

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ

Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев

**МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ
В ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО
И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН *Н.З. Ляхов*

Новосибирск
Академическое издательство “Гео”
2009

УДК 541.18.053;546.07

ББК 24.5

A183

Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев ; Рос. акад. наук, Сибирское отд-ние, Ин-т хим. тв. тела и механохимии. – Новосибирск : Академическое изд-во “Гео”, 2009. – 155 с. – ISBN 978-5-9747-0161-0.

В монографии обсуждаются вопросы применения новых методов механической активации для переработки циркон-ильменитовых россыпных месторождений Западно-Сибирского региона, в частности Сургутского района Ханты-Мансийского автономного округа (ЮГРА), Ямало-Ненецкого автономного округа и Тюменской области. Показана возможность получения из компонентов, выделяемых из россыпей, большой номенклатуры важных, определяющих технический прогресс, материалов. Предложены методы к использованию как на стадии вскрытия, так и на стадии синтеза новых функциональных и керамических материалов. Для ряда материалов, полученных с применением механических методов активации, приведены их физико-химические характеристики.

Адресована широкому кругу специалистов, занимающихся проблемами освоения природных и техногенных ресурсов, работникам химической, керамической, строительной отраслей промышленности, создателям новой техники, представителям бизнеса, экономистам, а также студентам и аспирантам учебных заведений.

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор *Т.С. Юсупов*
канд. хим. наук *Л.Г. Каракчиев*

© Аввакумов Е.Г., Гусев А.А., 2009

© ИХТТМ СО РАН, 2009

© Оформление. Академическое
издательство “Гео”, 2009

ISBN 978-5-9747-0161-0

ВВЕДЕНИЕ

В хорошо освоенных районах Западной Сибири (Тюменская, Омская, Томская, Новосибирская, Кемеровская области, Алтайский край) сосредоточено значительное количество месторождений кварцита, талька, каолинита, цирконийменитовых рудных песков, рутила, лейкоксена, монацита и др., которые могут служить исходными компонентами для получения металлов (титан, цирконий, железо, алюминий и др.) и ряда функциональных материалов. На повестке дня стоит вопрос создания промышленности по их извлечению и переработке на основе новейших достижений науки и техники, причем с получением не только основных, но и побочных материалов. В частности, для получения из последних строительных материалов и керамики необходимы новые технологии, разработка и совершенствование которых являются весьма актуальной задачей.

Важно решить проблемы экологии и утилизации огромного количества твердых отходов промышленности, содержащих компоненты, пригодные для получения различных материалов. Таким образом, актуальность разработки новых методов создания функциональных материалов на базе имеющихся ресурсов определяется потребностями развития Сибирского региона и необходимостью сохранения природы от экологических бедствий. В данной работе предложены новые методы вскрытия минералов и получения полупродуктов и огнеупорной керамики с использованием ресурсов цирконийменитовых месторождений, расположенных в Западной Сибири, и твердых промышленных отходов (шлаков, зол и др.). В научной литературе широко отражены термические методы получения металлов и керамики, но в последние годы получили распространение методы механической активации

твердых материалов и их смесей в измельчительных аппаратах, обеспечивающие не только активацию, но и протекание реакций синтеза. Механохимический синтез рассматривается сегодня как серьезная альтернатива используемому повсеместно термическому синтезу, позволяющая существенно снизить энергетические затраты на получение материалов. С его помощью можно ускорить процессы вскрытия и химического взаимодействия, а также активировать материалы для спекания – конечной стадии в производственном процессе изготовления изделий из керамики самого разного назначения. Активированное спекание и синтез рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные технологии. Интересы авторов настоящей работы лежат в области научных основ процессов активации, синтеза и спекания неорганических материалов с применением механической активации. В данной работе излагаются не только конкретные результаты исследований авторов, а также описанные в литературе, но и рассматривается возможность их практической реализации.

Среди перспективных месторождений ждут освоения циркон-ильменитовые пески юга Западной Сибири. К ним относятся месторождения, расположенные в Томской, Омской, Новосибирской и Тюменской областях, запасы которых оцениваются миллионами кубометров рудного песка. Все эти месторождения близки по своим геологическим, минералогическим особенностям, позволяющим использовать практически однотипные прогрессивные методы добычи и переработки рудных песков. В работе [1] предложены экономически обоснованные методы их переработки. Отличительная особенность этих месторождений заключается в том, что они являются комплексными месторождениями, содержащими кроме кварца, каолинита, оксидов титана, циркония и соединения редких и редкоземельных элементов. Освоение таких объектов требует применения нестандартных подходов и технологий переработки, позволяющих отказаться от сырьевого варианта использования руды (по принципу “...добыча у Вас, переработка у Нас, а прибыль и экологические проблемы у каждого свои”). Поэтому необходимо вести глубокую комплексную переработку на месте добычи, с получением полуфабрикатов и готовых высокотехнологичных изделий с

уникальными свойствами, используя мощный научно-производственный потенциал академических институтов СО РАН, вузов и промышленных предприятий Новосибирска, Томска, Омска и других городов.

Каолинит, минералы титана и циркония являются исходными материалами для получения крайне необходимых для современной техники металлических алюминия, титана, циркония. Сплав из металлического алюминия и титана используется для изготовления корпусов самолетов и подводных лодок, металлический цирконий – для изготовления тепловыделяющих элементов в атомной энергетике, из оксидов титана и циркония, кварца, каолина могут быть получены керамические и композиционные материалы с высокими эксплуатационными показателями, редкоземельные элементы используются для изготовления мощных лазеров и люминесцирующих пигментов и т. д. Ресурсы сибирских циркон-ильменитовых песков являются рентабельной базой для разработки программы развития высокотехнологичных наукоемких производств, позволяющей изменить экономику Сибирского региона и удовлетворить спрос в получаемых продуктах не только в России, но и в странах Юго-Восточной Азии. Поэтому рано или поздно минерально-сырьевая база Западной Сибири будет одной из опор в развитии экономики России.

Самыми распространенными отходами являются золы и шлаки от сжигания углей и шлаки металлургических производств. В них содержатся оксиды кальция, алюминия, кремния, магния, железа, марганца, титана, силикаты, карбонаты, ферриты, алюмоферриты кальция и др., которые используются преимущественно для производства различных строительных материалов (цемента, заполнителей для бетона, шлакоблоков и др.). В меньшей мере они применяются для производства керамики, хотя в них содержатся такие минералы, как анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, браунмиллерит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ферритохромиты кальция $\text{CaO}(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$, фторapatит $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$ и другие, являющиеся важными компонентами керамических изделий.

Наряду с указанными исходными веществами для получения качественной керамики могут использоваться композиционные материалы на основе кварца и природных и

синтетических алюмосиликатов, таких как каолин, муллит, кордиерит, анортит, серпентин и т. д., месторождения или техногенные отходы которых также имеются в этом регионе. На их основе можно создать производство строительных и огнеупорных материалов для металлургической промышленности или огнезащитных и огнегасящих композиций в целях борьбы с пожарами. В монографии предлагается ряд новых экологически удобных и энергосберегающих методов получения материалов, основанных на использовании механических методов активации, разрабатываемых в последнее время в ИХТТМ СО РАН. Наряду с ними могут быть использованы и другие эффективные методы – пирометаллургические, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или сочетания методов (например, механическая активация + СВС). Выбор методов определяется их экономической и технологической эффективностью.

Таким образом, цель настоящей публикации – обратить внимание местных и федеральных властей на необходимость создания новых производств в Западно-Сибирском регионе на базе имеющихся месторождений. В монографии показана возможность использования для переработки рудосодержащих песков циркон-ильменитовых месторождений новых технически более простых и экономичных методов и получения в результате большой номенклатуры функциональных материалов. Если всерьез думать о развитии собственной промышленности в России, а не о поставке сырья за рубеж, то все предпосылки для этого имеются именно в Западно-Сибирском регионе. Изложенные материалы можно рассматривать (в совокупности с [1]) как технологическую концепцию для развертывания новых производств в Сибири.

В монографии обобщены работы коллектива авторов не только из ИХТТМ СО РАН, но и других институтов. Главы 1, 2, 4 написаны Е.Г. Аввакумовым, гл. 3 – с участием А.А. Гусева.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии твердого тела и механохимии СО РАН академику РАН В.В. Болдыреву, ответственному редактору монографии члену-корреспонденту РАН Н.З. Ляхову, В.П. Исупову, М.В. Чайкиной, Н.И. Копылову, Е.Т. Девяткиной, Н.В. Косовой, О.Б. Винокуровой, сотрудникам Челябинского филиала

ла НИПРОИНС “Пигмент” А.И. Воробейчик, Т.А. Пряхиной, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева члену-корреспонденту РАН А.М. Чекмареву, С.В. Чижевской, Института химии Коми научного центра УрО РАН Б.Н. Дудкину, И.В. Лоухиной, Сибирского государственного индустриального университета С.В. Павленко, М.В. Луханину, сотрудникам Новосибирского испытательного центра В.В. Лапачеву, А.Ю. Гуляеву, директору НПП “Реактор” А.С. Тумашеву и всем, кто принимал участие в выполнении работ, цитируемых в монографии, или оказывал творческую поддержку и помощь при ее написании.

Авторы благодарны также Т.С. Юсупову и Л.Г. Каракчи-еву, взявшим на себя труд по рецензированию монографии.

Глава 1

МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ КАК ОСНОВА НОВЫХ МЕТОДОВ ВСКРЫТИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Некоторые закономерности механохимических процессов

Механические методы активации химических процессов путем обработки твердых веществ в измельчительных аппаратах в последнее время все шире используются в промышленности. С их помощью можно существенно интенсифицировать гетерогенные процессы. Сюда относятся процессы, которые тормозятся кинетикой межфазного взаимодействия и диффузией в твердой фазе: растворение плохо растворимых веществ, твердофазные реакции и т. п. Так, механическая активация природных минералов позволяет ускорить процессы их взаимодействия с кислотами или щелочами, а обработка содержащих оксиды смесей в высокоэнергонапряженных измельчительных аппаратах приводит к существенному снижению температуры синтеза и спекания керамических материалов, а в ряде случаев к синтезу продуктов непосредственно в измельчительном аппарате. Исследование закономерностей этих процессов привело к появлению новой науки – механохимии. По определению академика П.А. Ребиндера, “цель механохимии состоит в использовании или предотвращении тех химических реакций, которые вызываются или ускоряются механической активацией” [2].

Разрушение твердых упругих хрупких тел, к которым относится большинство минеральных веществ отличается рядом особенностей. В частности, тем, что происходит под влиянием повторяющихся воздействий силами, не достигающими предела упругости. Энергия этих воздействий аккумулируется в некоторых зонах остаточного напряжения, где после накопления определенного количества энергии происходит самопроизвольное разрушение. При этом накопленный энергетический потенциал разряжается, излучая тепло,

свет, электричество. Кроме того, часть накопленной энергии трансформируется в энергию свежесформированной поверхности, а часть остается в приповерхностных слоях и диссипирует впоследствии. Накопленная измельченным веществом энергия, невыраженная в увеличении температуры, характеризуется повышенной химической активностью, снижением температуры плавления, спеканием, термической диссоциацией и другими физико-химическими явлениями. Измельченное вещество определяется как активированное, а измельчение вещества рассматривается как их активация.

К настоящему времени с помощью механической активации реализован синтез большого числа соединений и установлены некоторые закономерности протекания механохимических реакций [3–7]. Показано, что взаимопроникновение твердых компонентов, завершающееся образованием фазы продукта, преимущественно наблюдается в системах с отрицательными значениями термодинамического потенциала (энергии Гиббса) реакций [3]. Показано также, что скорость синтеза соединений при близких значениях энергий Гиббса реакций зависит от разности в твердости реагентов [7]. Чем пластичнее вещества, участвующие в твердофазной реакции, тем больше контакт между частицами и тем выше скорость синтеза. Установлена корреляция между скоростью твердофазной реакции и размером реагирующих частиц: чем меньше размер, тем выше скорость реакции [8].

Для объяснения механохимических реакций привлекаются следующие модели: тепловая, теория короткоживущих активных центров и дислокационная [7]. В тепловой модели механизм механохимических реакций связан с активацией процессов за счет тепла, выделяющегося при трении шаров и частиц вещества, т. е. считается, что для механохимических реакций применимы обычные термодинамические закономерности тепловых реакций — необходимо только знать температуру локальных разогревов.

Теория короткоживущих центров активация химических процессов связана со сбросом упругой энергии в момент разрушения твердого тела, разрывом химических связей и образованием короткоживущих активных центров (радикалов с некомпенсированной валентностью).

В дислокационной теории считается, что активация происходит за счет энергии выходящих на поверхность дислокаций при пластической деформации частиц измельчаемого вещества. Пластическая деформация приводит к различного рода дефектам и вызывает аморфизацию вещества.

Во всех рассмотренных случаях подводимая механическая энергия трансформируется в другие виды энергии, основными из которых следует считать тепловую, и энергию, накопленную материалом. При этом, если тепловая составляющая это, как правило, потери, то накопленная материалом энергия может быть использована в технологических процессах. Считается, что среди двух основных термодинамических факторов — температуры и давления, имеющих место при механическом воздействии, наиболее важным является давление. Под воздействием сдвиговых напряжений в твердых телах возникают структурные дефекты и протекают диссоциативные процессы (частичное разложение веществ).

В механохимических процессах исходные реагенты превращаются в конечные продукты в результате взаимодействия упругих напряжений и химических сил. Упругие напряжения повышают внутреннюю энергию реагентов. Соответственно, термодинамические параметры исходных реагентов, промежуточных веществ и конечных продуктов отличаются от стандартных значений, что приводит к различиям в величинах константы равновесия и энтальпии реакции. Работа, производимая упругими напряжениями, затрачивается также на преодоление энергетического барьера, разделяющего в элементарных актах исходное и конечное состояния. Соответственно изменяются кинетические параметры и вносится дополнительный вклад в энтальпию реакций [3].

Для механохимических превращений благоприятна низкая температура ($T < 0,5T_{пл.}$). В этих условиях различные формы теплового движения, в том числе поступательная диффузия, заторможены и неравновесные состояния, возникающие при механических воздействиях, сравнительно устойчивы и успевают проявить себя в химических реакциях. Подвижность, необходимая для осуществления реакций, при низкой температуре обеспечивается пластической деформацией реагентов или их смесей. Таким образом, положение равновесия, кинетика, маршрут и продукты механохимичес-

ких превращений подчиняются своим законам. Их можно характеризовать как неравновесные, нетепловые, бездиффузионные. По этим признакам они и отличаются от привычных термофлуктуационных химических реакций, что открывает широкие горизонты для неравновесной, нетепловой, бездиффузионной химии.

К активации относят изменения атомной (молекулярной, надмолекулярной) структуры реагентов, вызванные механическими воздействиями и сохраняющиеся длительное время. Однако механические воздействия приводят не только к долгоживущим нарушениям химического строения и кристаллической структуры. Возникают колебательные и электронные возбуждения, ионизованные состояния, действуют новые формы молекулярной подвижности и т. д. Все эти изменения короткоживущие и проявляются непосредственно во время механических воздействий на реагенты и их смеси. Поэтому механические превращения и, прежде всего, реакции синтеза, осуществляемые во время механической обработки, также относят к категории механохимических процессов. Подводимая энергия в этих условиях используется значительно полнее. Для активации или синтеза веществу необходимо передать количество энергии (доз D), соизмеримое с энергией кристаллической решетки. Большинство механохимических реакторов представляют собой измельчительные аппараты с мелющими телами. За отрезок времени между ударами вещество “отдыхает” и принимает температуру окружающей среды. Энергия удара составляет, как правило, несколько сотых джоуля ($D^* < 0,1J$); неупругие соударения продолжаются 10^{-4} – 10^{-5} с; количество материала в зоне соударения близко к 1 мм^3 . В этих условиях локальная доза D^* изменяется в пределах от сотен до тысяч Дж/моль. Средняя по объему реактора энергонапряженность лабораторных аппаратов варьируется в пределах десятых долей–сотен Вт/г, а дозы энергии, переданной веществу, составляют единицы–десятки кДж/г. И активация, и синтез вызваны поглощением механической энергии; поэтому количественной мерой этих процессов служит величина энергетического выхода G , который равен отношению количества продуктов N к суммарным затратам энергии (т. е. к дозе D): $G = \delta N / \delta D$, моль/Дж [9]. Продуктами могут быть как синтезированные

соединения, так и носители избыточной энергии: точечные дефекты, атомы на линии дислокации или на свежей поверхности, электроны эмиссии или возбужденные состояния.

При механическом диспергировании, сверлении, дроблении образцов кварца работа образования поверхности составляет 100 Дж/м^2 , что значительно больше, чем при расколе кристалла. В кварце, как и во многих других материалах, трение и пластическая деформация оставляют свой след на поверхности и в приповерхностном слое глубиной в несколько параметров решетки и насыщены разорванными связями: свободными радикалами $\text{Si}\cdot$ и $\text{SiO}\cdot$, а также продуктами их диспропорционирования [10]. Механическое диспергирование диоксида кремния, которое приводит к образованию неравновесной, с высокой концентрацией разорванных связей свежей поверхности – один из ярких примеров механической активации. Появление короткоживущих активных центров на поверхности кварца под влиянием активации, в дальнейшем, было использовано в технологии производства силикальцита из кварца и оксида кальция [11].

В настоящее время четко сформулированы представления о свободно-радикальном механизме разрыва связей и о роли свободных радикалов в последующих изменениях химического строения веществ с ковалентной связью, которые происходят на фоне разупорядочения надмолекулярной структуры и статической электризации.

Для ионных кристаллов при разрушении, деформировании и трении понижается координационное число, увеличивается межионное расстояние, а со свежеобразующейся поверхности карбонатов выбрасываются молекулы CO_2 [12], из нитратов летят NO , NO_2 , O_2 [13], инертные оксиды становятся химически активны и т. д. Природа этих эффектов состоит в том, что увеличение межионного расстояния, как и уменьшение числа соседей в первой координационной сфере, ослабляют силы электростатического взаимодействия, что приводит к локальной потере устойчивости ионов и превращению их в нейтральные атомы (или группы атомов), уже не удерживаемых в кристалле электростатическим полем. Результатом механического воздействия на сложные соединения может быть их распад на более простые. Так, сложные

оксиды могут распадаться на простые, а в [14] наблюдался распад фторапатита на фторид и фосфат кальция.

Образование метастабильных химически активных структур при механической обработке является общим свойством твердых тел, вне зависимости от природы межатомных взаимодействий. Особенность деформационных процессов, важная для механохимии, состоит в том, что при глубоком разупорядочении формирование структурных дефектов сопровождается их миграцией и гибелью. При разрыве ковалентных связей происходит рекомбинация свободных радикалов, размножение дислокаций приводит к объединению их в дислокационные границы, диспергирование сопровождается агрегированием, распад надмолекулярной структуры и аморфизация ограничены спонтанным возвратом в исходное состояние и т. д. Следовательно, на определенной стадии механической обработки вещество уже не “удерживает” подводимую энергию и возникновение структурных дефектов сопровождается их гибелью. Так возникают стационарные состояния, в которых устанавливается динамическое равновесие между процессами образования и гибели дефектов. В результате вещество как бы “оживает”: сквозь него проходит значительная часть всего потока подводимой энергии. В распространенных реакторах этот поток находится в пределах от 10^{-1} до десятков кВт/кг. Уровень энергии таких (релаксирующих) нестабильных систем составляет, по ориентировочным оценкам, десятки кДж/моль. Важно, что характерные времена релаксации и гибели больше времен установления теплового равновесия и состояние вещества определяется не температурой, а динамикой релаксационных процессов. Спад (релаксация) остаточных внутренних напряжений сопровождается образованием структурных дефектов, а также их миграцией и другими процессами превращения запасенной энергии в теплоту. Так как теплота освобождается не только в момент удара, но и при последующей релаксации напряжений, то и температура далека от адиабатической. Реальный уровень разогрева зависит от соотношения между скоростями релаксации и теплообмена с окружающей средой.

К большой группе механохимических превращений относятся химические реакции, прежде всего реакции синтеза, в которых во время механической обработки смеси из двух-

трех исходных веществ формируется новая фаза конечных продуктов [4]. Как правило, при синтезе неорганических соединений и сплавов реактором служат энергонапряженные вибрационные, планетарные, центробежные мельницы. Синтез протекает при низкой температуре ($T < 0,3-0,5T_{пл}$), когда диффузия заторможена. Сам по себе факт синтеза в этих условиях доказывает возможность глобальной реорганизации кристаллических структур в результате механической обработки реагентов. Синтез начинается с деформационного перемешивания на атомном уровне или на уровне кластеров, а завершается формированием новой, часто метастабильной структуры продуктов реакции. Принципиальное значение имеют как сама по себе возможность глобального перераспределения атомов в деформируемом веществе, так и новая роль деформации как созидющего и упорядочивающего, а не разрушающего фактора.

Задачи по выяснению механизмов механохимических реакций и созданию макроскопических моделей являются достаточно сложными. Они требуют учета многих факторов, в частности, учета межфазной поверхности, необходимой для реализации химического взаимодействия; кинетического фактора, связанного с “накачкой” в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая аккумулируется в образующихся структурных дефектах, температурного фактора, обусловленного тепловыделениями от химического превращения и при интенсивном движении порошковой смеси и мелющих тел. Таким образом, макрокинетическое описание механохимического синтеза должно включать уравнение химического превращения, учитывающее кинетический, структурный и температурный факторы, и уравнения изменения избыточной энергии в веществах, а также динамики изменения межфазной поверхности и температуры. С учетом всех этих факторов в настоящее время разрабатываются макроскопические модели механохимических реакций [15, 16].

