, повысить их сорбционную, полировочную и термическую активность, расширив тем самым диапазон их использования.

Сорбционную активность горных пород и минералов можно повысить, предварительно активировав их поверхность тем или иным способом — химическим, радиационным или упруговолновым [3-6]. В качестве природных сорбентов наибольшее применение нашли слоистые силикаты, а из каркасных алюмосиликатов — только природные цеолиты. Калиевый полевошпат и нефелин — основные минералы НС — в определенных условиях могут служить хорошими

ионообменниками для находящихся в воде ионов [3,4], но их сорбционная способность по отношению к газам мало изучена.

Полирование, как и сорбция, — многофакторный процесс. Технологические показатели полировальных порошков определяются совокупностью физических и химических свойств, составом, прочностью, микроструктурой и спайностью в частицах [7,8]. Полировальные порошки должны иметь микрометровую дисперсность, изометрическую или близкую к ней форму частиц, обеспечивающих их наибольшую прочность, и остаточные микронапряжения в кристаллах [7,8].

Способ спекания с известняком (способ ГИПХ-а) [9] является единственным осуществляемым в промышленном масштабе способом переработки высококачественного нефелинового сырья, содержащего 25-30% Al_2O_3 и 38-44% SiO_2 . Он позволяет перевести в растворимое состояние 86-90% Al_2O_3 и R_2O (R — Na, K) из таких пород, как кольский нефелиновый концентрат и кия-шалтырские уртиты. Было показано, что процесс спекания высококачественного нефелинового сырья можно значительно интенсифицировать радиационно-термической [10] или механической [11,12] активацией. Однако промышленная переработка способом прямого спекания низкокачественных высококремнеземистых нефелиновых пород типа нефелиновых сиенитов, содержащих 18-21 % Al_2O_3 и 53-57% SiO_2 , считается нерентабельной, т. к. температура спекания их с известняком значительно выше, а степень извлечения из породы в раствор полезных компонентов значительно ниже, чем из качественных алюмосиликатных руд. Исследований, посвященных интенсификации процесса спекания НС с известняком, в литературе нам найти не удалось.

Процессы сорбции, полирования и спекания зависят от энергетического состояния поверхности твердых тел и наличия в них структурных дефектов, возникающих как следствие пластических деформаций. Наиболее быстрым, бессточным, экологически чистым и эффективным способом создания в твердом теле глубоких пластических деформаций и генерации в нем дефектов является способ механической активации в планетарных центробежных мельницах [13], уже давно вышедший из стадии лабораторных испытаний на рубежи промышленного использования.

Целью данной работы было исследование процесса механической активации природного нефелинового сиенита и установление условий, влияющих на улучшение таких его структурно-чувствительных свойств, как сорбционная, полировочная и спекательная активность.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергалась проба природного НС Тежсарского месторождения (Армения) с твердостью по Моосу, равной 6, следующего состава, масс. %: 54,78 SiO_2 , 21,47 Al_2O_3 , 4,33 Fe_2O_3 , 4,21 CaO , 4,35 Na_2O , 8,25 K_2O , 1,85 п.п.п. + вл. Основная часть породы представлена калиевым полевым шпатом (~60%), нефелином и продуктами его изменения (~25%), вторичными и темно-цветными минералами [14]. Известняк Арагатского месторождения (Армения) содержал, масс. %: 54,80 CaO , 0,88 SiO_2 , 0,70 Al_2O_3 , 0,50 Fe_2O_3 , 43,0 п.п.п. + вл.

Механическую обработку НС и известняка осуществляли сначала в шаровой мельнице с отбором заданной фракции, а затем в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ), снабженной халцедоновыми барабанами, либо в присутствии измельчающих шариков, либо без них. Выделяли следующие фракции механоактивированного НС: -1,5 + 1,0 мм (для определения сорбционной способности), 90% менее 5 мкм (для определения полировочной способности) и 90% менее 80 мкм и 80% менее 10 мкм (для определения спекательной активности). Интенсивность механического воздействия на нефелиновый сиенит в ПЦМ зависит от технических параметров мельницы: скорости вращения барабанов вокруг главной оси ($W = 160\text{--}350 \text{ об./мин}^1$), ускорения центробежных сил (7-13 g), продолжительности обработки ($\tau = 5\text{--}30 \text{ мин}$), количества добавляемого ОП-7 (неионогенного поверхностно-активного вещества) (0,00-0,07% к массе нефелинового сиенита). Показателем эффективности механической активации являлись дефектность поверхности частиц НС и изменение его химической, сорбционной и спекательной активности. Дефектность поверхности и дисперсность определяли кристаллооптическим методом, химическую активность — растворением в воде при температуре 90°C в течение 2 ч при Ж:Т = 50 [15], сорбционную способность (общее количество поглощенного при комнатной температуре CO_2 и количество десорбированного газа при нагревании пробы при температуре 80°C) — статическим объемным методом [16], термическую активность — спеканием с известняком [9,17].