В работе [7] предложена простая кинетическая модель механохимической реакции, которая учитывает только изменение поверхности контакта между частицами в ходе активации, основанная на экспериментальных данных о влиянии размера частиц на скорость реакции. В ней сделано допущение

ние, что скорость реакции пропорциональна площади контактирующих участков, т. е. $V = k_m X S_k$, где k_m – константа, характеризующая вероятность протекания реакции при данном механическом воздействии на единицу контактной поверхности (энергетическая константа, определяющая термодинамические условия реакции), X – вероятность попадания контактов под удар, S_k – площадь контактирующих участков в момент механического воздействия. Известно, что зависимость удельной поверхности от времени подчиняется уравнению

$$S_t = S_{\max}(1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

где S_{\max} – максимально достигаемая при заданных условиях поверхность, k – константа измельчения вещества [17]. Предполагается, что исходная поверхность вещества мала и ею можно пренебречь. Аналогичное выражение можно записать и для площади контактирующих участков, поскольку она пропорциональна общей поверхности. Для начального участка роста удельной поверхности можно ограничиться линейной зависимостью

$$S_t = kt. \quad (2)$$

Для случая, когда площадь контактирующих участков порошков со временем активации возрастает линейно, на основе указанных допущений и закона действующих масс для степени взаимодействия получено уравнение

$$\alpha/(1 - \alpha) = K_1 t^2, \quad (3)$$

где α – степень превращения, t – время работы аппарата, K_1 – константа.

Если исходные компоненты уже имеют максимально высокую дисперсность и под влиянием механической активации только реагируют, уравнение упрощается

$$\alpha/(1 - \alpha) = K_2 t. \quad (4)$$

Это уравнение аналогично уравнению бимолекулярной реакции, правда константа K_2 имеет иной смысл, чем в молекулярно-кинетической теории реакций.

Для некоторых реакций указанные уравнения достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным для степеней взаимодействия $\alpha = 0,5-0,7$ (рис. 1). При более вы-

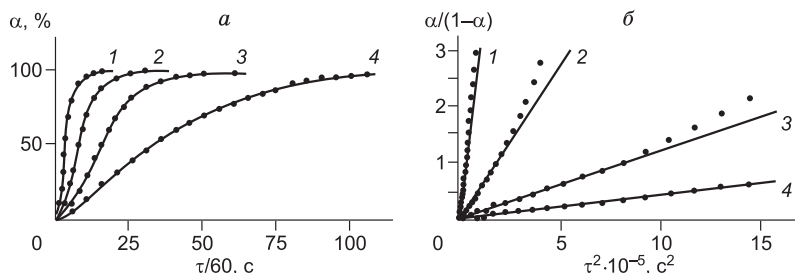


Рис. 1. Экспериментальные данные реакции взаимодействия карбоната бария с оксидом вольфрама $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{BaWO}_4 + \text{CO}_2$ в ходе механической обработки в планетарной мельнице [7].

а — степень взаимодействия в зависимости от времени обработки и частоты вращения (об./с) водила мельницы, с—1: 1 — 14,3, 2 — 11,7, 3 — 10,2, 4 — 9,0; б — обработка в координатах уравнения (3).

соких степенях наблюдаются отклонения в сторону увеличения скорости взаимодействия. Это связано с отсутствием учета других факторов, о которых указывалось выше.

1.2. Измельчительно-активирующие аппараты

Для проведения механической активации необходимы высокоэнергонапряженные измельчительные аппараты, поскольку в обычных аппаратах эффекты активации незначительны. Для этих целей разрабатываются специальные измельчители-активаторы. В частности, серия аппаратов планетарного и центробежного типов разработана в ИХТТМ СО РАН. Созданы аппараты периодического действия: лабораторные планетарные мельницы АГО-2, АГО-5 и аппараты непрерывного действия центробежного типа. Для опытных наработок можно использовать укрупненную планетарную мельницу периодического действия АГО-3, а в проточном режиме — центробежную дисковую мельницу АГО-9.

Планетарные мельницы являются эффективными измельчительными аппаратами. Высокая скорость измельчения и активации в них обеспечивается центробежными силами, возникающими при вращении барабанов вокруг своей и общей оси. Они в десятки раз превышают силу тяжести, что позволяет во столько же раз уменьшить размеры мелющих тел без снижения их кинетической энергии. В течение 2 мин рабо-



Рис. 2. Создатель отечественной планетарной мельницы С.И. Голосов.

ты планетарной мельницы достигается такая же дисперсность, как после 10–12 ч работы обычной шаровой мельницы.

Первые сведения о мельницах, в которых реализован принцип планетарного вращения барабанов, содержащих шары, относятся к 60-м гг. XIX в. Официально оформленные патенты на планетарную мельницу появились в 1895 г. [18] и несколько позднее в США [19]. В России первую конструкцию планетарной мельницы разработал С.И. Голосов, на которую в 1955 г. получил авторское свидетельство [20] (рис. 2).

В соответствии с изобретением барабану центробежной мельницы может быть придано любое количество оборотов n в зависимости от желаемых требующихся усилий на измельчающую нагрузку, при этом должно соблюдаться только соотношение между количеством оборотов N вокруг общей оси и радиусами вращения барабана (r) вокруг своей оси и общего вращения (R) вокруг центрального вала:

$$n = 0,75N\sqrt{R/r}. \quad (5)$$

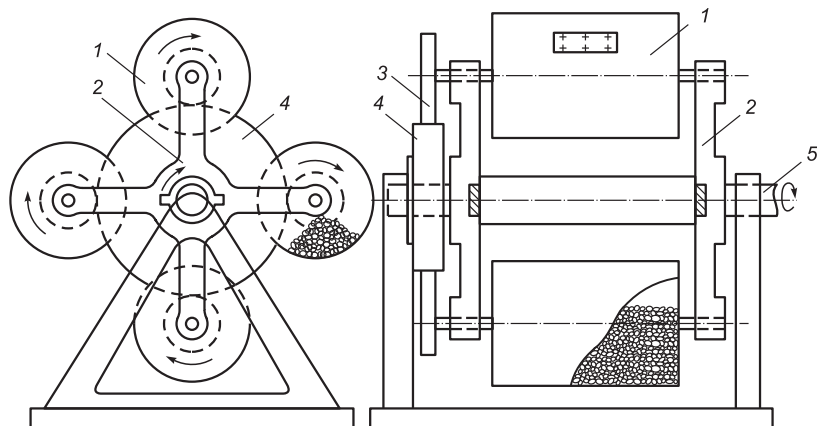


Рис. 3. Схема работы центробежной планетарной мельницы [20].

Планетарная мельница была с большим успехом применена для тонкого помола вязущих материалов и углей в целях разработки методов обогащения полезных ископаемых. Это достаточно простая и эффективная конструкция (рис. 3), представляющая собой несколько барабанов 1 с шарами, смонтированных на общем водиле 2. Каждый барабан свободно вращается в подшипниках водила и жестко соединен с приводной шестерней 3, кинематически связанной с неподвижной шестерней 4. При вращении вала 5 и водила 2 барабаны двигаются вокруг общей оси и вокруг собственной оси за счет зацепления шестерен 3 и 4. Работа мельницы происходит за счет того, что на шары в мельнице действует не только сила тяжести, но и во много раз превосходящая ее центробежная сила. Это позволяет интенсифицировать удар шаров о материал и повысить производительность мельницы.

В 60-х гг. прошлого века в Германии фирмы “Fritsch Pulverizette” и “Retsch Pulverizette” организовали серийное производство лабораторных планетарных мельниц с ускорением 12 g и до сих пор поставляют в научно-исследовательские учреждения.

Производство планетарных мельниц периодического действия, в которых планетарное вращение барабанов реализуется через шестереночную передачу, налажено в науч-

Рис. 4. Планетарная мельница периодического действия фирмы ТТД [22].

но-производственной фирме “Техника и технология дезинтеграции” (Санкт-Петербург). Выпускается серия таких мельниц (МПП-1, МПП-1-1, МПП-2, МПП-3) с широким спектром характеристик по производительности, мощности двигателя, достигаемой дисперсности, степени активации и т. д. [22, 25, 26]. Одна из таких мельниц представлена на рис. 4.

В 1967 г. в ЮАР в лаборатории De Beers была разработана и испытана промышленная планетарная мельница периодического действия для алмазосодержащих пород. Материал измельчался до частиц 0,2 мм, при этом алмазы не разрушались [21]. Указанная информация стимулировала работы по созданию планетарных мельниц периодического и непрерывного действия в разных странах.

Переход к планетарным мельницам промышленного типа с непрерывной загрузкой был достаточно длительным из-за отсутствия технического решения по разработке надежной системы непрерывной загрузки барабанов. Впервые такая мельница непрерывного действия была испытана в 1972 г. в России в ПО “Якуталмаз” [25].

На основе положительных данных испытаний первой мельницы система загрузки была отработана еще на нескольких моделях, в том числе и на моделях мощностью 800 кВт. Этот шаг позволил разработать новые мельницы промышленного типа, обладающие высокой производительностью.

В развитии планетарных мельниц периодического действия радикальным способом, устраняющим недостатки мельницы С.И. Голосова (быстрый износ шестеренок и не-



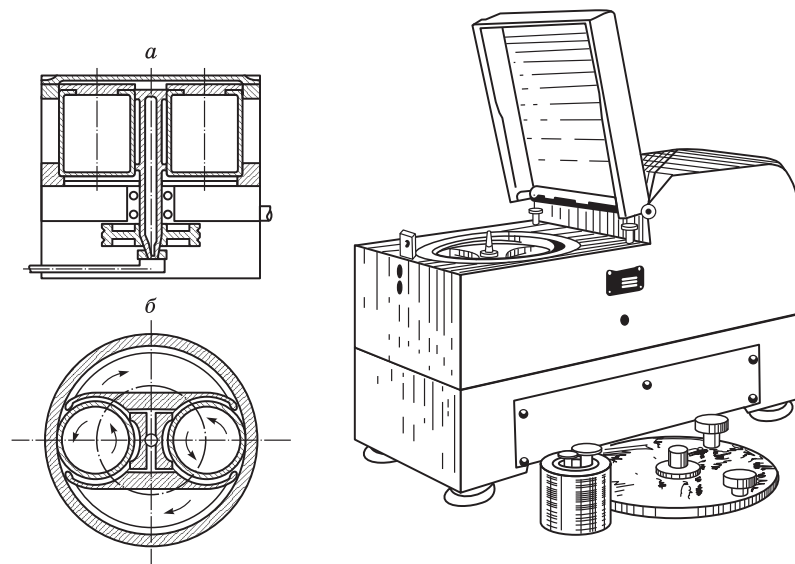


Рис. 5. Лабораторная планетарная мельница АГО-2 [23].

a – вид сборки; *б* – вид сверху.

обходимость их восстановления через небольшое время работы), явилось техническое решение, предложенное в 1979 г. сотрудниками Института химии твердого тела и механохимии СО РАН [23, 24].

Оно заключалось в следующем: вращение барабанов вокруг собственной оси обеспечивается их качением по внутренней поверхности специально изготовленного цилиндрического корпуса (рис. 5).

В результате такого решения отпала необходимость в быстро выходящих из строя шестернях, которые придавали вращение барабанам вокруг собственной оси. Кроме того, оказалось возможным сделать подвод к стенкам барабана охлаждающей жидкости. Это существенно упростило условия эксплуатации. На основе данного решения была создана целая серия конструкций планетарных мельниц (АГО-2, АГО-3, АГО-5), защищенных патентами РФ [23, 24]. Технические характеристики указанных мельниц, серийное производство

Таблица 1

**Технические характеристики периодических
планетарных мельниц типа АГО**

Характеристика	АГО-2	АГО-3	АГО-5
Количество барабанов	2	3	2
Вместимость барабана, мл	150	2000	150
Загрузка барабана максимальной, г			
мелющими телами	250	250	250
обрабатываемым материалом	100	100	100
Частота вращения, об./мин*			
води́ла	630, 890, 1090	540, 640, 730	630, 890, 1090
корпуса	—	—	±10, ±14*, ±26, ±37
барабана	1290, 1820, 2220	1315, 1560, 1780	811–1649
Центробежное ускорение мелющих тел, м/с ²	300, 600, 1000	400, 600, 800	300, 600, 1000
Режим работы		дискретный	
Мощность электродвигателя, кВт	1,1	3	1,3
Расход воды для гидростатических опор и охлаждения, л/мин	2	50	2
Габаритные размеры, мм	500×220×370	1212×575×1080	560×490×450
Масса транспортная, кг	65	350	150

* Вращение корпуса в направлении общего вращения (+) и противоположном общему вращению (–).

которых налажено фирмой **НОВИЦ** при **ИХТТМ СО РАН** (г. Новосибирск), представлены в табл. 1.

Другой путь создания планетарной мельницы непрерывного действия реализован в патентах [27–30]. В этих конструкциях барабаны были размещены под углом к общей оси вращения, что позволяло организовать подачу и выход продуктов измельчения через гибкие шланги. Такая конструкция пригодна для обработки суспензий, а также для проведения механохимических процессов в контролируемой газовой среде (рис. 6).

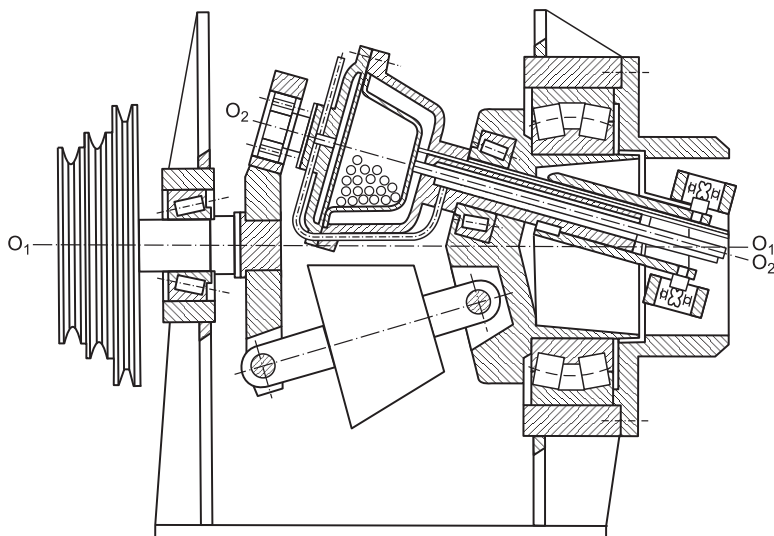


Рис. 6. Горизонтальный вариант планетарной мельницы непрерывного действия с термостатированным барабаном [27].

O_1 — ось общего вращения, O_2 — ось планетарного вращения.

При вращении ротора рабочая емкость с шарами в результате кинематической связи со станиной, осуществляемой пальцами, движущимися в пазах втулки, совершает планетарное движение. Последнее складывается из кругового движения наклонной собственной емкости по конусной поверхности вокруг оси ротора и собственного вращения емкости относительно ротора вокруг наклонной собственной оси. При такой конструкции аппарата все параметры планетарной мельницы в нем сохраняются. Промышленный аппарат, в котором реализован указанный принцип, представлен на рис. 7.

Описанный выше принцип безшестереночной передачи вращения барабанов по обойме обката оказался плодотворным и для создания промышленных планетарных мельниц непрерывного действия. Он реализован в аппаратах по патентам [30–32]. Один из вариантов промышленной планетарной мельницы непрерывного действия представлен на рис. 8. Корпус 1 с основанием 2 и неподвижной центральной осью,

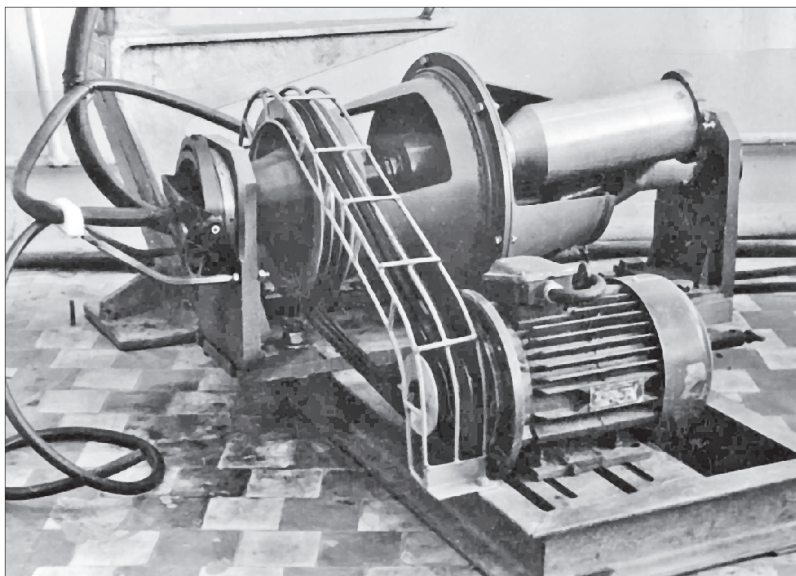


Рис. 7. Промышленный вариант горизонтальной мельницы непрерывного действия [29].

жестко связанные между собой разгрузочным бункером 4 с ребрами жесткости 5, водило 6 и нижним диском 7, жестко связанными осями 8, с толкающими роликами 9. Помольные барабаны 10 прижаты к корпусу 1 поджимным роликом 11 и фиксированы от вертикальных колебаний плоскими рибордами 12 и 13. Мельница содержит загрузочное устройство 14, размещенные на верхнем диске 6 водила, опору 15 водила, состоящую из подшипников, расположенных на центральной оси 3, кронштейн 16, установленный жестко и concentрично центральной оси 3 мельницы на основании 2, дополнительную неподвижную ось 17, жестко связанную с кронштейном 16, на которой посредством подшипников 18 смонтирован приводной шкив 19, приводной вал 20, скрепленный шлицевыми соединениями 21 жестко через муфту 22 с верхним диском 6 водила и через муфту 23 и упругие элементы на жестких пальцах 24 с приводным шкивом 19, опору 25 приводного вала 20, придающую ему поперечную жесткость.

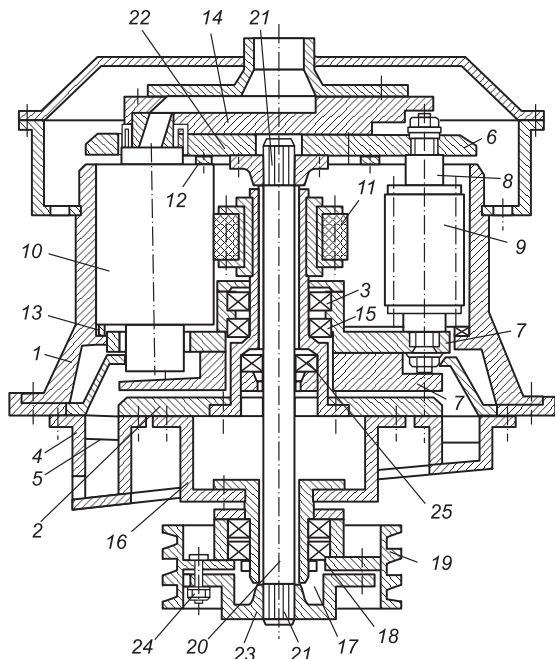


Рис. 8. Планетарная мельница непрерывного действия [30].

Созданная на базе этой конструкции крупная промышленная мельница МПЦ-3 ТУ-48-1408-024-88 имеет следующие технические характеристики: производительность 1 т/ч, мощность двигателя 36 кВт, частота вращения водила 511 об./мин, объем барабана 3 дм³, количество барабанов 3. Она успешно прошла приемочные испытания и внедрена на ряде предприятий цветной металлургии. Совершенствование планетарных мельниц непрерывного действия продолжается в настоящее время, как в нашей стране, так и за рубежом [33, 34]. Отметим, что в патентах [33, 34] передача вращения от центрального вала к барабанам осуществляется цепью или через шестерни. Данное решение следует признать устаревшим и оно уже не используется. Примером может служить конструкция, описанная в отечественном патенте, где реализовано вращение барабанов за счет их взаимодействия с внутренней поверхностью корпуса [35].

Известны центробежные мельницы, в которых измельчение производится на контактах мелющих тел (роликов, дисков и т. д.) по внутренней поверхности цилиндрического корпуса. Такой способ пользуется большой популярностью по причине достаточно простых теоретических расчетов для выбора оптимальных усилий на частицы твердого тела, размера мелющих тел, частоты вращения, мощности двигателя и т. д., а также потому, что в них реализуется наименее энергос затратный способ измельчения раздавливанием.

Имеется большое количество патентов по центробежным мельницам с роликовыми и дисковыми мелющими телами как отечественных, так и зарубежных [36–50]. Устройства по указанным патентам находят применение для получения и активации высокодисперсных порошков. Хорошие результаты получены, в частности, на аппарате по патенту [45]. Рабочая часть этого аппарата представлена на рис. 9.

Цилиндрический контейнер 1 ориентирован вдоль вертикальной центральной оси. Контейнер имеет внутреннюю поверхность 2. Внутри контейнера находится ротационный механизм 3, основной вал 4, прижимные пластины 5 и 5', жестко прикрепленные к валу, валы для мелющих тел (дисков) 6, гайки для жесткого крепления валов к прижимным пластинам 7. Внутренний диаметр дисков 9 существенно больше наружного диаметра вала 8. На прижимных пластинах размещены лопасти 10 и 10', используемые для перемещения материалов внутри контейнера.

Верхняя крышка 11 жестко прикреплена к фланцевой части 13 контейнера болтом 12. Позицией 14 обозначено сальниковое уплотнение, 15 – держатель уплотнения. Цилиндрический контейнер имеет рубашку 16 для охлаждения, которая снабжена отверстиями 17 и 18. Устройства для загрузки и выгрузки материала на рисунке не показаны. Материал поступает в верхнюю часть контейнера, центробежными силами прижимается к внутренней поверхности, попадает под действие дисков и измельчается.

Усовершенствование данной мельницы с целью повышения эффективности реализовано в патенте [49]. Оно было достигнуто изменением конфигурации дисков и составлением из них пакетов таким образом, что диски, имеющие отверстие в центре и смещенное относительно центра отверс-

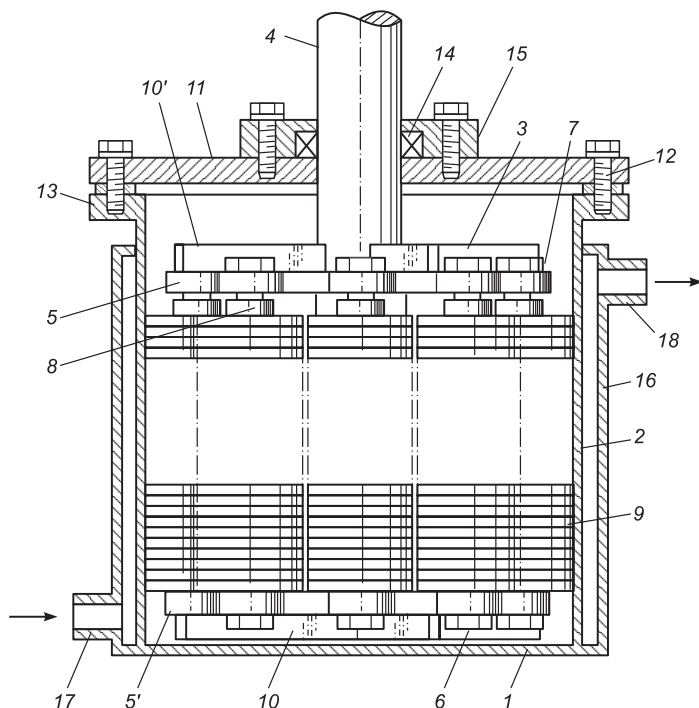


Рис. 9. Схема работы измельчителя-активатора. По [45].

тие, чередуются друг с другом. Это обеспечивает не только их качество, но и удары и волочение по внутренней поверхности цилиндра. Сочетание раздавливающих нагрузок с ударными и растирающими является наиболее эффективным для измельчения и активации (рис. 10).

Использование дисков со смещенным центром обеспечивает повышение эффективности как измельчения, так и активации (рис. 11, 12). На рисунках приведены данные по обработке фосфорита Буренханского месторождения в одинаковых условиях, но с дисками разной конфигурации (с центральным и со смещенным от центра отверстиями). Видно, что средний размер частиц для второго случая почти в два раза меньше, чем для первого (см. рис. 11). Сильнее влияние на активацию оказывает использование дисков со

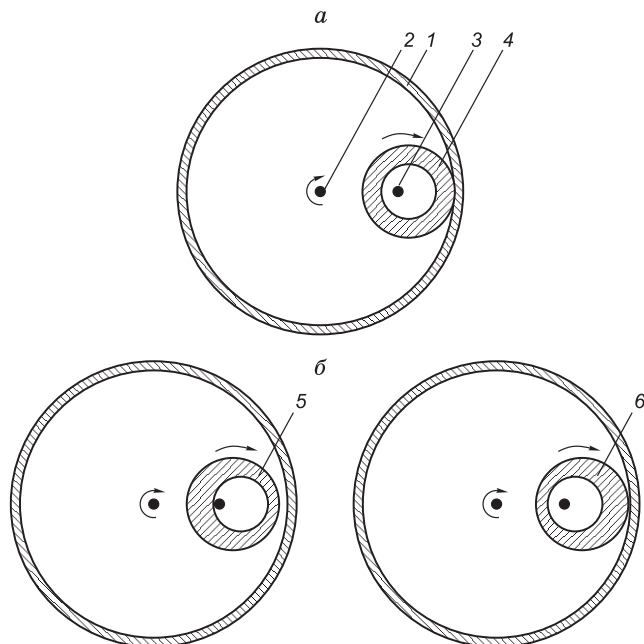


Рис. 10. Принцип работы дисков с центральным (а) и смещенным от центра (б) отверстиями [49].

1 – корпус мельницы, 2 – вал общего вращения, 3 – вал планетарного вращения дисков, 4 – диск с центральным отверстием, 5 – диск со смещенным центром в безударном положении, 6 – диск в ударном положении.

смещенным центром. При первом, втором и третьем пропуске фосфорита через аппарат она различается более чем в три раза (см. рис. 12).

Новый вариант центробежной мельницы, в развитие принципов, заложенных в патенте [49], предложен в [50] и представлен на рис. 13.

То, что размеры мелющих тел в данной мельнице увеличиваются по направлению движения материала позволяет подвергать обрабатываемое вещество действию возрастающих по ходу движения материала ударных воздействий. Известно [51], что с уменьшением размера частиц энергия,

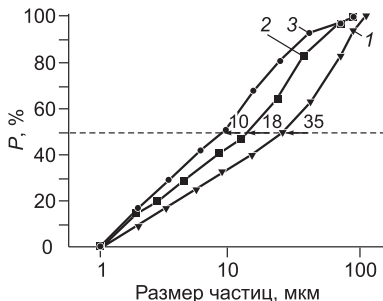


Рис. 11. Распределение частиц по размерам для фосфорита, подвергнутого измельчению в центробежной мельнице дисками с разными отверстиями.

1 — исходный образец, 2 — диски с центральным отверстием, 3 — со смещенным центром. P — весовая доля частиц (%) меньше указанного размера.

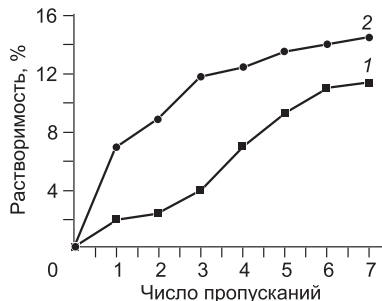


Рис. 12. Растворимость активированного фосфорита в 2%-й лимонной кислоте в зависимости от числа пропусков фосфорита через мельницу.

1 — диски с центральным отверстием, 2 — со смещенным центром.

необходимая для разрушения, возрастает в соответствии с уравнением:

$$\sigma_d = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (6)$$

где σ_0 — предел прочности монокристалла, d — размер кристалла, K — постоянная величина, равная $\sqrt{E\gamma}$, E — модуль Юнга, γ — поверхностное натяжение. В соответствии с этой формулой при изменении размера частиц от 50 до 0,25 мкм (реальный случай) прочность частицы возрастает в 1,5 раза. Поэтому необходимо увеличить давление мелющего тела (диска) на поверхность обката несколько больше, чем в 1,5 раза, чтобы мелкая частица могла подвергаться дальнейшему разрушению.

Давление мелющего тела на поверхность обката в поле центробежных сил рассчитывается по (7):

$$P = R\omega^2 M = \pi R\omega^2 (R^2 - r^2) h \rho_0, \quad (7)$$

где R , r — внешний и внутренний радиусы диска, ω — круговая частота вращения вала, h , ρ_0 — толщина и плотность материала диска. Из (7) следует, что увеличения давления мелюще-

го диска в 1,5 раза можно добиться изменением внешнего радиуса диска в 1,1–1,2 раза (при неизменном внутреннем радиусе и материале диска). Таким образом, из приведенных расчетов следует, что мельница должна содержать элементы с мелющими телами, различающимися в размерах не менее чем в 1,2 раза. Для увеличения этого отношения в большую сторону ограничений не существует.

Кроме того, увеличение диаметра секций и мелющих тел по ходу перемещения обрабатываемого материала обес-

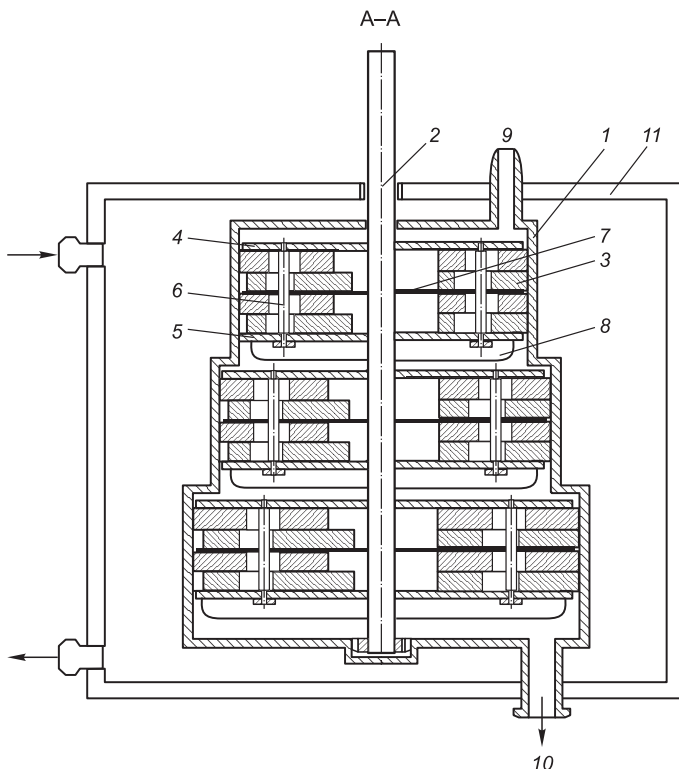


Рис. 13. Центробежная мельница с увеличивающимся размером мелющих тел [50].

1 – корпус мельницы, 2 – основной вал, 3 – диски со смещенным центром, 4, 5 – прижимные пластины, 6 – вал для дисков, 7 – перегородка, 8 – лопасти, 9 – входные отверстия, 10 – выходные отверстия, 11 – корпус.

печивает вентиляторный эффект, т. е. возникает тяга воздуха при скоростном вращении секций с разными диаметрами в направлении от меньших к большим. Это способствует перемещению материала вдоль стенок корпуса, где происходит измельчение путем раздавливания (дисками с отверстиями в центре) и удара (дисками со смещенными относительно центра отверстиями). Обрабатываемый материал в виде порошка может подаваться в мельницу как сверху, так и снизу, возможно и горизонтальное положение мельницы. При подаче порошка сверху он будет перемещаться вниз под действием сил тяжести и за счет тяги воздуха, возникающей от наименьших диаметров секций к наибольшим при их скоростном вращении вокруг общей оси, что способствует повышению производительности мельницы. При подаче порошка снизу необходимо секцию и коаксиальный цилиндр с наибольшими диаметрами устанавливать в верхней части мельницы. Порошок затягивается в рабочую зону за счет вентиляторного эффекта. После измельчения мелкие частицы увлекаются потоком воздуха, уносятся из мельницы и собираются в приемнике, например, циклоне, более крупные частицы центробежными силами прижимаются к внутренней стенке корпуса и подвергаются повторному измельчению. Для усиления тяги воздуха через мельницу на поверхности прижимных пластин размещены лопатки различной конфигурации. Таким образом, наряду с измельчением происходит сепарация частиц.

Лабораторные и промышленные образцы мельниц, изготовленные по описанным патентам, проверены в работе и имеют высокую эффективность. Их производительность как измельчителей и активаторов регулируется изменением частоты вращения и временем пребывания вещества в аппарате.

Глава 2

ВОЗМОЖНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ ЦИРКОН-ИЛЬМЕНитОВЫХ РОССЫПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

2.1. Общая гидрометаллургическая схема комплексной переработки рудосодержащих песков

В монографии [1] дана информация о химическом, минералогическом составе циркон-ильменитовых месторождений Западной Сибири и предложены технологические схемы их переработки.

На первой стадии переработки предполагается гравитационное разделение песков на легкую и тяжелую фракцию. Основными компонентами легкой фракции являются кварцевый песок (75,9 %), каолинит (16,14), полевой шпат (3,2), слюда (0,6 %); тяжелая фракция (промпродукт) состоит в основном из титансодержащих минералов (ильменит, лейкоксен, рутил, анатаз, брукит – общее содержание около 1,86–2,0 %) и цирконийсодержащего минерала циркона (около 0,82–1,1 %), остальная часть включает сопутствующие минералы (монацит, гранат, минералы редкоземельных элементов и др.). Селективное выделение рутила, ильменитового и цирконового концентрата предполагается осуществлять сочетанием электромагнитной и электростатической сепарацией, а также с применением флотации. Предложена гидрометаллургическая схема переработки промпродукта и технологическая – переработки циркон-ильменитовых песков, представленная на рис. 14.

После гравитационного отделения кварцевых песков и каолинита коллективный концентрат минералов тяжелой фракции подвергается магнитной сепарации и разделяется на магнитный ильменитовый и слабомагнитную фракцию, содержащую циркон, титан и РЗЭсодержащие минералы. Последнюю подвергают сульфатизации в течение двух часов при температуре 240–260 °С и интенсивном перемешива-

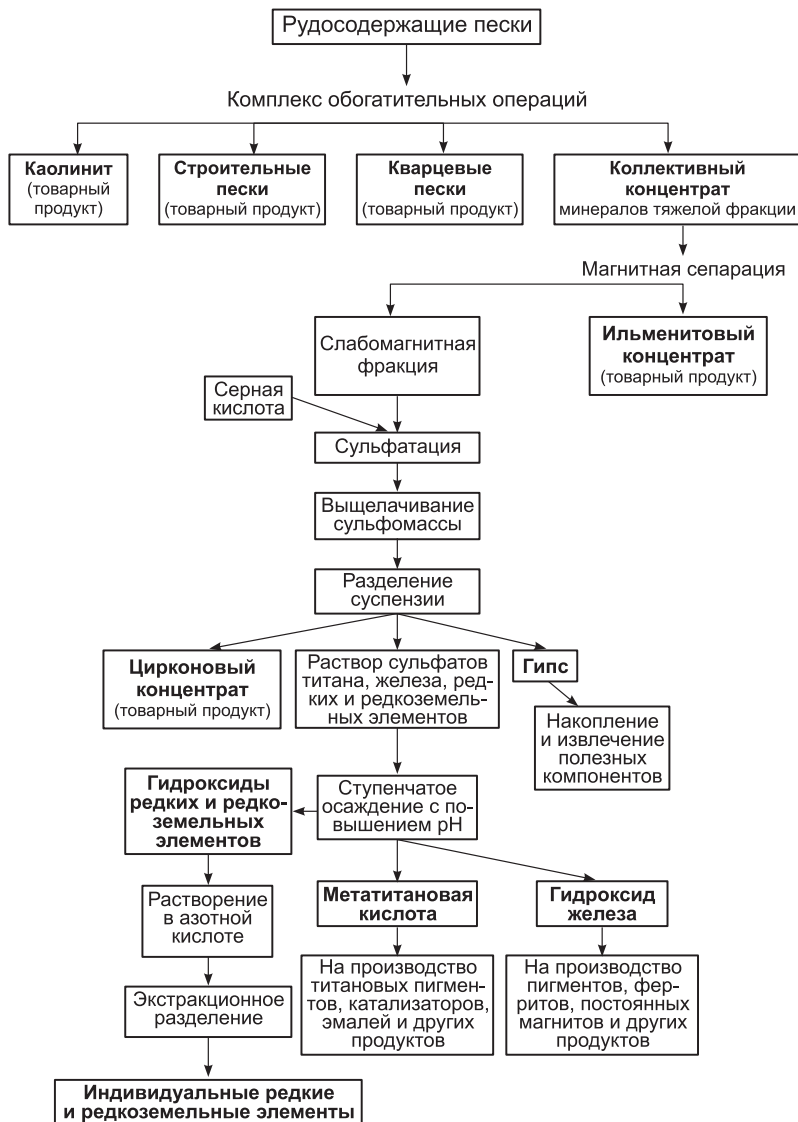


Рис. 14. Технологическая схема переработки циркон-ильменитовых россыпных месторождений [1].

нии. Используют смесь 98%-й серной кислоты с добавкой 15 % сульфата аммония при 20 % избытке сульфат-иона по отношению к стехиометрии суммарной реакции сульфатизации титан и РЗЭсодержащих минералов, входящих в состав перерабатываемого концентрата. Сульфатизацию можно проводить во вращающихся барабанах или в автоклавах, применяемых для сернокислотного вскрытия ильменита в производстве пигментного диоксида титана [52].

Выщелачивание сульфомассы проводят холодной водой при отношении твердое/жидкость = 1/3 в течение трех часов. Для проведения этого процесса пригодны аппараты с коническим днищем, водоохлаждаемой рубашкой и мешалкой, изготовленные из материала, стойкого к серной кислоте.

Для осаждения метатитановой кислоты раствор после удаления циркона и гипса частично нейтрализуют аммиаком до pH 2,0–2,2, затем нагревают острым паром до температуры 90–95 °С и выдерживают в течение двух часов. Метатитановую кислоту из горячих растворов отделяют на барабанных вакуумных фильтрах.

Маточный раствор после отделения метатитановой кислоты нейтрализуют раствором аммиака до pH 8–9, нагревают до 70–80 °С и выдерживают при этой температуре в течение 3 ч. Осадок гидроксидов отделяют на барабанном нутч-фильтре. Полученный осадок растворяют азотной кислотой и по экстракционной технологии с применением трибутилфосфата извлекают редкоземельные элементы.

Все выделяемые по данной схеме продукты (кварцевый песок, каолинит, циркон, ильменитовый концентрат, метатитановая кислота, соли РЗЭ и др.) являются ценными исходными компонентами и имеют уже отработанные химико-технологические схемы переработки. Однако в этих схемах часто не учитываются новые научные достижения в области механической активации и механосинтеза, выполненные, в том числе, и в ИХТТМ СО РАН. Для почти всех указанных продуктов в Институте проведены исследования, результаты которых могут стать основой для создания новых технологий с применением механической активации.

В частности, для получения жидкого стекла из кварцевого песка разработан центробежный дисковый реактор, обеспечивающий жесткое механическое воздействие на об-

рабатываемый материал. Интересные и важные результаты получены по вскрытию каолинита серной кислотой до сульфата алюминия, который может быть исходным объектом для извлечения из него металлического алюминия, а ультрадисперсный и аморфный кремнезем может быть использован для получения жидкого стекла. Для переработки ильменитового концентрата и циркона можно применить механическую активацию с целью ускорения растворения их в концентрированной серной кислоте или взаимодействия с содой по предложенным в работах и приведенным ниже схемам. Компоненты: каолинит, ильменит, рутил, метатитановая кислота, соединения циркония и редких земель могут быть использованы как исходные материалы для получения керамических, композиционных и функциональных материалов, путем механохимического синтеза, в том числе, метода мягкого механохимического синтеза, разработанного недавно в ИХТТМ СО РАН [53]. Освоение экспериментальных и теоретических разработок, описанных выше, может служить толчком для проявления творческой и деловой активности в практической реализации новых технологий.

2.2. Получение жидкого стекла из кварцевого песка

Как указывалось выше, основным компонентом в титан-цирконовых россыпях является кварцевый песок. Из него можно получить жидкое стекло, использование которого позволяет отказаться от промышленно получаемых вязущих материалов. При организации комплексной переработки источником кремнезема кроме кварцевого песка может быть и каолин после сернокислотного извлечения из него алюминия механохимическим способом.

К настоящему времени накоплен большой опыт использования жидкого стекла в нашей стране [54–58]. В работах показано, что использование жидкого стекла является выгодным:

- технологические схемы его производства сравнительно просты;
- в качестве сырья используются широко распространенные природные и искусственные материалы, содержащие кремнезем, а также различные натриевые и калиевые соединения;

— оно обладает высокими связующими и клеящими свойствами, что позволяет получать прочные строительные материалы, а также сравнительно высокой химической активностью.

Вводя различные добавки органического и неорганического происхождения, можно регулировать сроки твердения бетона без обжига и автоклавной обработки.

Жидкое стекло обладает подлинно универсальными свойствами и применимо во многих областях народного хозяйства: для получения строительных блоков, облицовочных стеклопесчаных плиток, теплозвукоизоляционных изделий, гидроизоляционной клеевой стеклопасты, стойкой в минерализованной среде, стеклогидрофобного раствора, силикатных красок и др. Однако объем его производства неоправданно отстает от выявленного спроса.

Жидкое стекло представляет собой водный раствор силикатов щелочных металлов с общей формулой $R_2O \cdot mSiO_2$, где R — Na, K или Li, m — кремнеземистый модуль, равный отношению молей SiO_2/R_2O . Натриевое стекло имеет следующие характеристики: кремнеземистый модуль m лежит в интервале значений 1,5–3,5, плотность жидких стекол любого изготовления варьируется в пределах от 1,2 до 1,5 г/см³, температура замерзания от –2 до –11 °С, но после оттаивания его свойства существенно не изменяются. Оно обладает аномально высокой вязкостью (от 2,7 до 5 сантипуаз), обусловленной ассоциацией присутствующих в его растворе кремнекислородных анионов, и клейкостью. В закрытых сосудах устойчиво, на воздухе разлагается с выделением аморфного SiO_2 тем быстрее, чем выше m . Разложению способствует наличие в воздухе CO_2 (карбонизация). При взаимодействии с растворами солей, кислот и оснований образуются нерастворимые силикаты или разлагаются на соли щелочных металлов и SiO_2 .

В зависимости от соотношения SiO_2/Na_2O образуется ряд определенных натриевых силикатов, среди которых наиболее хорошо изучены и охарактеризованы следующие соединения:

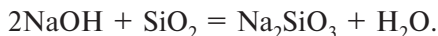
- ортосиликат натрия $2Na_2O \cdot SiO_2$ или Na_4SiO_4 ;
- метасиликат натрия $Na_2O \cdot SiO_2$ или Na_2SiO_3 ;
- дисиликат натрия $Na_2O \cdot 2SiO_2$ или $Na_2Si_2O_5$.

Для ортосиликата натрия установлены две кристаллические модификации α - и β -формы с температурой взаимного превращения 960 °С. При 1118 °С ортосиликат натрия подвергается инконгруэнтному плавлению по уравнению: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} + \text{расплав}$, отвечающий составу 59,3 % Na_2O и 40,7 % SiO_2 . Кроме того, ортосиликат образует с метасиликатом эвтектику $\text{Na}_4\text{SiO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$ с температурой плавления 1022 °С при содержании входящих в смесь компонентов 56,9 % Na_2O и 43,1 % SiO_2 . Ортосиликат натрия хорошо растворяется в воде, особенно при нагревании. В воде происходит гидролитическая реакция по уравнению:

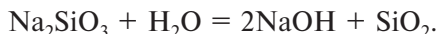


и раствор приобретает сильную щелочную реакцию.