Шихта для спекания составлялась из НС и известняка, взятых из расчета образования в спеке водорастворимых алюминатов калия и натрия и связывания SiO_2 породы в труднорастворимый двухкальциевый силикат $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (мол. отн. $\text{R}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$, мол. отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,96$). Шихта брикетировалась в матрице гидравлического пресса, брикеты спекались при температурах 1225-1350°C с выдержкой 30-45 мин при заданной температуре в силитовой печи. Спек измельчался и выщелачивался раствором, содержащим 6 г·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$

и $25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ при масс. отн. Ж:Т=4, при температуре 75°C в течение 0,5 ч (в условиях [17]).

Согласно кристаллооптическому анализу, НС после механической обработки раскалывается параллельно плоскостям кристалла, и его частицы образуют пластинки изометрической формы с дефектной поверхностью.

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2. Как видно, кратковременная механическая активация НС в определенных условиях способствует значительному разупорядочению поверхности его частиц, существенному увеличению растворимости в воде (с переходом в раствор ионов K^+ и Na^+), сорбционной активности в отношении CO_2 -газа (табл. 1) и термической активности при спекании с известняком (табл. 2). Оптимальными условиями механической активации можно считать условия проб 13 и 14. Увеличение W более 320 об/мин^{-1} и продолжительности обработки более 5-15 мин не рационально, т. к. связанные с этим затраты электроэнергии не вызывают значительных изменений в структуре нефелинового сиенита.

Таблица 1

Влияние механической обработки на дефектность поверхности, реакционную и сорбционную способность природного нефелинового сиенита

NN проб	Условия механической обработки				Размер частиц, мм	Степень дефектно- сти поверх- ности, %	Раство- ри- мость в воде, %	Количес- тво сорби- рованного газа, %
	W , об/мин^{-1}	τ , мин	g	добавка ОП-7, %				
1	160	30	7	—	1,0	5	0,5	6
2	160	30	7	—	0,01-0,005	9	0,8	—
3	190	20	8	—	1,0	7	1,0	—
4	190	20	8	—	0,01-0,005	11	1,5	—
5	220	15	9	—	1,0	42	6,5	—
6	220	5	9	—	1,0	40	6,0	60
7	220	15	9	0,05	0,01-0,005	49	8,5	—
8	260	5	10	—	1,0	48	8,0	68
9	260	15	10	0,05	0,01-0,005	56	10,0	—
10	290	7	11	—	1,0	51	9,5	75
11	290	5	11	—	1,0	50	9,0	72
12	290	15	11	0,05	0,01-0,005	58	11,5	—
13	320	5	12	—	1,0	56	10,5	78
14	320	15	12	0,05	0,01-0,005	63	12,0	—
15	350	5	13	—	1,0	60	11,0	80
16	350	15	13	0,05	0,01-0,005	67	12,5	—

Высокая сорбционная активность была достигнута при небольшом измельчении породы, что выгодно с технологической и экономической точек зрения. Согласно расчету, около 88% от общего количества сорбированного газа десорбируется при нагревании пробы, а остав-

шаяся часть, по-видимому, находится в химически связанном состоянии с активными центрами поверхности НС, прежде всего, с ионами Ca^{2+} , и образует с ними поверхностные карбонаты кальция.

При спекании механоактивированного в оптимальных условиях нефелинового сиенита температура получения качественного спека снизилась, а извлечение Al_2O_3 и R_2O в раствор повысилось, по сравнению с неактивированной шихтой, и находится на уровне, близком к уровню, достигаемому при выщелачивании спеков из калиевых химических концентратов [17] и кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате [9] (табл. 2).

Необходимо отметить, что лабораторные опыты по спеканию менее благоприятны для отработки оптимальных технологических режимов, чем промышленные, и потому имеется резерв для повышения извлечения полезных компонентов из механоактивированных спеков.