Метасиликат натрия Na_2SiO_3 является наиболее важным и хорошо изученным щелочным силикатом натрия, представляющим собой натриевую соль метакремневой кислоты H_2SiO_3 . Он легко может быть получен сухим и мокрым способом по реакции:



Температура плавления метасиликата натрия – 1089 °С. Он растворяется в воде труднее, чем ортосиликат натрия. Растворение сопровождается гидролитическим расщеплением с образованием щелочной реакции в водных растворах. Гидролиз протекает по уравнению:



Растворение в горячей воде происходит легче, чем в холодной, и не сопровождается выделением из раствора аморфного кремнезема. При действии кислот на водные растворы щелочных силикатов происходит легко их разложение с выделением кремнезема в виде объемистого аморфного осадка, адсорбирующего большое количество воды.

Дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ представляет собой натриевый силикат, отвечающий по составу метабикремневой кислоте, существует в различных агрегатных состояниях и в водных растворах. Дисиликат натрия существует в двух энантиотропных формах: α и β с температурой взаимного превращения при 678 °С.

Температура плавления $874\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дисиликат натрия при нагревании способен растворять в тонкодисперсном состоянии кремнезем с образованием твердых растворов, а также твердые растворы с метасиликатом натрия. Смесь этих двух щелочных силикатов дает эвтектику с температурой плавления $846\text{ }^{\circ}\text{C}$. В воде растворяется труднее, чем Na_2SiO_3 . Водный раствор имеет щелочную реакцию вследствие происходящего гидролиза. При продолжительном нахождении дисиликата в воде – разлагается с выделением аморфного кремнезема.

Итак, жидкое стекло представляет собой водный раствор силикатов щелочных металлов с общей формулой $\text{R}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$, в котором силикаты находятся в гидратированной форме. Гидратированные щелочные силикаты более легко растворимы в воде, чем негидратированные, растворимость тем больше, чем выше степень их гидратации и дисперсность. Получение силикатов в гидратированном состоянии является актуальным в разработке способов приготовления жидкого стекла.

Из водных растворов метасиликата натрия различной концентрации можно приготовить кристаллические гидрометасиликаты, содержащие на 1 молекулу Na_2SiO_3 разное количество гидратной воды с общей формулой $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Отмечается существование следующих гидрометасиликатов натрия с содержанием молекул воды: 1–10, 12, 14. Из водных растворов дисиликата натрия выделены гидросиликаты $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot x\text{H}_2\text{O}$, где x равно 0,5; 3; 9. Имеются указания на существование и других гидрополисиликатов натрия.

При нагревании происходит дегидратация гидросиликатов. Термический анализ указанных соединений показывает, что выделение воды происходит в два этапа: первый лежит в интервале температур $130\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соответствует удалению гигроскопической воды, а второй в интервале температур $570\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соответствует удалению гидратной воды.

Выполняя роль склеивающего или связующего материала жидкостекольная система переходит в твердое состояние за счет:

- потери влаги испарением при обычных температурах;
- потери влаги в результате нагревания выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- введения химически взаимодействующих со стеклом реагентов.

Результатом указанных операций являются процессы полимеризации анионов и возникновение прочных безводных стекольных связей.

Имеется ряд технологий получения жидкого стекла. Наиболее распространенные – технология варки стекла в обычных стекловаренных печах и автоклавная. На стекольных заводах в стекловаренных печах при температурах около 1400 °С получается силикат-глыба, которая затем растворяется в горячей воде при давлении водяного пара 0,3–0,8 МПа. Недостатки технологии: большие капиталовложения из-за высокой стоимости стекловаренных печей, частые капитальные ремонты в связи с разрушением огнеупора печей, вызываемые щелочностью шихты; большой расход высококалорийного топлива для создания температуры сплавления шихты (1400–1450 °С), длительность процесса стеклообразования (6 ч), процесса растворения (4–12 ч). Отсутствует возможность получать жидкие стекла с низким (2 и ниже) и высоким (3,5 и выше) модулем. К недостаткам относится также невозможность перевозки жидкого стекла на расстояния из-за высокого содержания воды и возможностью его замерзания в зимнее время. Эта громоздкая технология определяет высокую стоимость жидкого стекла.

Более экономичной является автоклавная технология. В соответствии с ней жидкое стекло получается непосредственно из сырьевой шихты прямым синтезом. Процесс проводится в автоклавах при 100 °С и давлении 2,0–2,5 МПа. Производство одностадийное и не требует больших капиталовложений: оборудование нуждается в профилактическом ремонте примерно раз в год; расход топлива в 12 раз ниже по сравнению со способом варки; процесс стеклообразования протекает в 5–7 раз быстрее. Для промышленного производства имеются автоклавы непрерывного действия с производительностью около 15 тыс. т жидкого стекла в год. Стоимость стекла по этому способу значительно ниже, чем в предыдущем случае. Автоклавным способом можно получать жидкие стекла с модулем от 1,0 до 2,8. Плотность жидких стекол любого изготовления варьируется в пределах от 1,2 до 1,5 г/см³.

Степень измельчения песка и время использования его после помола оказывает большое влияние на скорость полу-

чения стекла. Чем выше удельная поверхность, тем быстрее образуется стекло. Показано, что удельная поверхность песка должна быть не менее $0,5\text{--}0,7\text{ м}^2/\text{г}$. Использование песка сразу после помола также оказывает положительное влияние на процесс синтеза.

В настоящее время получил развитие механохимический метод получения жидкого стекла, о чем свидетельствует значительное число отечественных и зарубежных патентов по указанному способу [59–63]. Суть метода заключается в том, что синтез жидкого стекла проводят во время высокоэнергетического измельчения смеси песка с раствором щелочи. При этом включаются в работу сразу несколько факторов: обеспечивается высокая дисперсность песка, его активная поверхность сразу вовлекается в химический процесс, используется тепло, генерируемое в ходе механической активации, и имеется возможность по аналогии с автоклавным процессом обеспечить проведение синтеза в замкнутом объеме при повышенном давлении паров воды.

В патентах [59, 60] описаны способы получения жидкого стекла, включающие измельчение кремнеземистого материала в шаровой мельнице в $18,6\text{--}28,8\text{ мас.}\%$ растворе щелочи в течение 16 ч. Возможен процесс также в шаровой мельнице [61], но подогревают шары до температуры $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, после предварительного измельчения добавляют воду с температурой $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ и гранулированный гидроксид натрия. Это позволяет сократить время помола до 6 ч. Согласно описанию [63], для получения жидкого стекла подвергают механохимической обработке в планетарной мельнице АГО-2 в течение $1,5\text{--}3$ мин смесь сухих компонентов — кремнеземосодержащего стекла и едкого натра, взятых в соотношении, соответствующем модулю приготавливаемого стекла $m = 1,4$, с последующей обработкой полученной смеси водой при атмосферном давлении и температуре $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$, соотношении твердое–жидкость, равном $1:(1\text{--}10)$ в течение $3\text{--}3,5$ ч. Перечисленными патентами не ограничивается число работ и публикаций по применению механохимического метода к получению стекла. Они ведутся во многих учреждениях и предприятиях ввиду большой перспективности жидкого стекла, как в строительной индустрии, так и в нефтяной отрасли.

Для получения жидкого стекла в ИХТТМ СО РАН на базе центробежной планетарной мельницы непрерывного действия [50] разработан специальный реактор. Он обеспечивает жесткое механическое воздействие на кремнеземсодержащее вещество и подогрев смеси до 70–80 °С за счет превращения механической энергии в тепло, а также непрерывную циркуляцию обрабатываемой смеси через рабочую зону до полного превращения исходных продуктов в конечные. В этом его принципиальное отличие от мельниц, описанных в гл. 1.

На рис. 15 показан продольный разрез реактора по А–А. Центробежный дисковый реактор содержит вертикальный цилиндрический корпус 1, приспособления для ввода и

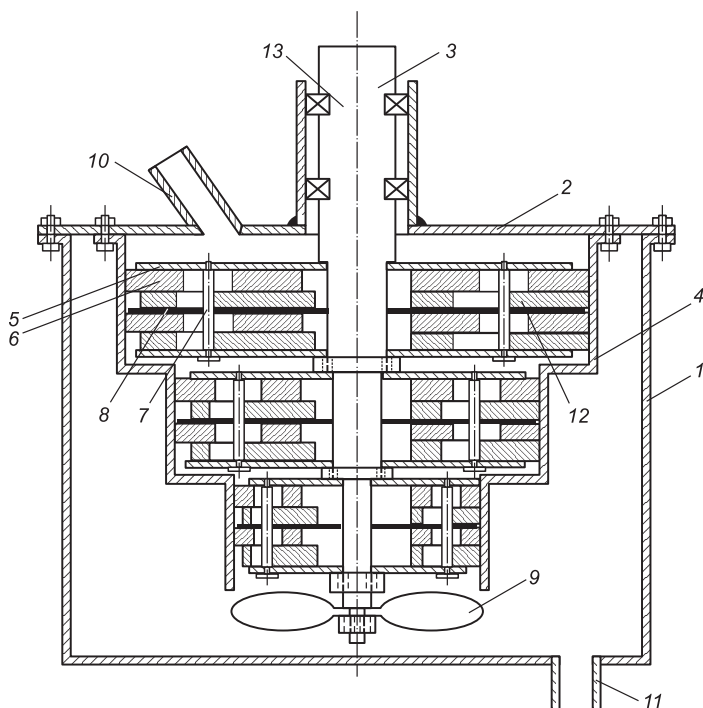


Рис. 15. Центробежный дисковый реактор*.

* Патент 2367514 РФ. С1 МПК В01J 19/18. Центробежный дисковый реактор / Е.Г. Аввакумов, А.С. Тумашев, И.Ю. Ширшев. Опубл. БИ № 26, 20.09.2009.

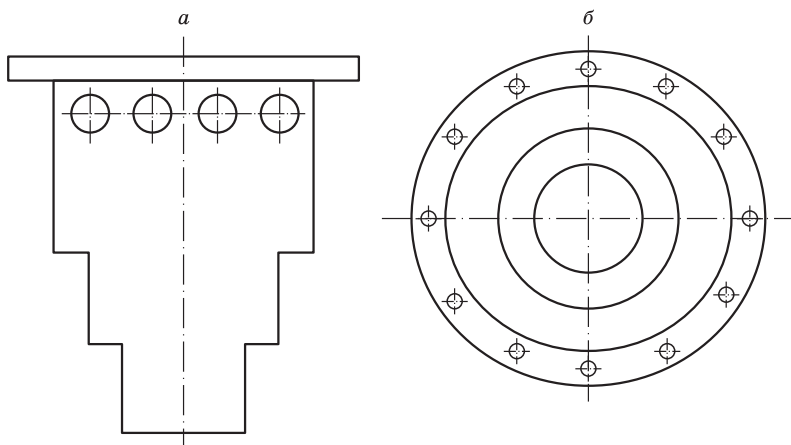


Рис. 16. Корпус измельчительного устройства.

a – вид сбоку, *б* – вид сверху.

вывода фаз 10 и 11, основной вал 3, измельчительное устройство, закрепленное на верхней крышке цилиндрического корпуса, включающее корпус 4 из коаксиальных цилиндров, кассеты 5 с верхними и нижними прижимными пластинами, жестко связанными с основным валом 3, размер которых изменяется в соответствии с изменением размера коаксиальных цилиндров корпуса. На верхней части наибольшего коаксиального цилиндра имеются отверстия для циркуляции через них обрабатываемого материала (рис. 16).

По окружности прижимных пластин располагаются валы 7, на которых надеты подвижные кольцевые диски с центральными отверстиями 6 для валов и диски со смещенными от центра отверстиями 12. Диски размещены на валах в чередующейся последовательности друг с другом. Размеры подвижных дисков возрастают с увеличением размера коаксиальных цилиндров. Кассеты делаются съемными для возможности смены мелющих тел путем их разборки. Они состоят из секций, разделенных перегородкой 8. В нижней части основного вала 3 находится винтовая лопасть или шнек 9, назначение которого перемещать обрабатываемую массу вещества через рабочую зону реактора.

Центробежный дисковый реактор работает следующим образом. Через отверстие *10* в верхней крышке реактора производится загрузка твердой и жидкой фаз. При включенном двигателе вращение основного вала *3* обеспечивает работу измельчительного устройства *4* и нагнетающей винтовой лопасти или шнека *9*. При вращении кассет и винтовой лопасти или шнека двухфазная смесь нагнетается снизу в рабочую зону измельчительного устройства *4*. Под действием центробежных сил твердые частицы попадают на стенку корпуса и подвергаются воздействию подвижных кольцевых дисков, которые под действием центробежных сил либо катаются (диски с отверстием в центре), либо ударяют (диски со смещенным центром) по стенке. При вращении центрального вала диски с центральным отверстием взаимодействуют с валами только в момент разгона, напротив, диски со смещенными отверстиями все время взаимодействуют с валами, обеспечивая при этом удар и волочение диска по стенке корпуса.

После прохождения рабочей зоны обрабатываемый материал выходит через отверстия в верхней крышке измельчительного устройства *4*, вовлекается в поток и вновь проходит через зону измельчения, и этот процесс совершается многократно до необходимой степени химического взаимодействия. Выгрузку обрабатываемого материала осуществляют через отверстие *11*. Вместо периодического режима возможна реализация работы реактора и в непрерывном режиме (однократное пропускание материала через измельчительное устройство).

В реакторе совмещены процессы измельчения и химического взаимодействия в потоке взвешенных в жидкости твердых частиц, многократно проходящих через рабочую зону центробежного дискового измельчительного устройства с помощью нагнетающей винтовой лопасти или шнека и тяги, возникающей при скоростном вращении разноразмерных кассет, увеличивающихся по ходу движения потока. Основной вал для приведения во вращение мелющих тел измельчительного устройства и винтовой лопасти или шнека в нижней зоне реактора является общим.

Реактор обеспечивает более высокую интенсивность взаимодействия твердых тел с жидкостью за счет образования свежей активной поверхности и увеличения площади их

контактирования в ходе измельчения. Имеется возможность управления режимными характеристиками реактора и параметрами потока в нем путем изменения скорости вращения вала, общего для измельчительного устройства и для винтовой лопасти или шнека.

Использование данного аппарата обеспечивает получение жидкого стекла из загружаемой шихты (песок и раствор щелочи) в течение 5–10 мин его работы. Это было проверено экспериментально на реакторе со следующими характеристиками: объем рабочей зоны реактора 7,5 л, частота вращения ротора с мелющими дисками 1500 об./мин, мощность двигателя 7 кВт. За указанное время получено 3 л жидкого стекла с плотностью 1,3 г/см³, т. е. реактор с указанными параметрами может обеспечить наработку жидкого стекла не менее 50 кг за рабочую смену. По сравнению с существующими методами затраты энергии на получение единицы продукта значительно ниже (см. табл. 2).

Основные направления в применении жидкого стекла:

– в качестве компонента цементов как жидкость для затворения порошковой части;

– для получения золь и гелей кремнезема, цеолитов и катализаторов;

– в качестве моющих средств. Особенно перспективно использование жидкого стекла с высокими модулями (>3,5) в нефтедобыче и для очистки нефтепроводов.

Другим компонентом, необходимым для получения жидкого стекла, является гидроксид натрия NaOH. Его по-

Таблица 2

Энергозатраты при разных способах получения жидкого стекла

Варка в печах	Автоклавный	Механохимический
Сплавление шихты в печи при 1400–1450 °С	Обработка шихты в автоклаве при 100 °С и давлении 2–4 МПа	Обработка шихты в реакторе с жестким механическим воздействием при температуре 70–80 °С и давлении 0,1–0,5 МПа
Длительность сплавления 6 ч	Длительность процесса 1 ч	Длительность процесса 5–10 мин
Затраты энергии 100 %	Затраты энергии 10 % по отношению к варке в печах	Затраты энергии 2–5 % по отношению к варке в печах

лучают, как правило, электролизом растворов NaCl с использованием твердых электродов и проточного электролита ($T = 60\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$). В ходе электролиза образуется водный раствор щелочи, который можно использовать в центробежном дисковом реакторе. Возможно изготовление малогабаритного реактора для получения гидроксида натрия взаимодействием горячего раствора Na_2CO_3 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Указанные компоненты производятся в промышленных объемах и являются коммерческими продуктами.

2.3. Извлечение алюминия из каолинита серной кислотой

Значительное увеличение потребления алюминия и возникновение проблемы сырьевой базы для его производства привели к повышенному вниманию к кислотным методам переработки низкосортных бокситов и каолинитов с малым содержанием железа. Основными продуктами кислотных способов переработки являются соли алюминия, широко используемые в химической промышленности и процессах очистки воды и стоков предприятий [64, 65]. В настоящее время в России и за рубежом разработано значительное количество различных сернокислотных способов переработки каолинитов [66–68].

Каолинит относится к группе слоистых силикатов. Его содержание в титан-циркониевых рассыпных песках Западной Сибири составляет 15–20 мас.%. Особенность структуры каолинита заключается в существовании двухслойных пакетов, каждый из которых содержит кремнекислородные тетраэдры и октаэдрический слой, образованный атомами алюминия, кислорода и гидроксильными группами (рис. 17). Сетки кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, сложенные в шестичленные кольца, соединяются со стороны свободных вершин тетраэдров с октаэдрическим слоем $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$. Химический состав каолинита отвечает формуле $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ [69–71]. Такая экранировка катионов алюминия кремнийкислородной сеткой, а также наличие связи $\text{Al}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ приводит к тому, что растворимость каолинита в кислотах мала. Поэтому все разработанные способы кислотной переработки каолинитов содержат стадию его активации. Активацию каолинитов можно осуществлять различными способами [66–68]: термоактива-

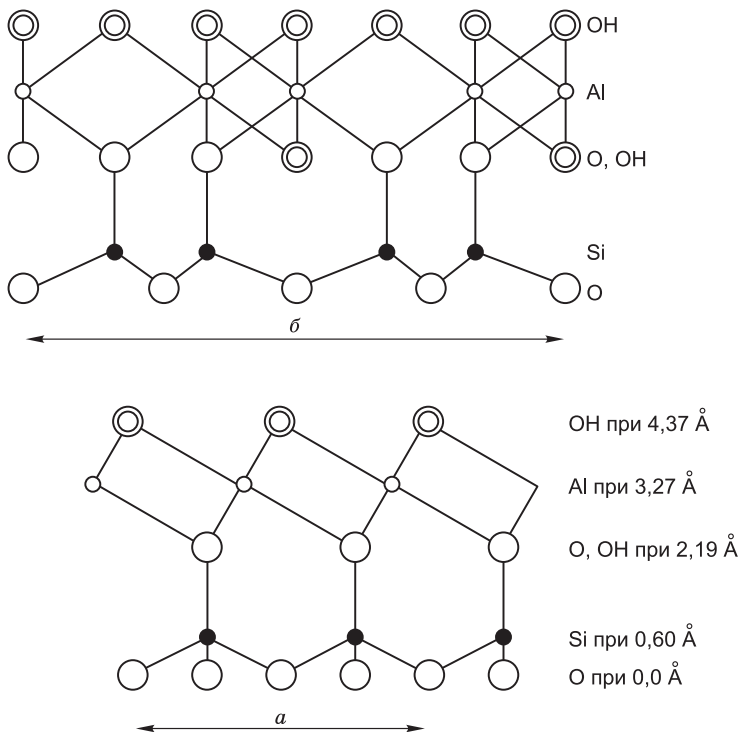


Рис. 17. Структура каолинита в проекциях, перпендикулярных осям *a* и *б*.

цией, термоактивацией в сочетании с химической активацией и др. Недостатки термических методов активации — высокая температура процесса, необходимость использования специальной, термостойкой и кислотоустойчивой аппаратуры.

Перспективными являются механические методы активации каолинита с последующей его обработкой кислотой. Использование традиционных измельчительных аппаратов позволяет достигать полного извлечения алюминия при длительной, не менее 12–15 ч, активации каолинита [72]. Сокращения времени активации можно добиться путем использования высокоэнергонапряженных планетарных и центробежных мельниц. Известен способ переработки каолинита, включающий предварительное дробление исходного

каолинита до размеров не более 2,0 мм, механическую активацию в воздушной среде в течение 10–15 мин, извлечение алюминия в виде сульфата из продукции 20%-м раствором серной кислоты при температуре 75–90 °С, разделение образовавшейся суспензии путем фильтрования. Степень извлечения алюминия в раствор составляет 95 % [73, 74]. Однако энергетические затраты для непрерывного подогрева реакционной среды до указанных температур весьма значительны. Поэтому усовершенствование механохимических методов вскрытия каолинита представляет несомненный интерес.

Для решения этой проблемы в работах [75–77] предложена механическая обработка каолинита в смеси его с концентрированной серной кислотой. Можно предположить, что такой тип механохимической обработки позволит увеличить степень извлечения алюминия за счет высокой активности “свежей” поверхности, образующейся при разрушении каолинита и механически стимулируемого химического взаимодействия кислоты с каолинитом.