Таблица 2

Результаты спекания нефелинового сиенита с известняком и гидрохимической обработки спеков

Температура спекания, %	Извлечение в раствор при выщелачивании спека, %		Характеристика спека
	Al ₂ O ₃	R ₂ O	
Спек из исходного нефелинового сиенита и известняка (дисперсность 0,08 мм)			
1250	79,2	81,4	мягкий, пористый, мало гигроскопичный
1275	84,3	87,2	мягкий, пористый, не гигроскопичный
1300	88,7	89,9	плотный, хорошо кристаллизованный
1325	88,0	88,9	плотный, частично оплавленный
Спек из механоактивированного нефелинового сиенита (проба 14, табл.1) и известняка (дисперсность 0,01 мм)			
1225	80,0	82,9	мягкий, пористый, мало гигроскопичный
1250	82,6	85,1	мягкий, пористый, мало гигроскопичный
1260	85,2	88,1	средней плотности
1275	87,7	90,9	средней плотности
1300	88,9	90,0	слабо оплавленный

Механоактивированный в оптимальных условиях нефелиновый сиенит был испытан в ЗАО "Синкрystalл-АР" (г. Аштарак) при полировании монокристалла кварца, выращенного во ВНИИСИМС (г. Александров, Россия). Из монокристалла были вырезаны три пластины диаметром 76 мм и толщиной 0,55 мм по плоскости монокристалла АТ (+35°15') и предварительно отшлифованы свободным

абразивом на основе белого электрокорунда ЭБ 7/5. Полирование проводилось водной суспензией механоактивированного нефелинового сиенита (масс.отн.Ж:Т=3) на полировальном станке планетарного типа "Месарол-660-Е" при частоте вращения суконного полировальника $120 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, продолжительности 1 ч и давлении $400 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$. При полировании механоактивированным нефелиновым сиенитом монокристалла кварца съём материала составлял 3-4 мкм и была получена хорошая оптическая полированная поверхность. Для сравнения при полировании этого же монокристалла кварца одним из самых эффективных полировальных материалов — полиритом — съём материала составлял 5 мкм. Механоактивированный нефелиновый сиенит обладает хорошей адгезией к материалу полировальника, он гигиеничен в работе, не токсичен и легко смывается с любой поверхности холодной водой.

Обсуждение результатов

Из приведенных данных исследования химической, сорбционной и спекательной активности НС очевиден положительный эффект механической активации. При проведении механической обработки нефелиновых сиенитов в ПЦМ в присутствии измельчающих шариков происходит их диспергирование и активация, а в отсутствие шариков — только активация при постоянной дисперсности. Но в обоих случаях в структуре нефелинового сиенита появляются различные поверхностные дефекты [13]. Изменение структуры влияет на структурно-чувствительные свойства НС, связанные с активными центрами поверхности, и позволяет контролировать появление активационного эффекта [8,13,18]. Процесс активации отличается от процесса диспергирования своим пороговым характером [19]. На первом этапе механической обработки, когда механический импульс невелик (пробы 1-4, табл. 1), НС измельчается, его поверхность насыщается дефектами, но его структура, растворимость в воде и сорбционная способность мало изменяются. На втором этапе (пробы 5-16, табл.1) имеет место собственно механическая активация, сопровождающаяся запасением энергии на поверхности и в объеме НС.

В результате возникающих при механической активации сдвиговых деформаций каркасной структуры НС происходит искажение алюмо-кислородных полиэдров и разрыв межатомных связей внутри них. Увеличение растворимости механоактивированного НС в воде связано с дефектностью его поверхности, а не с уменьшением размера частиц по закону Кельвина [8,15].

Механоактивированный НС обладает избыточной свободной энергией Гиббса и повышенной термической активностью при

спекании с известняком благодаря тому, что накопленная энергия деформации освобождается при нагревании и реализуется в повышении скорости взаимодействия компонентов шихты и снижении температуры образования спека. Сложность использования высокодисперсных порошков НС заключается в том, что они из-за межчастичного взаимодействия имеют склонность к агрегированию. При механической обработке НС в присутствии небольших количеств ПАВ, образующего на его поверхности мономолекулярный механосорбционный слой [8], уменьшается свободная энергия поверхности частиц, агрегирование предотвращается, увеличивается их дефектность [20].