В качестве исходного сырья использовали белую разновидность каолинита Пузлинского месторождения (Республика Коми), которая близка по составу к каолиниту, содержащемуся в титан-циркониевых песках Сургутского района. По происхождению каолинитовое сырье Пузлинского месторождения является переотложенным (вторичным). Химический анализ белой разновидности каолинита-сырца представлен в табл. 3. Массовая доля оксида алюминия в сырье составляет 37,2 мас.%, содержание примесных оксидов железа и титана невысоко. Результаты гранулометрического анализа сырья, представленные в табл. 4, показывают, что в каолините

Таблица 3
Химический состав каолинита-сырца Пузлинского месторождения
(в пересчете на высшие оксидные формы)

Оксид	Мас. %	Оксид	Мас. %
Al ₂ O ₃	37,2	MgO	0,17
SiO ₂	43,4	CaO	0,28
TiO ₂	2,50	Na ₂ O	0,16
Fe ₂ O ₃	0,56	K ₂ O	0,03
FeO	0,04		

Таблица 4

**Результаты гранулометрического анализа суспензии сырья
Пузлинского месторождения**

Пески		Алеврит		Глина	
Диаметр, мм	Мас. %	Диаметр, мм	Мас. %	Диаметр, мм	Мас. %
2,0–1,0	5,2	0,10–0,05	14,9	0,01–0,005	5,2
1,0–0,5	4,1	0,05–0,03	2,9	0,005–0,001	13,5
0,5–0,25	3,5	0,03–0,01	9,7	<0,001	38,9
0,25–0,10	1,2				

глинистая фракция представлена частицами с размерами в интервале 1–5 и <1 мкм.

Способ совместной активации каолинита с концентрированной серной кислотой был реализован следующим образом. В барабан центробежно-планетарной мельницы марки АГО-2 загружали измельченный до 2 мм каолинит, а затем непосредственно в барабан (с остановкой мельницы) порциями вводили серную кислоту плотностью 1,820–1,839 г/см³. Общее количество добавляемой кислоты взято в стехиометрическом количестве по отношению к содержащемуся в каолините алюминию, при этом размер порций составлял от 5 до 50 %, время активации – 6 мин. Образовавшийся после активации продукт представлял собой однородную твердую массу, которую переносили в сосуд и обрабатывали водой с температурой не более 30 °С, что приводило к образованию суспензии, содержащей растворенную соль алюминия и кремнеземсодержащий компонент. Разбавление полученного продукта проводят до плотности жидкой фазы не более 1,18–1,25 г/см³ в течение не менее 30 мин. Это обеспечивает практически полный переход сульфата алюминия в раствор. Далее осуществляют разделение образовавшейся суспензии на твердую и жидкую фазы известными методами. Кислотность промывных вод имеет рН не менее 1,7.

В ходе совместной активации происходит не только уменьшение частиц и рост удельной поверхности, разрушение кристаллической структуры с образованием аморфных фаз, перемешивание реакционной смеси, но и химическое взаимодействие с образованием новых фаз.

Рентгенограммы продукта механической активации и совместной механохимической обработки (СМХО) каоли-

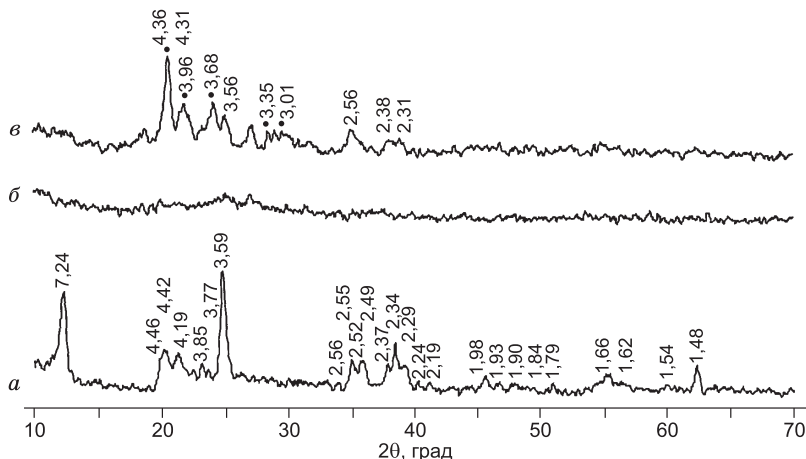


Рис. 18. Дифрактограммы каолинита-сырца (а), продукта механической обработки (б) и продуктов СМХО каолинита (в).

б – время активации 6,5 мин, ускорение 40 г; в – то же, массовая доля кислоты 100 %; точка – алуноген.

нита с серной кислотой представлены на рис. 18. Полученный продукт имеет сильно аморфизованную структуру. На рентгенограмме линии каолинита во всех указанных выше областях углов (2θ) сильно размыты и имеют очень низкую интенсивность. Продукт СМХО характеризуется отсутствием линий каолинита в областях углов (2θ) 12, 45–50, 54–60° и значительным снижением интенсивности линий каолинита в области углов 25, 34–36, 38–42°. Вместе с тем на рентгенограмме появились интенсивные линии, указывающие на образование в результате обработки фазы алуногена, – кристаллогидрата сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Твердый остаток состава $ySiO_2 \cdot xH_2O$, представляющий собой низкотемпературный, гидратированный рентгеноаморфный диоксид кремния, на рентгенограмме линий не дает.

Следует отметить, что процесс образования сульфата алюминия происходит за достаточно короткое время. Так, относительно небольшое время обработки в АГО-2 (2,5 мин, 40 г) приводит к существенному (65 %) выходу алюминия в раствор.

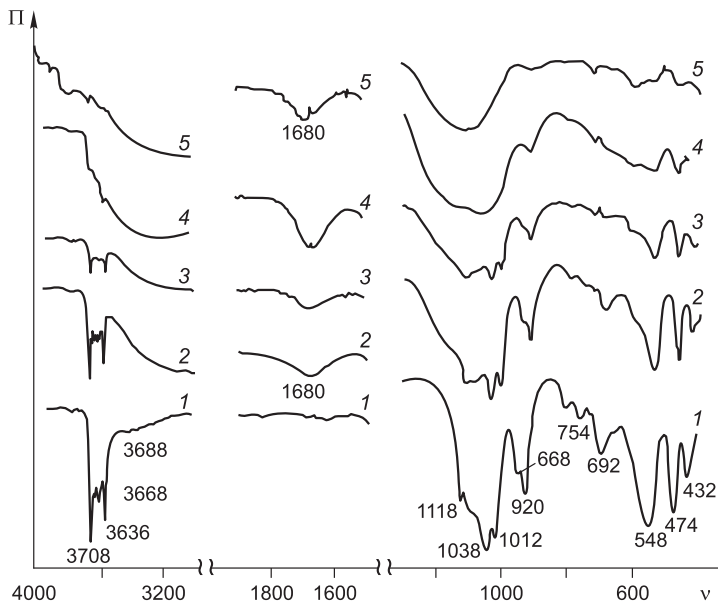


Рис. 19. ИК-спектры исходного каолинита (1) и продуктов совместной механохимической обработки при недостатке серной кислоты в течение 60 с (2), 150 (3), 390 с (4) и при стехиометрическом количестве серной кислоты 390 с (5).

Данные ИК-спектроскопии продуктов совместной активации свидетельствуют о глубоких структурных и химических изменениях в смеси (рис. 19). В частности, исчезают полосы поглощения структурных ОН-групп каолинита (3708 и 3636 см^{-1}).

Разупорядочение связей между тетраэдрической и октаэдрической сетками каолинитового слоя приводит к вырождению дуплетной полосы валентных колебаний Si—O (1038, 1012 см^{-1}) в широкий неразрешенный максимум. В спектрах продуктов активации присутствует отчетливо выраженная полоса с максимумом 1680 см^{-1} . Ее интенсивность возрастает со временем активации, что указывает на увеличение концентрации протонов.

В [74] показано, что гидратированный протон, проникая в октаэдрическую сетку поляризуется и разрушает связи между

октаэдрической и тетраэдрической сетками каолинитового слоя. В случае активации каолинита в присутствии серной кислоты создаются условия для интеркаляции протона в его кристаллическую решетку. Рекомбинация протона на связях разрушает структуру каолинитового слоя, что приводит к образованию аморфных оксидов алюминия и кремния. Аморфный оксид алюминия взаимодействует с серной кислотой, образуя сульфат.

Таким образом, совместная механохимическая обработка каолинита с серной кислотой и последующей гидрохимической обработкой позволяет существенно повысить степень извлечения алюминия в виде его сульфата, что может быть использовано для организации крупномасштабного производства, в частности, для целей очистки воды.

Высокая коррозионная устойчивость стали барабанов и шаров к концентрированной серной кислоте позволяет предполагать возможность практической реализации данного метода. Описанный выше центробежный дисковый реактор дает возможность постепенной подачи концентрированной серной кислоты в реактор, что может существенно упростить процесс перевода алюминия в сульфатную форму полностью.

2.4. Влияние механической активации на взаимодействие ильменита, лейкоксена и рутила с серной кислотой

В работах [78, 79] проведены исследования по влиянию механической активации на растворимость титансодержащих материалов и твердых растворов на их основе в серной кислоте. К ним относятся ильменит (FeTiO_3), лейкоксеновый концентрат, представляющий собой тонкозернистые продукты неполного распада ильменита (рутил, ильменит, оксиды железа), и рутил TiO_2 . Исследовались ильменитовый и лейкоксеновый концентраты, а также природный рутил. Химический и фазовый составы исходных материалов представлены в табл. 5. В связи с тем, что основной фазой лейкоксенового концентрата является рутил, его поведение идентично поведению чистого рутила, содержащего некоторые нарушения кристаллической решетки.

Для механической активации образцов использовали лабораторную планетарную мельницу ЭИ-150×2, время акти-

Таблица 5
Химический и фазовый составы титансодержащих материалов*, мас.%

Проба	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Степень измененности, %	Основные фазы, %
Ильменитовый концентрат 1	59	16,4	19,2	0,65	1,2	69,0	Ильменит 26 Лейкоксен 5 Измененный ильменит 65
Ильменитовый концентрат 2	64,6	4,2	19,4	0,96	—	92,7	Ильменит 2 Лейкоксен 32 Измененный ильменит 64
Лейкоксеновый концентрат	45	1,53	0,69	45,0	4	—	Рутил (искаженная структура)

* Кроме указанных компонентов в пробах содержатся MgO, CaO, MnO, V₂O₅, Cr₂O₃ и другие (всего не более 3 %).

вазии варьировалось от 15 до 90 мин. Фазовый состав определяли с помощью метода РФА (прибор ДРОН-3, излучение $Cu_{K\alpha}$), удельную поверхность — газоадсорбционным хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [80].

Для исследования растворимости проб в серной кислоте использовали стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, термометром и мешалкой, и помещенный в термостат. Навеску исследуемой пробы растворяли в серной кислоте в течение 1 ч при заданной температуре и концентрации кислоты. Степень растворения оценивали по переходу титана в раствор в процентах от общего содержания титана в навеске.

Механической активации подвергались две пробы концентрата, содержащие 98 % общего ильменита и отличающиеся по степени измененности (см. табл. 5, проба 1 и 2). Рентгенофазовый анализ показывает, что в результате обработки постепенно исчезают линии ильменита, уменьшается интенсивность рутильных линий, они становятся более размытыми. После 60 мин активации обе пробы становятся практически рентгеноаморфными. Результаты химического анализа, изменение удельной поверхности и степени растворения под влиянием механической активации данных образцов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав, удельная поверхность, степень растворения исходных и механически активированных проб ильменитового концентрата

Время активации, мин	Содержание, %			Удельная поверхность, м ² /г	Степень растворения титана, %
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃		
Проба 1					
0	59,0	16,4	19,2	10	60,6
15	59,0	16,0	20,0	20	70,3
30	58,8	14,0	21,0	29	72,2
45	58,8	14,0	21,0	28	71,4
60	58,0	13,0	21,6	28	72,2
75	57,9	12,1	22,0	29	72,9
90	58,0	10,7	23,7	33	73,5
Проба 2					
0	64,6	4,2	19,4	9	77,2
15	63,9	3,0	20,0	15	—
30	63,7	3,8	21,2	16	81,8
45	63,0	3,1	23,0	22	85,4
60	62,7	3,4	22,6	21	89,8
75	62,5	2,5	23,9	22	90,7
90	62,5	2,8	23,9	26	92,7

Химический анализ проб показывает некоторое увеличение содержания Fe₂O₃ и уменьшение содержания FeO по мере увеличения времени обработки, т. е. при активации происходит незначительное окисление пробы. С увеличением времени активации удельная поверхность, достигнув определенного значения, остается постоянной, затем снова повышается. Степень растворения увеличивается со временем, достигает постоянного значения при 30 мин в пробе 1, а в пробе 2 возрастает почти до 93,5 %.

При исследовании лейкоксенового концентрата показано, что основными фазовыми его составляющими являются рутил и кварц. Под влиянием механической активации с увеличением времени снижается интенсивность рутильных и кварцевых линий и происходит некоторое их уширение, полной аморфизации фаз не происходит. Данные по изменению удельной поверхности и степени растворения лейкоксенового концентрата в зависимости от времени активации приведены в табл. 7.

Удельная поверхность пробы по мере увеличения времени активации проходит через максимум, снижается и

Таблица 7
Удельная поверхность и степень растворения лейкоксенового концентрата в зависимости от времени активации в планетарной мельнице

Время активации, мин	Удельная поверхность, м ² /г	Степень растворения, %
0	0,7	29,3
15	13,0	77,1
30	22,3	86,6
45	18,4	87,0
60	17,9	93,3
90	19,9	95,0
120	12,1	97,0

достигает равновесного значения. Степень растворения повышается непрерывно. Максимальное значение удельной поверхности достигается через 30 мин и составляет 22 м²/г, максимальное значение степени растворения (97,0) наблюдается через 120 мин активации. Снижение удельной поверхности связано, по-видимому, с образованием агрегированных частиц, внутренняя поверхность которых недоступна для молекул газа.

На рис. 20 приведены данные для рутила, подвергнутого механической активации. С увеличением времени актива-

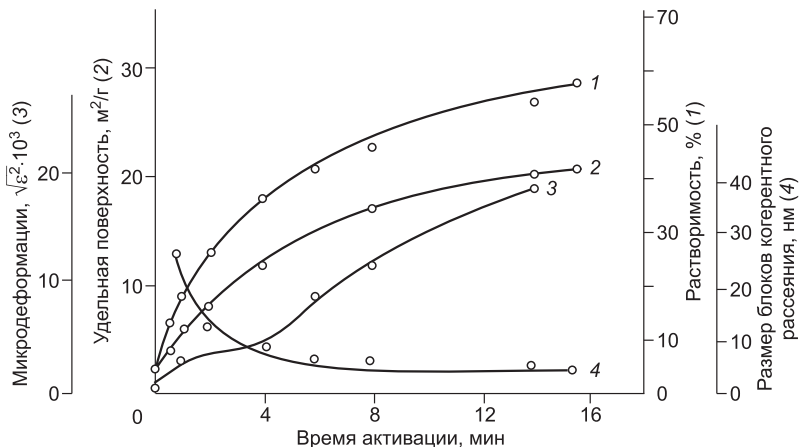


Рис. 20. Степень взаимодействия с серной кислотой (1), удельная поверхность (2), микродеформации (3) и размер блоков когерентного рассеяния (4) для рутила в зависимости от времени активации [81].

ции наблюдается снижение интенсивности дифракционных линий, образец постепенно становится рентгеноаморфным, значения относительных среднеквадратичных микродеформаций увеличиваются от 10^{-3} до 10^{-2} , а размер блоков когерентного рассеяния уменьшается до некоторой постоянной величины (5–10 нм); удельная поверхность и степень взаимодействия с серной кислотой непрерывно увеличиваются. Такой ход кривых показывает, что в начальный период изменение растворимости обусловлено увеличением поверхности; в дальнейшем, при установившихся размерах блоков когерентного рассеяния, существенное значение начинает приобретать увеличение дефектности кристаллической структуры, которое в данном случае выражается в изменении размеров микродеформаций.

В монографии [7] рассмотрены подробно вопросы дефектообразования в диоксиде титана под влиянием механической активации. Приведены данные в пользу образования дефектов по механизму кристаллографического сдвига (частичная механохимическая диссоциация оксида с образованием фаз Магнели).

Таким образом, приведенные результаты показывают возможность увеличения степени растворения труднорастворимых в серной кислоте всех видов титансодержащего сырья путем его механической активации в аппаратах планетарного типа. Для этих целей может быть использован центробежный дисковый реактор, описанный выше.

2.5. Влияние механической активации на разложение циркона серной кислотой

Циркон $ZrSiO_4$ является одним из наиболее устойчивых к разложению минералов. Кислоторазлагаемая форма циркона получается, как правило, путем его предварительного сплавления с различными реагентами или, например, хлорирования. Устойчивость циркона обусловлена необычайной прочностью его кристаллической решетки.

Основная проблема гидрометаллургической переработки циркона связана с присутствием в его составе значительного количества кремния. При выщелачивании минеральными кислотами кремний переходит в растворы кремниевой

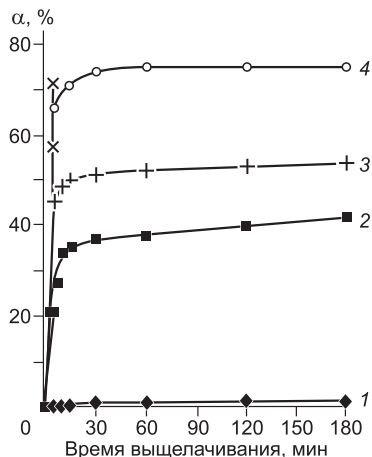
кислоты, которая подвергается процессу поликонденсации с образованием различных по составу и строению полимеров вплоть до устойчивых в течение длительного времени гелей. Это приводит к трудностям при фильтровании, а также затрудняет последующую переработку растворов методами экстракции и сорбции. Решить проблему, существенно снизить затраты на реагенты и сократив число стадий процесса можно путем применения механической активации, что сделано в работе [82].

Механическую активацию проводили в лабораторной планетарной мельнице АГО-2. Методика исследований была аналогичной той, что использовалась при исследовании активации титансодержащих минералов. Разложение серной кислотой проводилось в следующем режиме: концентрация серной кислоты 9 моль/л, соотношение т:ж = 1:10, температура в автоклаве 140 °С, время выдержки 1 ч.

На рис. 21 приведены результаты по разложению активированного циркона серной кислотой. Характер кинетических кривых свидетельствует о том, что активированный циркон переходит во взаимодействующую с серной кислотой форму. С увеличением продолжительности механической активации степень растворения возрастает до 75 % (60 мин активации). По данным РФА со временем активации уменьшается интенсивность характеристических пиков и происходит их уширение, что говорит о переходе части минерала в рентгеноаморфное состояние. По соотношению интенсивностей основного рефлекса исходного (H_0) и активированного (H_i) циркона по уравнению $A = (H_0 - H_i)/H_0$ оценена степень аморфизации циркона

Рис. 21. Степень растворения циркона в серной кислоте в зависимости от времени растворения.

1 – исходный циркон, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 60 мин активации.



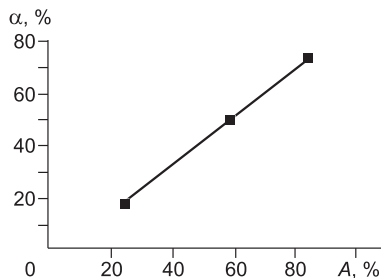


Рис. 22. Влияние степени аморфизации на растворение циркона.

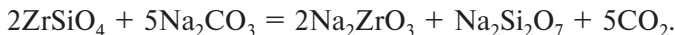
и установлена линейная зависимость степени растворения от степени аморфизации (рис. 22). Удельная поверхность активированного циркона, по-видимому, вследствие сильной агрегации, в зависимости от времени обработки не растет, а падает почти в два раза по сравнению с поверхностью исходного циркона.

Несмотря на удовлетворительные результаты растворения циркона в серной кислоте, полученные в лабораторных мельницах, требуются дополнительные исследования экономико-экологического характера для обоснования целесообразности применения данного метода в промышленном масштабе.

2.6. Вскрытие циркона содой

Как указывалось выше, циркон $ZrSiO_4$ — один из трудно вскрываемых минералов. Основные способы его разложения, используемые в промышленной практике: спекание с карбонатом кальция $CaCO_3$ в присутствии $CaCl_2$; сплавление с $NaOH$ или Na_2CO_3 ; спекание с K_2SiF_6 и другими компонентами [83]. Сплавление с содой обычно проводят в трубчатых печах или добавляют циркон в расплав Na_2CO_3 . При температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч при соотношении компонентов, близком к 1:1, достигается практически полное разложение циркона. Полученную массу, содержащую смесь цирконата Na_2ZrO_3 и силикатов натрия (Na_2SiO_3 , Na_2SiO_4 , $Na_2Si_2O_7$ и др.), растворяют в воде, затем в кислотах с получением раствора, пригодного для экстракционной очистки цирконата натрия. Предполагается, что при контакте с расплавленной содой на поверхности циркона образуется поверхностное соединение Na_2ZrSiO_5 . Последний изолирует циркон от расплава и на границе контакта циркона с Na_2ZrSiO_5 могут образоваться более сложные соединения $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ и $Na_2ZrSi_2O_7$. Поскольку указанные цирконосиликаты плохо

растворимы в воде, то, чтобы избежать их образования, рекомендуется вести сплавление при большом избытке соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZrSiO}_4 = 2.5:1$). При этом условии процесс разложения циркона содой протекает по уравнению:

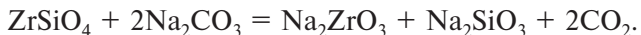


Процесс рекомендуется вести двухстадийно: сначала сплавляется шихта с отношением $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZrSiO}_4 = 1,3:1$ в течение 1,5–2 ч при 950–1100 °С, затем добавляется сода, взятая в отношении 2,6:1, и спекается еще 2–3 ч при температуре 900–1000 °С. Таким образом общее время спекания составляет 4–5 ч [83, 84].

В работах [82, 86] было показано, что вскрытие циркона может быть осуществлено минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), если подвергать циркон механической активации в высокоэнергонапряженных измельчительных аппаратах. Установлено, что разложение активированного циркона и извлечение циркония в раствор пропорционально степени аморфизации структуры циркона, рассчитанной по соотношению интенсивностей основного рефлекса ($d = 0,330$ нм) до и после активации. Применение механической активации для ускорения процессов разложения циркона содой также рассматривалось в литературе. Было показано, что механохимическое взаимодействие между компонентами в ходе совместной активации шихты не превышает 4–6 % [87]. Активация смесей приводит к существенному снижению температуры и времени протекания реакции при последующей термической обработке, но в присутствии соды появляются плотные образования, прибивающиеся к стенкам барабана, что приводит к излишним затратам энергии и усложняет работу. Поэтому более рациональным является отдельная механическая активация циркона, смешивание его с содой и последующая термическая обработка при повышенных температурах.

Термодинамические расчеты указывают на возможность протекания в системе циркон–сода целого ряда реакций [83]. Однако на практике их протекание зависит от конкретных условий ведения процесса, природы и состава реагентов и т. д. В [88] исследовано влияние механической активации на химизм и стадийность взаимодействия соды с цирконом при повышенных температурах.

Основные эксперименты по механической активации проводились на лабораторной планетарной мельнице АГО-2. Стальные барабаны имеют объем 150 см³, шары из карбонитрида титана, диаметр шаров 8 мм, общая масса 200 г. Загрузка вещества 5 г. Число оборотов барабана вокруг общей оси равно 600 об./мин. Время активации составляло 5, 10, 15 мин. Активированный циркон смешивался с содой в соотношениях, близких с молярными соотношениями (небольшой избыток соды), определяемыми уравнением реакции



Смеси тщательно перемешивались, помещались в тигли и подвергались термической обработке в обычных муфельных печах. В ряде случаев были проведены опыты по растворению спеков водой и кислотой. Рентгенофазовый анализ смесей выполнен на приборе ДРОН-3 с медным излучением.

Термический анализ (ДТГА) выполняли с использованием дериватографа МОМ-1000 системы Паулик–Паулик, Эрдей (Венгрия) в платиновых тиглях с навесками 600–1000 мг, при скоростях нагрева 10 град/мин. Была использована сода безводная марки “ЧДА” ГОСТ 83-79.

Как указывалось выше, степень разложения циркона минеральными кислотами коррелирует со степенью аморфизации. Следует ожидать, что увеличение реакционной способности при взаимодействии с щелочными реагентами также будет связано со степенью аморфизации циркона. Аморфизация цирконов разной природы в выбранных условиях механической активации происходит сравнительно быстро (за 5 мин активации она достигает почти 70 %) и практически одинакова для разных цирконов.

Данные РФА продуктов термической обработки при 600 и 900 °С смесей с неактивированным и активированным цирконом представлены на рис. 23.

Неактивированный циркон практически не вскрывается содой ни при 600, ни при 900 °С. На дифрактограммах присутствуют только пики циркона и соды. Степень вскрытия циркона при различных температурах возрастает со степенью аморфизации. Признаки взаимодействия с содой аморфизованного циркона отмечаются уже при 600 °С с образованием, в основном, соединения $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$.

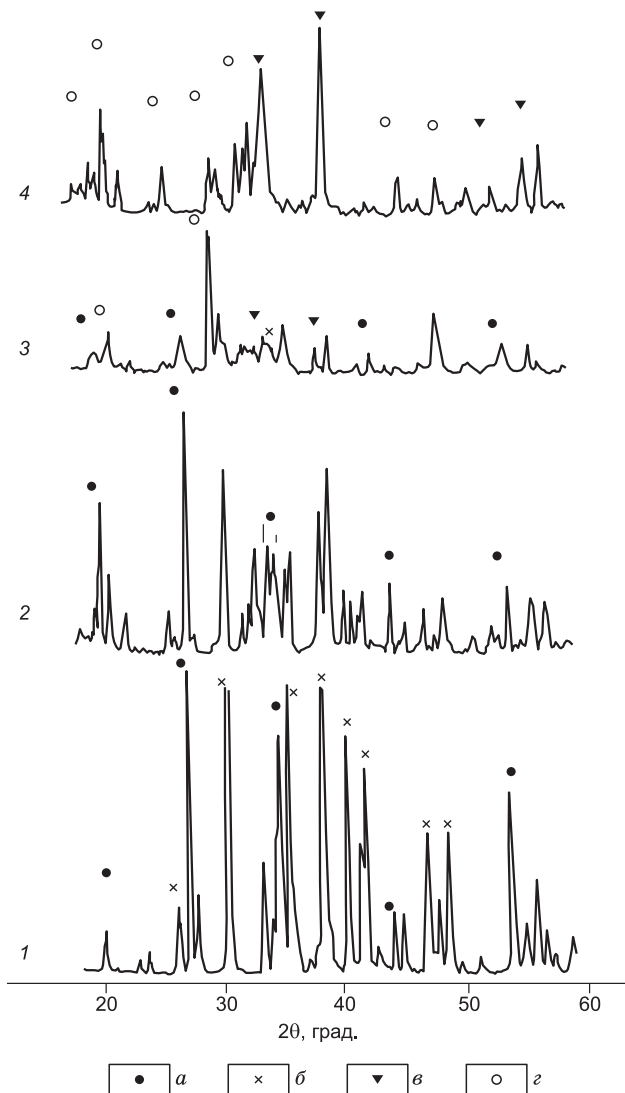
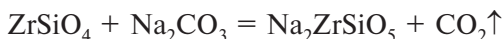


Рис. 23. Дифрактограммы продуктов взаимодействия неактивированного (1, 2) и активированного (3, 4) циркония с содой.

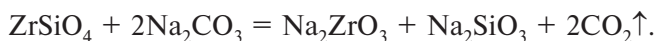
Температура обработки, °С: 1, 3 – 600, 2, 4 – 900. а – $ZrSiO_4$, б – Na_2CO_3 , в – Na_2ZrO_3 , г – Na_2ZrSiO_5 .

Основным продуктом термообработки при 900 °С является Na_2ZrO_3 в кубической и гексагональной модификации, но при этом обнаруживается также и некоторое количество $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$. Силикатные соединения натрия на дифрактограмме не проявляются, по-видимому, вследствие их рентгеноаморфности. Обработка сплавов активированного циркона с содой водой, а затем слабыми кислотами приводит к полному растворению продуктов взаимодействия. Сплавы с неактивированным цирконом после растворения водой и слабыми кислотами содержат непрореагировавший циркон, в растворах цирконат натрия также не обнаруживается. Во всех случаях отсутствуют какие-либо принципиальные различия в разложении цирконов разных партий.

Как показали исследования смесей циркона с содой методом дифференциального термогравиметрического анализа, во всех случаях при нагреве взаимодействие циркона с содой осуществлялось в два последовательных этапа, что отразилось на кривых изменения веса (ТГ) в виде двух последовательных ступеней убыли веса, обусловленных удалением из шихты в газовую фазу образующегося CO_2 . Первый этап начинается вблизи температуры начала плавления соды, интенсивно идет в период плавления, заканчивается при завершении плавления. Второй этап взаимодействия осуществляется при нагреве выше температуры плавления соды и отражается на кривой ТГ монотонно снижающимся участком кривой. РФА продуктов показал, что в зависимости от условий опыта и состава исходных шихт спеки содержат в различных соотношениях фазы $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ и Na_2ZrO_3 , а нерастворимые осадки водного выщелачивания только $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$. Силикатные соединения натрия на дифрактограммах не проявляются, при контакте с водой они переходят в водную фазу. Поскольку в смеси нет большого избытка соды, мы полагаем, что в основном образуется силикат натрия Na_2SiO_3 . Этапы можно выразить следующими уравнениями:



или суммарно



Из кривых потерь веса шихты при нагреве определено количество образующегося CO_2 и рассчитана степень взаимодействия циркона с содой на каждом этапе вскрытия. Точность определения степени взаимодействия лежит в пределах одного процента.

Результаты опытов показали, что для исходного циркона при избыточном содержании в шихте соды степень взаимодействия при нагреве до 1000°C не превышает 30 % (см. табл. 8). При этом, как правило, меньше половины CO_2 удаляется из пробы на первом этапе, а остальная часть при нагреве выше 1000°C .

Процесс взаимодействия соды с активированным материалом происходит в два этапа с более полной степенью разложения циркона. Увеличение времени активации влияет положительно на данный процесс. Так, при 5-минутной активации 71 % циркона разлагается с образованием цирконата, а при 10- и 15-минутной активации разложение циркона достигает 73 и 78 % соответственно.

Из опытов по изотермической выдержке расплава, которые приведены в табл. 9 следует, что неактивированный циркон вскрывается полностью только при 2-часовой выдержке при температуре 1000°C .

В случае активированного материала для полного вскрытия достаточно выдержать его при данной температуре в течение 30–45 мин. Однако при снижении температуры степень разложения падает: при 900°C активированный 10 мин циркон при выдержке 55 мин взаимодействует с содой лишь на 78 %, а при температуре плавления соды (858°C) эту же степень взаимодействия можно достигнуть лишь за 140–150 мин.

Таким образом, регулируя температуру и продолжительность выдержки расплава при заданной температуре и соотношении компонентов, близком к стехиометрическому,

Таблица 8
Влияние механической активации на разложение циркона безводной содой (соотношение ZrSiO_4 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 40:60$ мас. %)

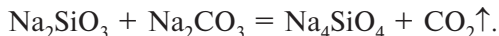
Время обработки, мин	Степень взаимодействия (в расчете на образование Na_2ZrO_3), %
0	30
5	71
10	75
15	78

Таблица 9
Взаимодействие циркона разных месторождений с расплавом соды в зависимости от температуры (соотношение $ZrSiO_4:Na_2CO_3 = 40:60$ мас. %)

Циркон	Температура расплава, °С	Время выдержки, мин	Степень взаимодействия, (в расчете на образование Na_2ZrO_3), %
<i>Активирован 10 мин</i>			
Реактив 1	900	55	78
	1000	45	104
<i>Активирован 15 мин</i>			
Реактив 2	860	30	52
То же	860	60	62
»	860	90	70
»	860	140	78
<i>Неактивирован</i>			
Реактив 3	860	60	36
То же	1000	30	79
»	1000	72	89
»	1000	90	97
»	1000	120	100

можно добиться полного вскрытия активированного циркона. Поскольку продолжительность вскрытия почти в 4 раза меньше по сравнению с неактивированным, то использование механической активации на стадиях, предшествующих термической обработке, является целесообразным.

На основе анализа и сопоставления ДТА- и ТГ-кривых можно следующим образом представить механизм взаимодействия циркона с содой при термической обработке. Оно начинается с образования в системе расплава (858 °С), появление которого снимает кинетические ограничения. В расплаве интенсифицируется взаимодействие с поверхностью частиц циркона с образованием Na_2ZrSiO_5 . При повышении температуры указанный продукт реагирует с содой с образованием цирконата натрия. Кроме того, при указанной температуре обработки расплава при избыточном содержании соды возможно образование Na_4SiO_4 по реакции



Взаимодействие по указанным реакциям происходит только при наличии расплава, что подтверждается непрерыв-

ностью изменения веса при переходе от нагрева системы к охлаждению и продолжается до эффектов ликвидусной кристаллизации на кривой охлаждения.

Из опытов при различной температуре определена энергия активации процесса взаимодействия циркона с содой, она оказалось равной 170 кДж/моль.

Таким образом, в результате изучения реакции соды с неактивированным и механически активированным цирконом при нагревании до температуры 1200 °С показано, что взаимодействие циркона с содой протекает в две стадии: сначала образуется соединение $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, а затем Na_2ZrO_3 . Механическая активация циркона существенно повышает эффективность процесса. Разложение активированного циркона происходит в 4 раза быстрее, чем неактивированного. Цирконат натрия переводится в водную фазу, из которой выделяется с помощью хорошо отработанной нитратно-экстракционной технологией или электролизом.

Учитывая приведенные выше результаты по вскрытию циркона серной кислотой и содой представляется целесообразным использовать эти методы для организации укрупненного производства по получению циркония из титан-циркониевых песков.

Глава 3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РУДОСОДЕРЖАЩИХ ПЕСКОВ ЦИРКОН-ИЛЬМЕНитОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Керамические и композиционные материалы на основе каолинита

Получаемый из легкой фракции после гравитационного обогащения рудосодержащих песков каолинит – важный технический продукт, широко используемый в промышленности. Он является исходным компонентом для получения фарфоро-фаянсовых изделий, используется как наполнитель в бумажной и резиновой промышленности. Ниже приведены данные по использованию его в качестве исходного компонента для получения целой гаммы практически важных керамических и функциональных материалов.

3.1.1. Муллитовая керамика

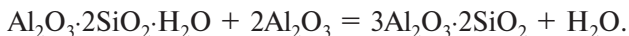
Муллит обладает хорошими теплотехническими и прочностными характеристиками [89]. Как огнеупорный материал он выдерживает температуры до 1700 °С, имеет достаточно низкие теплопроводность и коэффициент термического расширения, устойчив к воздействию расплавленной стали. Как конструкционный материал муллит характеризуется высокой прочностью на изгиб и сопротивлением к высокотемпературной ползучести вплоть до 1200 °С. Синтез однофазного химически чистого муллита сопряжен со значительными трудностями, главным образом из-за низкой диффузионной подвижности катионов алюминия и кремния через слой муллита, образующегося на границе между частицами исходных оксидов. Даже длительный обжиг реакционной смеси при повышенных температурах не позволяет довести реакцию до конца, снижая, помимо того, активность получаемого продукта по отношению к процессу его спекания.

В настоящее время накоплен богатый опыт применения механической активации для синтеза сложных оксидов [90]. Так, предварительная активация смеси оксидов алюминия и кремния при получении муллита позволяет значительно снизить температуру синтеза и увеличивает степень превращения, а также интенсифицирует спекание образцов из активированных порошков [91]. Метод широко использовался для активации алюмосиликатных смесей различного состава. При обработке шихты с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наблюдалось изменение последовательности фазовых превращений по сравнению с необработанными смесями и образование муллита при относительно низких температурах (1280 °С) [92, 93].

В работах [94–100] реализован синтез муллита из гидратированных оксидов кремния и алюминия (силикагеля кремния и гидроксида алюминия), а также из каолина и гидроксида алюминия. Проведены сравнительные исследования по синтезу муллита с применением механической активации в зависимости от природы исходных компонентов. В качестве соединений алюминия были рассмотрены гиббсит (гидрагиллит), байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$, а соединений кремния – пылевидный (fumed) диоксид кремния, силикагель, кремниевая кислота и плавленный кварц. Показано, что байерит является более реакционноспособным соединением, чем гиббсит, а среди соединений кремния активность снижается в ряду пылевидный диоксид кремния–силикагель–кремниевая кислота–плавленный кварц. Снижение активности кремниевой кислоты по сравнению с силикагелем авторы объясняют появлением избыточной воды, в присутствии которой уменьшается концентрация свободных силанольных групп, необходимых для поликонденсации алюмосиликата. Термическая обработка механически активированных смесей гиббсита с пылевидным диоксидом кремния или силикагелем приводит к образованию муллита при температурах около 1200 °С через промежуточную шпинельную фазу. В смеси из корунда с силикагелем или гиббсита с плавленным диоксидом кремния, муллит образуется при температурах около 1400 °С путем твердофазного взаимодействия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кристобалитом SiO_2 . Только в механически активированных смесях предварительно осажденных гелей гидроксидов алюминия и крем-

ния удается понизить начало образования муллита до 1150 °С [99].

В работе [101] исследован синтез муллита из каолина и разных соединений алюминия. Был взят практически чистый каолин Изыхского разреза (Кемеровская область), а алюминийсодержащие соединения с разными фазовыми составами (пересчитанными на Al_2O_3), взятыми в соотношениях, соответствующих уравнению реакции:



Смеси активировались в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 при соотношении массы шаров к массе навески 20:1 в течение заданного времени (от 1 до 10 мин). Затем смеси отжигались при температуре 1200 °С в течение 3 ч. Образцы анализировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

На рис. 24 приведены дифрактограммы предварительно активированных и отожженных смесей каолина с различными соединениями алюминия. Во всех смесях получен муллит. Если считать, что интенсивность пика пропорциональна

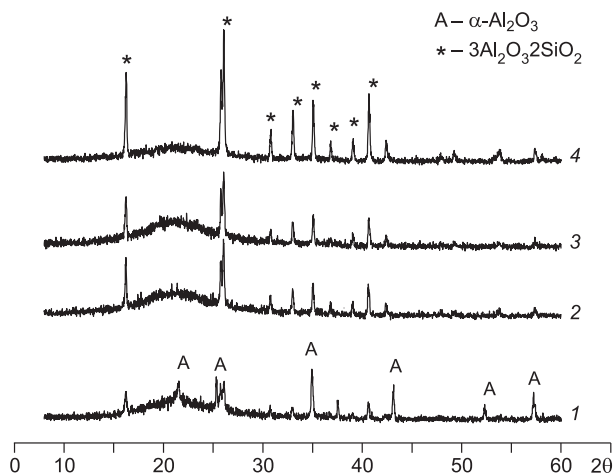


Рис. 24. Дифрактограммы смесей каолина с алюминийсодержащими соединениями (механическая активация – 10 мин, отжиг – 1200 °С в течение 4 ч).

1 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – бемит, 4 – гиббсит.

количеству продукта, то видно, что наиболее эффективно взаимодействие протекает в смеси с гиббситом, затем идут бемит и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в смеси с корундом на дифрактограммах смеси присутствуют линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, т. е. взаимодействие незначительное. При указанной температуре гидратированные соединения алюминия и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращаются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и казалось бы, что степень взаимодействия должна быть во всех случаях одинаковой. Однако этого не наблюдается.

Возможная причина такого поведения — разная скорость перехода в конечное состояние исходных алюминийсодержащих соединений. Согласно данным [96], скорость взаимодействия в большей степени зависит от присутствия в смеси воды (освобождающейся при терморазложении гидратированных соединений алюминия), чем от присутствия в ней структурных дефектов (в том числе и генерированных механической активацией). По этой причине взаимодействие между каолином и алюмосодержащими соединениями может быть объяснено в терминах кислотно-основного механизма, в соответствии с которым поверхностная кислотность или основность, возникающая из-за присутствия воды, оказывает благоприятное влияние на протекание механохимических реакций. Для формирования муллита необходимо разрушить связи Si-O-Si в тетраэдрическом слое каолинита и образовать новые связи Si-O-Al в этом же слое. Процесс их образования облегчается в присутствии указанных поверхностных кислотных или основных центров. Степень связывания коррелирует с изменением кислотных свойств в ряду соединений: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит), $\text{AlO}(\text{OH})$ (бемит), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, т. е. с уменьшением в соединениях содержания гидроксильных групп.

Наиболее эффективно реагирующая смесь каолина с гиббситом была исследована подробнее. Изучено влияние таких факторов, как продолжительность механической активации, температура и продолжительность последующей термической обработки на выход муллита.

На рис. 25 приведены данные РФА для активированных и отожженных образцов. Интенсивность рефлексов муллита увеличивается от времени активации. Это является косвенным подтверждением того, что образование связей Si-O-Al происходит во время активации, а в ходе термической обра-

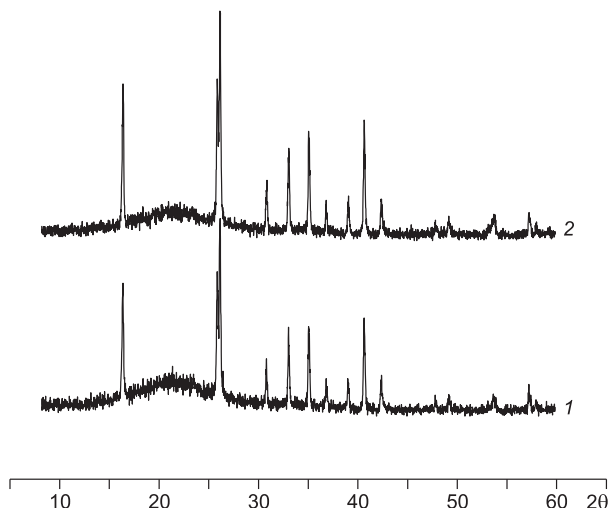


Рис. 25. Дифрактограммы смесей каолина с гиббситом (механическая активация и отжиг – 1200 °С в течение 4 ч).

1 – 5 мин и 2 – 10 мин.

ботки осуществляется переход образовавшегося прекурсора из аморфного состояния в кристаллическое.

Кристаллизация муллита из активированной в течение 10 мин при термической обработке при 1150 °С совершается за 30–40 мин (рис. 26). При дальнейшем увеличении времени термической обработки сохраняется равновесное состояние, т. е. выход муллита остается на том же уровне.

На основе данных по влиянию температуры отжига на выход муллита рассчитана энергия активации, получено значение энергии активации, равное 56,3 кДж/моль, которое близко по значению к энтальпии кристаллизации аморфных оксидов [102].

В результате проведенного исследования показано, что для получения муллитовой и муллитокорундовой керамики на основе каолина путем предварительной механической активации и последующей термической обработки при 1200 °С смесей могут быть использованы самые различные отходы производства алюминия. Например, отходы глиноземного производства (гидроксид алюминия, продукты его термораз-

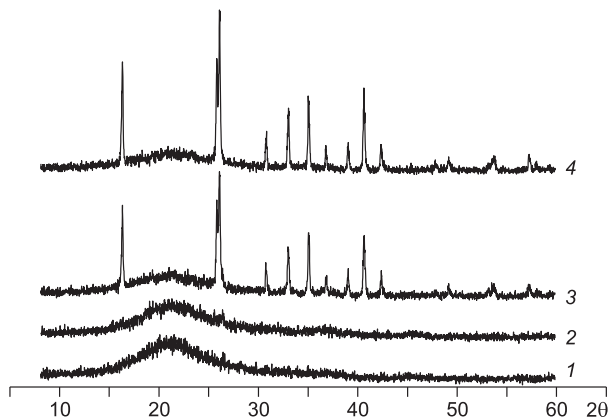


Рис. 26. Дифрактограммы смесей каолина с гиббситом (механическая активация – 10 мин, отжиг при разных температурах в течение 4 ч).