Повышенную полирующую способность механоактивированного НС можно объяснить механосорбционным механизмом процесса полирования [8], который связан с механохимическими явлениями. Воздействие полировального порошка сводится, по мнению автора работы [8], к механическому активированию им поверхности полируемой детали, происходящему в очень тонком поверхностном слое материала.

Таким образом, установлена возможность интенсификации процессов сорбции газов и полирования монокристалла кварца нефелиновым сиенитом, а также процесса спекания его с известняком путем предварительной механической активации породы в планетарной центробежной мельнице. Использование в качестве сорбентов и полировальных порошков дешевых, экологически чистых природных алюмосиликатов с огромными запасами способствует увеличению конкурентоспособности с синтетическими сорбционными и полирующими материалами. Затраты энергии и времени на механическую активацию незначительны и полностью перекрываются экономией на основных процессах.

ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՅՄԱՆ ԱՉԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆՔ ԲՆԱԿԱՆ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆՈՑՈՐԲՈՆԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾ ԲԱՍՏԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Վ. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ,
Հ. Ռ. ԱԴԻՍՈՍՅԱՆ և Լ. Ա. ԶԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է Հայաստանի բնական նեֆելինային սիենիտների մեխանիկական ակտիվացման պրոցեսը մոլորակային կենտրոնախույս աղացում և որոշված են լավագույն պայմանները, որոնք նպաստում են նրանց քիմիական ռեակցիոնունակության, CO₂-գազի վերաբերմամբ մակակլանման հատկությունների, ինչպես նաև ողորկման ընդունակության և եռակլան պրոցեսի ակտիվության բարձրացմանը:

MECHANICAL ACTIVATION ACTION ON NATURAL NEPHELITE SYENITE STRUCTURAL-SENSITIVE PROPERTIES

A. A. KHANAMIROVA, V. H. AVETISYAN, L. P. APRESYAN,
H. R. ADIMOSYAN and L. A. CHILINGARYAN

The process of mechanical activation in a centrifugal mill of the Armenian natural nephelite syenites has been investigated and the optimal conditions for increase of their chemical reactivity, sorption properties in relation to the CO₂-gases, polishing ability and thermal activity in direct sintering process were determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манвелян М.Г. // Химия и технология глинозема. Труды Всес. совещ. Ереван, 1964, с. 39.
- [2] Ханамирова А.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 10.
- [3] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 781.
- [4] Природные сорбенты СССР. М., Недра, 1990, с. 208.
- [5] Комаров В.С., Рабенюк М.Г., Репина И.С. // Изв. НАН Беларуси (серия хим.), 1998, №4, с. 41.
- [6] Григорян Г.Г., Бейлерян Н.М., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 79.
- [7] Абразивная и алмазная обработка материалов. Справочник. М., Машиностроение, 1977, с. 391.
- [8] Ходаков Г.С. // Российский хим. журнал, 2000, т. 44, №3, с. 93.
- [9] Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М., Металлургия, 1978, с. 344.
- [10] Щербан С.А., Канимов Б.К., Срибнер Н.Г. // Цветные металлы, 1984, №8, с. 53.
- [11] Лемина Н.М., Шумская Л.Г., Гусев Г.М. // Докл. VII Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ташкент, 1981, т. 2, с. 141.
- [12] Биленко Л.Ф., Костин И.М., Зенькова Н.А. // Сб. научн. тр. ВАМИ, Л., 1986, с. 29.
- [13] Хайнике Г. Трибохимия. М., Мир, 1987, с. 584.
- [14] Манвелян М.Г., Наджарян А.К., Бабаян С.А., Аревшатын М.С. // Химия и технология глинозема. Труды Всес. совещ., Ереван, 1964, с. 163.
- [15] Алексеев В.А. // Геохимия, 2001, №11, с. 1174.
- [16] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1984, с. 592.
- [17] Манвелян М.Г., Паносян Г.С., Кишмишян А.Г., Авоян А.О. // Химия и технология глинозема. Труды Всес. совещ., Ереван, 1964, с. 327.
- [18] Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н., Берестецкая И.В., Борунова А.В. // Коллоидный журнал, 2001, т. 63, №5, с. 699.
- [19] Стрелецкий А.Н., Леонов А.В., Бутягин П.Ю. // Коллоидный журнал, 2001, т. 63, №5, с. 90.
- [20] Ребиндер П.А. // Сб. VI съезд русских физиков. М., Госиздат, 1928, с. 29.