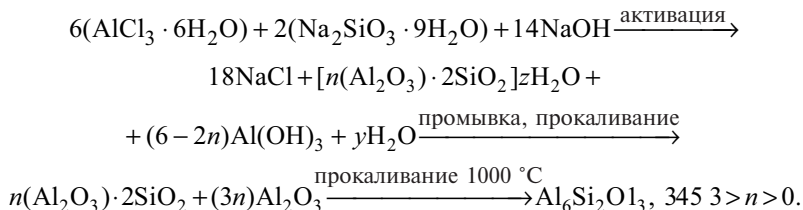
1 – 1000, 2 – 1050, 3 – 1150, 4 – 1250 °С.

ложения и т. д.), а также абразивного и других производств. Следует отметить, что при использовании корунда наряду с муллитом обнаруживается некоторое количество непрореагировавшего корунда. При использовании же других алюминий-содержащих соединений единственным продуктом является муллит.

В указанных выше работах не рассматривался вопрос о получении муллита в нанодисперсном состоянии. В этом направлении реализованы новые подходы, которые появились в последние годы. В частности, в последнее время для получения наноразмерных частиц оксидов и оксидных материалов используются обменные реакции, протекающие в условиях механической активации [103–105]. Процесс синтеза включает взаимодействие хлоридов, нитратов металлов с оксидами или гидроксидами щелочных или щелочноземельных металлов. Хлориды или нитраты металлов являются матрицами, которые предохраняют от агрегации наноразмерные частицы целевых продуктов реакции. Последние отделяются от матриц путем растворения их в воде, этаноле и других растворителях. Данное направление исследований является перспективным для получения материалов в нанодисперсном состоянии.

В работе [106] нанодисперсный муллит получен путем обменной реакции хлорида натрия с силикатом натрия в присутствии гидроксида натрия. Механическая активация смеси хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (с соотношением $\text{Al}/\text{Si} = 6/2$) и гидроксида натрия NaOH сопровождается образованием рентгеноаморфного продукта и хорошо окристаллизованного NaCl . Хлорид натрия формируется с параметром решетки $0,563(6)$ нм, микродеформацией $\Delta\alpha/\alpha = 0,18\%$, размером кристаллитов 84 нм. Факт появления на рентгенограммах рефлексов хлорида натрия однозначно свидетельствует о прохождении обменной реакции между компонентами в ходе активации. Дальнейшей термической обработке подвергались рентгеноаморфные продукты реакции, отмытые от хлорида натрия. При температуре прокаливания 750°C на рентгенограммах этих образцов появляются первые признаки образования муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, который надежно регистрируется только при температуре 1000°C . По данным РФА размер кристаллитов составляет 28 нм. Повышение температуры прокаливания образцов до 1200°C сопровождается увеличением размеров кристаллитов до 43 нм, но не сказывается на параметрах решетки ($a = 0,760$, $b = 0,769$, $c = 0,289$).

Из ИК-спектров следует, что в температурном интервале $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ в активированной трехкомпонентной смеси происходит взаимодействие между нанодисперсными частицами оксида алюминия и алюмосиликата с образованием муллита (полосы 490 , 560 , 740 , 820 , 900 , 1120 см^{-1}). На основании полученных данных представлена следующая последовательность превращений при получении муллита этим способом:



Относительно низкая температура кристаллизации муллита при активации смесей хлорида алюминия с силикатом

натрия в присутствии гидроксида натрия позволяет получать дисперсные порошки. Удельная поверхность этих образцов, прокаленных при 1000 °С, равна 16 м²/г. При плотности муллита, равной 3,16 г/см³, размер глобул, состоящих из кристаллитов, составляет величину порядка 120 нм. Таким образом, твердофазная обменная реакция хлорида алюминия с силикатом натрия в присутствии гидроксида натрия, протекающая при механической активации, может быть предложена в качестве способа получения однофазного нанодисперсного муллита.

Керамика на основе муллита и диоксида циркония. Эффективным и экономичным способом получения высокопрочной керамики на основе муллита является реакционное твердофазное спекание корунда и циркона с образованием муллита и мелкодисперсных включений диоксида циркония по реакции $Al_2O_3 + ZrSiO_4 = Al_2O_3 \cdot SiO_2 + ZrO_2$ [107]. Такая керамика отличается химической устойчивостью к кислотам, щелочам и окислительным средам, обладает высокой стойкостью к износу и термоударам.

Реакционносвязанная керамика на основе муллита и диоксида циркония получена в работе [108]. Исходными материалами для такой керамики служат глинозем (марки Г-00, ГОСТ 6912-74) и цирконовый концентрат КЦ-1 (ГОСТ 4882-81). Предварительно их измельчали до порошка с удельной поверхностью 4,0–4,6 м²/г и смешивали в соотношении 55:45 по весу.

Указанную смесь подвергали механической активации в воздушной и водной среде в энергонапряженной вибрационной мельнице. Зависимость удельной поверхности смеси порошков глинозема и циркона от продолжительности активации смеси в рассматриваемых дисперсионных средах показана на рис. 27.

Результатом активации в воздушной среде является действие двух противоположных процессов: в первые 2–3 ч рост удельной поверхности за счет измельчения частиц, а затем снижение за счет образования вторичных агрегированных частиц. После 12 ч активации устанавливается стационарное состояние, при котором процессы разрушения и агрегации частиц сравниваются. При активации в водной среде идет

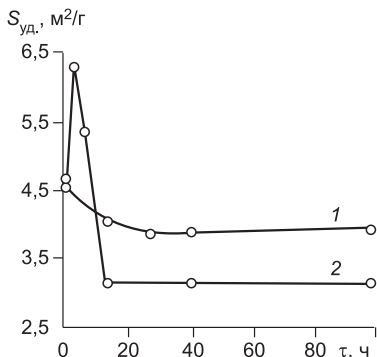


Рис. 27. Зависимость удельной поверхности смеси порошков Al_2O_3 и ZrSiO_4 от продолжительности активации в воде (1) и в воздушной среде (2).

процесс агрегации, удельная поверхность снижается и устанавливается стационарной.

Для формования изделия использовали высокое гидростатическое давление

500–1000 МПа, а затем проводилось спекание при температуре 1580 °С. Активация в воздушной среде позволила увеличить прочность керамики с 300 до 435 МПа. Наиболее заметный рост прочности наблюдался после 30-мин активации (рис. 28). После активации в воде этих показателей достигнуть не удалось.

Таким образом, полученный в работе [108] результат показывает эффективность использования активации смеси корунда и циркона перед формованием заготовок. Это позволяет повысить прочность реакционносвязанной керамики на основе муллита и ZrO_2 примерно в 1,5 раза при сохранении вязкости разрушения на уровне 4,5–5,5 Н/мм^{3/2}.

Керамика на основе муллита и карбида кремния. В работе [109] разработан способ получения муллитокарбидокремниевой керамики из каолина и оксида алюминия с использованием механической активации смесей и последующей термической обработки при температурах 1200–1400 °С. Причем, активация проводилась в центробежной проточной мельнице АГО-9.

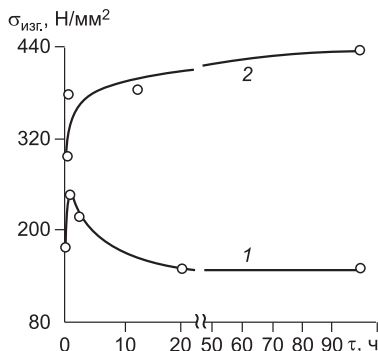


Рис. 28. Зависимость предела прочности на изгиб керамики от продолжительности виброактивации.

Усл. обозн. см. на рис. 27.

Таблица 10

Прочность муллитовой и муллитокарбидокремниевой керамики, отожженной при 1250 °С, на изгиб и на сжатие, МПа

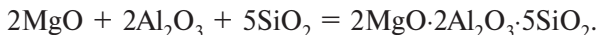
Керамика	Прочность на изгиб	Прочность на сжатие
Муллит	18,4	99
Муллит + 25 % отходов SiC	43,0	311
Муллит + 50 % отходов SiC	26,0	184

В смесь, состоящую из каолина, оксида алюминия (отходы абразивного производства), добавляли карбид кремния SiC (производства Волжского завода) в количестве 25 и 50 мас.%. Образцы после активации в проточной мельнице прессовали в пластинки размером 4,1 × 1,5 × 0,5 см, отжигали при температуре 1250 °С и анализировали методом РФА. Затем по стандартным методикам определяли прочность на изгиб и на сжатие. Результаты измерений приведены в табл. 10.

Как видно из таблицы, образцы керамики обладают достаточно высокими прочностными характеристиками, что позволяет рекомендовать данный способ получения огнеупорной керамики для промышленной реализации.

3.1.2. Кордиеритовая керамика

Керамика на основе кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) отличается исключительно низкими коэффициентами термического расширения, что обуславливает ее высокую термостойкость и возможность применять в самых различных областях техники. В качестве исходных компонентов для получения кордиерита используются самые разные реактивы – это оксиды, гидроксиды, соли, некоторые природные минералы и др. При высоких температурах образование кордиерита из оксидов происходит по реакции:



Влияние предварительной механической активации шихты, составленной из безводных оксидов, на процессы термического синтеза и спекания кордиерита исследовано В. Е. Морозковой с соавторами [110].

Были взяты оксиды магния, алюминия и кремния марки “ХЧ” и “ЧДА” с удельной поверхностью 10–13 м²/г. Активация проводилась в планетарной мельнице АГО-2. Диаметр

использованных шаров 8 мм, отношение загрузки смеси к весу шаров 1 : 40, частота вращения 12 об. · с⁻¹, что вызывает ускорение шаров, равное ~40 г.

Исходная шихта подвергалась механической активации в течение 1, 3, 5 и 10 мин, а затем обжигалась при температурах 700–1400 °С с изотермической выдержкой при каждой заданной температуре в течение 1 ч. Для спекания прессовались таблетки 20 × 3 мм с добавлением от 4 до 15 % водного раствора поливинилового спирта. Давление прессования 1300–1400 кг/см². Образование продуктов контролировалось методом рентгенофазового анализа. Плотность и пористость спеченных образцов определялась методом гидростатического взвешивания.

В табл. 11 представлены результаты по фазовому составу продуктов после 10 мин отжига исходной и активированной шихты. Видно, что в активированной шихте взаимодействие начинается при более низких температурах и протекает более полно. При этом последовательность фазовых превращений за исключением некоторых деталей остается неизменной, а именно, реакция идет с образованием в качестве промежу-

Таблица 11
Фазовый состав продуктов отжига неактивированной и активированной шихты [110]

Шихта	Температура отжига, °С					
	700	900	1100	1200	1300	1400
Неактивированная	MgO, α-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ аморфный	MgO α-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ аморфный	MgO, α-Al ₂ O ₃ , α-кварц, MgAl ₂ O ₄	MgO, α-Al ₂ O ₃ , α-кварц, α-кристобалит, MgAl ₂ O ₄ , Mg ₂ SiO ₄	MgO, α-Al ₂ O ₃ , α-кварц, α-кристобалит, MgAl ₂ O ₄ , α-кордиерит	MgO, α-Al ₂ O ₃ , α-кристобалит, MgAl ₂ O ₄ , α-кордиерит
Активированная	MgO, α-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ аморфный	MgO, α-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ аморфный	Al ₂ O ₃ , α-кристобалит, α-кварц, MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄ , α-кордиерит	MgAl ₂ O ₄ , α-кордиерит	α-кордиерит, MgAl ₂ O ₄

точного продукта шпинели $MgAl_2O_4$, которая в дальнейшем реагирует с SiO_2 :



Существенным результатом механической активации является то, что уже при 1200 °С на рентгенограммах исчезают рефлексы исходных оксидов, а при 1400 °С удается получить практически монофазный продукт с незначительной примесью шпинельной фазы. Для активированных смесей скорость процесса существенно выше и активность к спеканию возрастает.

Причиной повышения реакционной способности является не только увеличение удельной поверхности образцов и, соответственно, числа и площади контактирующих участков между частицами, но и накопление различного рода дефектов на поверхности и в объеме твердых тел [111]. Механическая энергия, прилагаемая к реагирующим частицам, усваивается ими как в виде упругой энергии, так и в виде энергии образующихся дефектов. С термодинамической точки зрения сосредоточение ее в дефектах предпочтительнее, чем равномерное распределение ее по всем межатомным связям.

Одним из компонентов рассматриваемой смеси является кварц, исследованию механической активации которого посвящено большое число работ. Он выступает как модельный объект для изучения механохимических явлений.

При механической активации кварца на воздухе его удельная поверхность сначала увеличивается, а затем, достигнув максимального значения, незначительно уменьшается [112]. Это означает, что после достижения частицами достаточно малых размеров отсутствуют условия для образования трещин, начинается пластическое течение материала, процесс диспергирования прекращается.

В ходе активации поверхность частиц кварца аморфизуется. Считается, что аморфизация вызывается пластической деформацией кристаллов в ходе активации. За счет образования аморфного слоя понижается плотность вещества, увеличивается его реакционная способность. Более высокая растворимость тонко измельченного кварца по сравнению с исходным образцом (увеличение примерно в 100 раз) обусловлена наличием на поверхности частиц тонкого аморфного

слоя, удаление которого путем его растворения в плавиковой кислоте приводит к резкому уменьшению растворимости до нормальной величины, свойственной кристаллическому кварцу. Растворимость аморфизованного слоя снижается также после тепловой обработки порошков. Происходит кристаллизация аморфной фазы, снимаются упругие напряжения кристаллической решетки, уменьшается ее дефектность.

Изменяется и последовательность полиморфных превращений в кварце после механической активации [113]. Активированный образец при термообработке переходит сразу в кристобалит без образования на промежуточной стадии тридимита, что характерно для неактивированного кварца. При этом температура кристаллизации кристобалита уменьшается почти на 300 °С.

И. Штайнике [113] такое поведение кварца объяснила разрывом связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ на стадии механической активации. Переход кварца в тридимит не требует указанного разрыва связей, поскольку обусловлен незначительными смещениями атомов от исходного положения в кварце вследствие изменений во второй координационной сфере кремния. При переходе тридимита в кристобалит происходит реконструкция структуры с разрывом связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Поэтому чем больше степень нарушения структуры кварца при активации, тем выше скорость превращения его в кристобалит.

В принципе, проявление в связях $\text{Si}-\text{O}$ наряду с ионной и ковалентной составляющей делает вероятным разрыв связей в ходе разрушения частиц кварца, как по гомолитическому, так и по гетеролитическому механизмам. Однако, как показано в [113], основным каналом образования химически активных состояний на поверхности кварца является гомолитический разрыв связи. В результате на поверхности кварца в вакууме может стабилизироваться до 10^{17} м^{-2} свободных радикалов $\equiv\text{Si}\cdot$ и $\equiv\text{SiO}\cdot$, строение и реакционная способность которых всесторонне изучена с использованием различных физико-химических методов [114–116].

В меньшем количестве на поверхности активированного кварца могут стабилизироваться непарамагнитные дефекты, так называемые силиленовые центры – двухкоординированные атомы кремния $=\text{Si}\cdot\cdot$. Активными в химическом отношении являются также образующиеся в результате ме-

ханических воздействий деформированные связи Si—O—Si, сходные по своим химическим свойствам с радикальными парами $\equiv\text{Si}\cdot$ $\cdot\text{OSi}\equiv$. Количество таких связей может существенно превышать количество парамагнитных центров и достигать величин $1,5\cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$.

Возникновение в процессе механической активации в значительных количествах указанных центров обуславливает высокую реакционную способность поверхности кварца по отношению к газам, парам и другим твердым веществам. Так, взаимодействие свободных радикалов $\equiv\text{Si}\cdot$ и $\equiv\text{SiO}\cdot$ с кислородом приводит к образованию поверхностной перекиси со структурой $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}$. При реакции водорода с деформированными связями Si—O—Si образуются группировки $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и SiH. Напряженные связи также легко гидролизуются и карбонизируются [114].

В результате механической активации структура кварца не аморфизуется полностью, при продолжительных экспозициях и значительном развитии удельной поверхности сохраняются определенные области кристаллического строения [116]. Размер таких областей, которые содержат лишь частичные нарушения шестичленных колец, характерных для α -кварца, составляет до 0,65 мкм, а на больших расстояниях между элементами структуры отсутствует какая-либо упорядоченность.

Поверхностные активные состояния возникают не только для твердых тел с ковалентной связью, но и для твердых тел, в которых основной является ионная связь. В частности, другой компонент рассматриваемой смеси — оксид магния. Диспергирование оксида магния, имеющего температуру плавления 2600 °С, сопровождается образованием химически активных центров, количество которых составляет до $1\cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ в реакции с водородом и $(3-5)\cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ в реакции с монооксидом углерода [115].

Исследования показали, что в MgO образуются *F*-центры, являющиеся анионными вакансиями, захватившими по одному электрону. Интенсивность сигнала ЭПР от *F*-центров прямо пропорциональна величине эффективной поверхности [116]. Эти результаты в совокупности с тем фактом, что *F*-центры легко уничтожались травлением порошков MgO в слабых растворах кислот и далее промыванием в воде, сви-

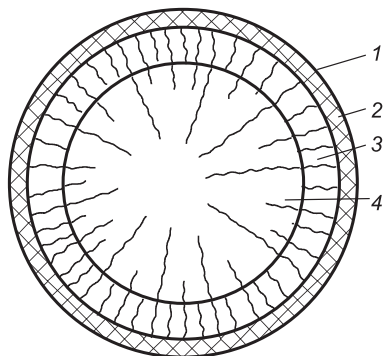


Рис. 29. Модель дефектной структуры частицы, формирующейся в процессе механической активации [117].

1 – поверхностный слой, содержащий хемосорбированные газы; 2 – приповерхностный разупорядоченный слой; 3 – деформированный слой, содержащий микротрещины; 4 – слабо искаженное ядро.

детельствовали об их локализации в поверхностных слоях частиц. На основании спектров ЭПР примесного иона Mn^{2+} в кристаллах MgO сделан вывод, что дефектную структуру частиц порошка можно представить идеализированной моделью (рис. 29). Она состоит из очень тонкого поверхностного слоя, содержащего 80 % F -центров, сильно разупорядоченного пластически деформированного приповерхностного слоя, в котором сосредоточены мелкие трещины, и слабо искаженного, практически не затронутого деформацией ядра частицы.

Объяснение появлению химически активной разупорядоченной поверхности в оксиде магния дано в [118]. Показано, что под влиянием деформации число соседей у каждого иона изменяется в меньшую сторону, а межатомные расстояния становятся больше, чем в регулярной решетке. В таких разупорядоченных областях ослаблено электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость ионов. Потеря устойчивости приводит к потере электрона, т. е. к превращению O^{2-} в химически активный ион-радикал O^- .

В исходном кристалле MgO ширина запрещенной зоны близка к 8 эВ. Для разупорядоченного кристалла край полосы поглощения на спектре диффузионного отражения смещается на 3–4 эВ, т. е. энергия ионизации снижается до 4 эВ; происходит электронный переход от аниона к катиону и возникает активное возбужденное состояние Mg^+O^- , метастабильное при комнатной температуре. В том случае, когда под влиянием механической активации происходит образование кислородной вакансии, электрон переходит на вакансию и образуется F -центр. Указанные эффекты обнаруживаются

и при разупорядочении под влиянием механической активации в других оксидах, в частности, в оксиде кальция [119].

Третьим компонентом смеси в шихте для синтеза кордиерита является оксид алюминия. Существуют принципиально отличающиеся по составу порошки глинозема: технический и корундовый. Технический глинозем представляет собой смесь высокотемпературной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и низкотемпературных форм: $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-}$, $\theta\text{-}$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание α -фазы может изменяться от 24 до 60 %. Корундовый глинозем представляет собой практически чистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При механической активации технического глинозема происходят измельчение и агрегирование частиц, а также заметны деформационные искажения в структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [117, 120–122]. Глубоких изменений структуры не наблюдается по той причине, что технический глинозем можно рассматривать как смесь двух материалов различной твердости. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ она равна 9 (по Моосу), а для низкотемпературных форм — значительно меньше, и они препятствуют активации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Термическая обработка на воздухе в диапазоне 1100–1200 °С в течение 4 ч механически активированного глинозема сопровождается полным переходом в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Частицы α -глинозема оказываются плотными, округлой формы и образуют агломераты, состоящие из широкого набора припекшихся частиц. Диспергирование термически обработанных порошков приводит к разрушению агломератов и формированию дисперсного состава, близкого к монодисперсному (от 0,5 до 5 мкм).

При механической активации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в планетарной мельнице АГО-2 со стальными барабанами и шарами происходит измельчение и агломерирование частиц оксида α -алюминия. Кривые распределения частиц по размерам и изменение поверхности приведены на рис. 30. Одной из причин формирования агломератов в этом случае является намол значительных количеств железа вследствие высокой абразивности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, частицы которого обладают магнитными свойствами. При окислении железных частиц на воздухе до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в условиях активации возможно образование твердых растворов между оксидами железа и алюминия, поскольку они являются изоструктурными.

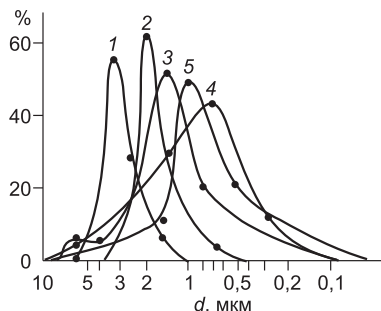


Рис. 30. Распределение частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по размерам в зависимости от времени механической активации [122].

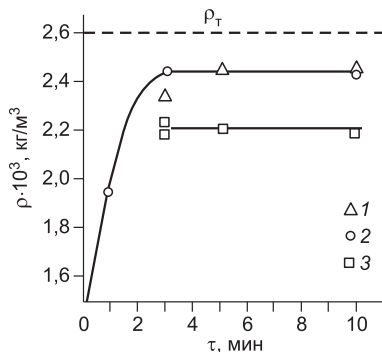
1 – исходный образец; 2 – 1 мин активации; 3 – 30 мин; 4 – 60 мин; 5 – 30 мин активации и дезагрегация в кислой среде.

Очевидно, что физико-химические процессы при активации смесей из безводных оксидов сопровождаются не только указанными выше изменениями в свойствах оксидов и их поверхности, но и взаимным влиянием и взаимодействием между ними. Так, взаимодействие между активными поверхностными состояниями может приводить к образованию новых связей, которые являются микрородышами новой фазы. При термической обработке происходит их разрастание с образованием конечного продукта в кристаллической форме. На рис. 31 представлены результаты опытов по спеканию активированных совместно и отдельно смесей безводных оксидов магния, алюминия и кремния, соответствующих составу кордиерита [110]. Если в смеси, активированной отдельно, образец после спекания достигает плотности не более 60 % от теоретической, то в активированной совместно уже после 4 мин активации плотность достигает значений 95 % от теоретического.

Безводные оксиды являются твердыми материалами, поэтому применение механической активации к смесям из них вызывает много трудностей (сильный износ оборудования, накопление загрязнений

Рис. 31. Плотность кордиерита после спекания при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [110].

1, 2 – механически активированная смесь оксидов; 3 – активированные по отдельности, а затем смешанные оксиды.



и т. д.). Гораздо меньше проблем вызывает использование для механохимического синтеза таких соединений, как гидратированные оксиды, твердые кислоты и основания, основные и кислые соли, их кристаллогидраты, т. е. соединения, которые содержат в своем составе кислородно-водородные группировки. Твердость таких соединений, как правило, в 3–4 раза ниже безводных, что позволяет снизить уровень механических нагрузок и использовать более мягкие условия активации. Метод получил название мягкого механохимического синтеза [90].

В принципе, реакции в смесях гидроксидов и гидратированных оксидов широко используются для получения различных продуктов, особенно из совместно соосажденных, путем высокотемпературной термической обработки. Реакции в таких смесях протекают, как правило, через стадии дегидратации с образованием простых оксидов и последующим их взаимодействием при высоких температурах, т. е. их взаимодействие протекает так же, как взаимодействие безводных оксидов.

В работе Е. А. Тарабана с соавторами [123] показано, что в некоторых смесях гидратированных оксидов реализуется более эффективный механизм, который заключается в сопряжении реакций дегидратации и синтеза. Но, к сожалению, круг таких смесей, в которых были бы близки температуры дегидратации, что является условием сопряжения реакций, достаточно узок. Механическая активация расширяет круг таких реакций, поскольку их дегидратация ускоряется и реакции могут протекать уже в ходе активации.

Для протекания реакций очень важно различие в кислотно-основных свойствах гидратированных оксидов. Если имеется хороший контакт между частицами активированных веществ, то реакция нейтрализации между твердым основанием и твердой кислотой может протекать с малой энергией активации. К настоящему времени реализовано немало практически важных реакций синтеза сложных оксидов из гидратированных оксидов. Перспективно применение метода и для синтеза кордиерита [124, 125].

Механическая активация смесей гидроксидов проводилась в планетарной мельнице АГО-2. Частота общего вращения 12 с^{-1} , частота планетарного вращения 26 с^{-1} . Подводи-

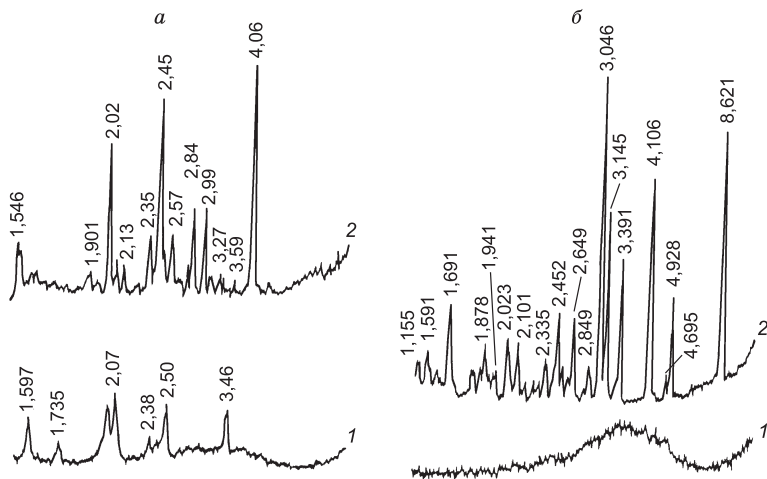
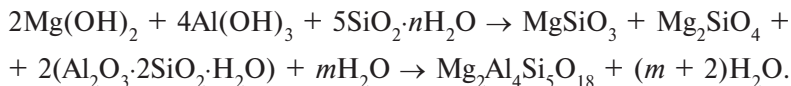


Рис. 32. Дифрактограммы смесей безводных оксидов (а) и смесей гидроксидов магния, алюминия и кремния (б) [124].

1 – после механической активации, 2 – после механической активации и обжига при 1260 °С в течение 2 ч.

мая мощность составляла примерно 20 Вт/г. Время обработки варьировалось. После активации пробы отжигались в течение 2 ч. Проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) и микроскопические исследования на электронном микроскопе JSMT-20.

Дифрактограммы смесей безводных оксидов и гидроксидов магния, алюминия и кремния после механической активации и последующего отжига представлены на рис. 32. В первом случае на дифрактограмме обнаруживаются рефлексы шпинели (2,45; 2,07; 2,02 Е). При использовании гидроксидов кроме отражений конечного продукта – кордиерита на дифрактограмме видны рефлексы силикатов магния – энстатита MgSiO_3 и форстерита Mg_2SiO_4 . Это означает, что реакция взаимодействия идет по пути, отличному от пути для смеси безводных оксидов. Сначала взаимодействуют гидроксиды магния и алюминия с гидратированным диоксидом кремния с образованием силикатов магния и алюминия, а затем идет взаимодействие между ними с образованием кордиерита:



Шпинель MgAl_2O_4 в данном случае не образуется, что позволяет существенно снизить время и энергозатраты на процесс синтеза кордиерита.

Еще большая эффективность проведения синтеза может быть достигнута проведением процесса в два приема: первый заключается в синтезе силикатов магния путем активации смеси гидроксидов магния с гидратированным оксидом кремния и прокаливанием при 1000 °С, второй – к прокаленному продукту добавляется гидроксид алюминия и гидратированный оксид кремния до стехиометрического соотношения, соответствующего кордиериту. Смесь активируется и отжигается при температуре 1260 °С. Эта процедура приводит к образованию кордиерита, не содержащему примесных фаз, с параметрами ячейки, полностью соответствующими стандартным значениям.

При механической активации гидроксидов магния, алюминия и кремния происходит изменение их состава, структуры и поверхностных свойств. Исследованию влияния механической активации на свойства указанных гидроксидов посвящено значительное количество работ.

Под влиянием механической активации $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,4-1,0$), как показано в работе [126], происходит удаление воды до содержания 0,3–0,4 моля на моль SiO_2 . Продукт является рентгеноаморфным и высокодисперсным. Нагревание его до 1100 °С сопровождается уменьшением удельной поверхности до 2–3 м²/г. Молекулы воды и OH^- -группы, находящиеся на поверхности, при нагревании удаляются, как за счет конденсации поверхностных OH^- -групп, так и за счет поверхностной диффузии протона групп $\text{Si}-\text{OH}$. При 1070 °С полоса поглощения 3680 см⁻¹, принадлежащая OH^- -группам, в объеме твердых частиц исчезает полностью, что свидетельствует о практически полном дегидроксилировании внутри частиц. Однако некоторая часть OH^- -групп все же остается на поверхности после прогревания при этой температуре [127].

Влияние механической активации на свойства гидроксида магния изучено в [128]. Показано, что удельная поверх-

ность оксида магния под влиянием активации уменьшается. Это означает, что достаточно мелкие исходные частицы за счет поверхностных сил объединяются во вторичные образования – агломераты, в которые не проникает адсорбируемый газ при определении поверхности газоадсорбционным методом. Однако несмотря на образование вторичных частиц размер первичных уменьшается почти в три раза (с 20 до 7 нм), а кристаллическая структура переходит в аморфную почти на 40 %. Механохимического разложения гидроксида магния не наблюдалось, он устойчив до 150 °С при последующей термической обработке.

Тригидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет, как известно, три разновидности: гидрагиллит (гиббсит), байерит и норт-стандит. Наиболее широко применяемый гидрагиллит является природным минералом, а также получается при разложении алюминатных растворов по методу Байера. Плотность гидрагиллита 2,30–2,43 г/см³; твердость 2,50–3,75 по Моосу.

Кристаллическая структура гидрагиллита слоистая, причем каждый гидрагиллитовый слой состоит из двух слоев, сложенных гидроксильными ионами параллельно плоскости (001), между которыми расположен слой ионов алюминия. Ионы алюминия находятся в центре октаэдров из OH^- -групп. Октаэдры сочленены между собой общими ребрами в кольца по шесть штук $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$ в каждом. Из совокупности колец с общими гидроксильными группами построены тройные слои в решетке гидрагиллита. Слои сочленены между собой так, что каждый ион OH^- одного слоя противостоит каждому гидроксидному иону следующего слоя. Между собой тройные слои удерживаются только гидроксильными связями. В кристаллической решетке гидрагиллита существуют каналы в кольцах, сложенных из октаэдров $\text{Al}_6(\text{OH})_6^{3-}$.

В ходе механической активации гидрагиллита происходят дробление кристаллов с уменьшением их размеров от 200–1000 нм и сдвиг гидроксильных пакетов, сопровождающийся перестройкой структуры гидрагиллита в структуру байерита, с последующим переходом образцов сначала в рентгеноаморфное состояние, а затем в бемит $\text{AlO}(\text{OH})$ [129–131].

Брутто-состав тригидроксида алюминия в ходе активации сохраняется близким к $\text{Al}(\text{OH})_3$, однако, по данным

ИК-спектроскопии, меняется состояние структурной воды. Часть OH^- -групп взаимодействует между собой с образованием молекулярной воды, которая, согласно данным ЯМР ^{27}Al , остается преимущественно в первой координационной сфере ионов $\text{Al}(\text{III})$. Если эту воду удалить путем нагревания при невысоких температурах ($\sim 300^\circ\text{C}$), то координация катионов $\text{Al}(\text{III})$ существенно меняется, вместо октаэдрической она становится тетраэдрической [132]. Эта перестройка структуры под влиянием механической активации и нагревания облегчает образование новых соединений в смесевых композициях.

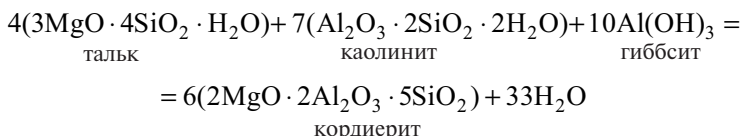
Кроме того, в ходе активации $\text{Al}(\text{OH})_3$ происходит накопление избыточной энергии. Основной вклад в накопление энергии вносят процессы сдвига в плоскостях гидроксильных пакетов (001) и расщепление кристаллов на пластины. Максимальное количество энергии (до 33 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$) накапливается в момент, когда толщина пластин становится наименьшей (~ 2 нм). Продукт получается рентгеноаморфным и высокоактивным. Он растворяется в несколько раз быстрее, чем неактивированный продукт.

При больших временах активации потеря гидроксидных ионов в виде молекулярной воды сопровождается изменением характера связей в активированном продукте с заменой оловых связей, характерных для структуры гидраргиллита, на оксосвязи $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, характерные для структуры оксигидроксидов алюминия (бемита). В результате активность продукта снижается, в частности, растворимость в кислотах и щелочах.

Выше указывалось, что усложнение процесса синтеза кордиерита из безводных оксидов связано с образованием низкорекреационной шпинели MgAl_2O_4 , взаимодействие которой с оксидом кремния протекает с высокой энергией активации (~ 300 кДж/моль) [133]. Чтобы избежать этой стадии, желательно брать в качестве исходного соединения какой-либо силикат магния, например тальк ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$).

В промышленности кордиерит получают обычно обжигом смесей из талька, каолинита и глинозема при температурах $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ в течение $20\text{--}60$ ч. Полученный таким способом кордиерит содержит значительные количества (до 20 %) примесных фаз – шпинель, муллит, клиноэнстатит и другие, ухудшающие эксплуатационные свойства керамики.

Поскольку в исходных минералах содержится структурная вода, то механическая активация данной смеси может рассматриваться с позиции метода мягкого механохимического синтеза. После механической активации указанной смеси и отжига в ней протекает реакция

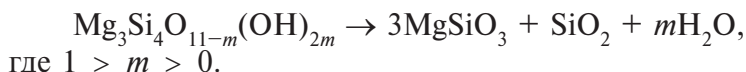


и при температуре 1260 °С обнаруживается практически чистый кордиерит, не содержащий примесных фаз (рис. 33).

Синтезированный кордиерит был измельчен в планетарной мельнице в течение 1 мин. Достигнутый средний размер частиц составил около 6 мкм, а удельная поверхность 2,6 м²/г. Эти же параметры после измельчения в воде составили 2,5 мкм и 4,6 м²/г.

Порошок кордиерита подвергался затем пластифицированию, экструзии и спеканию при 1400 °С. Текстура полученных образцов представляет собой пористую поликристаллическую матрицу, состоящую из кристаллитов, связанных в местах контактов (рис. 34). Плотность керамики составляет 2,3 г/см³, пористость 5–8 %. Прочность керамических кубиков на сжатие составила 130–240 МПа.

Причиной снижения температуры синтеза кордиерита после механической активации природных минералов является изменение их физико-химических свойств. Исследованию происходящих при активации минералов явлений посвящено значительное количество работ. Так, влияние механической активации на свойства талька изучено в работе [134]. Тальк имеет химический состав Mg₃Si₄O₁₀·(OH)₂ или 3MgO·4SiO₂·H₂O и моноклинную (2/m) структуру. Параметры элементарной ячейки: $a = 5,27$, $\beta = 100^\circ$, координационное число – 4, удельный вес – 2,7–2,8, твердость – 1. Под влиянием механической активации тальк легко аморфизуется. Образование энстатита при нагревании активированного талька до температур 400–500 °С происходит по реакции:



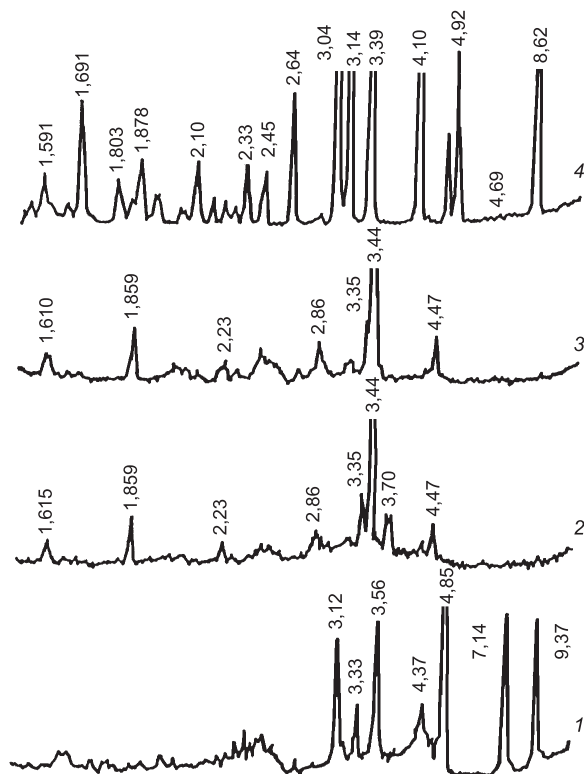


Рис. 33. Дифрактограмма смеси талька, каолинита и гидроталькита.

Механическая активация (1), механическая активация и обжиг при 900 (2), 1100 (3), и 1260 °C (4).

Процесс сопровождается одновременным разрывом связей Mg—O и OH—(O—Si).

При активации в воздушной среде каолинит переходит в рентгеноаморфное состояние. При аморфизации, по мнению ряда авторов [135, 136], происходит разрушение связей между тетраэдрическими и октаэдрическими слоями внутри пакета вплоть до распада на аморфные оксиды алюминия и кремния.

Другие исследователи [137] считают, что в аморфизованном каолините в пределах одного слоя сохраняется на-

чальная упорядоченность в расположении атомов кремния, а разупорядоченность структуры связана с разрывом связей Al–OH, Si–O–Al и образованием молекулярной воды. Эндотермический эффект дегидратации активированного каолинита смещается в сторону более низких температур, а интенсивный экзoeffект с максимумом 980 °С сохраняет свое положение. После прокаливания механически активированного каолинита при 1000 °С обнаружены только муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и рентгеноаморфный SiO_2 . Фаза со структурой шпинели, которая формируется при термообработке неактивированного каолинита, здесь не обнаружена, т. е. механическая активация приводит к образованию других фаз.

Согласно данным электронной микроскопии, исходный образец каолинита представляет собой тонкие (6–30 нм) пластины псевдогексагональной формы с поперечным размером 0,1–2 мкм. Каолинит после активации состоит из пластинок со скругленными кромками и поперечными размерами до 0,06 мкм, сдвинутых и развернутых относительно других пластинок. По данным ИК-спектроскопии, в первую очередь в ходе активации разрушаются связи Al–OH (полосы поглощения 910 и 938 см^{-1}) и связи Al–O–Si (полоса поглощения 540 см^{-1}).

Интересные данные для каолинита получены методом ЯМР [138, 139]. Неактивированный образец имеет химический сдвиг на ядре ^{27}Al $\sigma = -3$ м. д., соответствующий координации Al, равной 6. После активации появляются сигналы с химическими сдвигами $\sigma = 53, 29$ и -2 м. д., которые относятся к четырех-, пяти- и шестикоординированным состояниям ионов алюминия. Изменение химического сдвига ионов алюминия обусловлено процессом дегидроксилирования с образованием молекулярной воды, которая остается в объеме активированного каолинита связанной с атомами алюминия (Al–OH_2), дополняя окружение последних до октаэдров, а также водородносвязанной с поверхностью частиц.

Нагревание активированных образцов приводит к формированию пятикоординированного алюминия. При повышении температуры метакаолинит перестраивается в муллит и аморфный кремнезем.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что под влиянием механической активации образуются но-

Рис. 34. Микрофотография текстуры спеченного образца кордиерита.

Увел. $\times 1500$.



вые состояния каолинита, отсутствующие при его термической обработке.

Ускорение синтеза кордиерита в активируемой смеси каолинита, талька и гидраргиллита в ходе термической обработки связано с процессами, которые определяют образование новых мостиковых связей между ионами активируемых соединений и вызывают снижение энергии активации образования и роста зародышей новой фазы продукта в несколько раз.

В результате применения механической активации синтез кордиерита протекает при температуре $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, вместо 40–60 ч при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, реализуемых в обычных условиях синтеза, т. е. экономическая целесообразность использования механической активации очевидна [140].

Микрофотография текстуры спеченного образца представлена на рис. 34.

Данные параметры обеспечивают возможность получения изделий из кордиерита для разных областей техники. Характеристики синтезированного мягким механохимическим способом кордиерита следующие:

предел прочности при статическом изгибе, МПа	108
предел прочности при сжатии, МПа	230
средний температурный коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-6}$ град. $^{-1}$ ($20\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$)	2,8

T , $^{\circ}\text{C}$	удельное сопротивление ρ , Ом·м
20	$6,9 \cdot 10^{11}$
100	$3,8 \cdot 10^{12}$
200	$4,4 \cdot 10^{11}$
300	$1,4 \cdot 10^{10}$
400	$1,3 \cdot 10^8$

водопоглощение, %	3,46
стойкость к термоударам (900 → 20) °С	не менее 80 циклов

Тальк, каолин и глинозем не являются единственными природными минералами для получения кордиерита. Возможен синтез кордиерита и из других смесевых композиций минералов, например, содержащих магний и алюминий:

сапфирин	$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
хризотил-асбест	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
серпентин	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
сепиолит	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
сапонит	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
муллит	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
пирофиллит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
монтмориллонит	$\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Разработаны методы получения кордиерита из смесей указанных минералов путем корректировки состава до кордиерита — введение дополнительных количеств гидратированных оксидов алюминия или кремния и последующая высокотемпературная обработка [141].

Применение к смесям механической активации упрощает методы получения кордиерита, поскольку при активации указанных минералов реализуются не только процессы, описанные выше для талька и каолинита, но и целая гамма других эффектов.

При синтезе кордиерита из каолинита, талька и гидроксида алюминия удобно вводить при механической активации добавки, в частности оксиды переходных металлов, которые существенно влияют на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики. Известно, что прочность керамики повышается с увеличением заряда катиона добавленного оксида. В работе [142] было изучено влияние оксидов переходных металлов, вводимых в исходную смесь в качестве добавок, с различными зарядами катионов (от +4 до +6), а именно, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , содержание которых варьировалось от 10 до 20 мол.% (3–8 мас.%). Результаты представлены в табл. 12.

Таблица 12
Изменение прочности на сжатие и фазовый состав кордиеритовой керамики в зависимости от природы оксида, его содержания и температуры отжига

Оксид	Содержание, мол. %	1260 °С		1340 °С	
		Прочность на сжатие, МПа	Фазовый состав	Прочность на сжатие, МПа	Фазовый состав
TiO ₂	0	90	кордиерит	182	кордиерит
	10	124	кордиерит + TiO ₂	—	—
	20	317	кордиерит + TiO ₂	340	кордиерит + муллит + TiO ₂
	30	348	кордиерит + TiO ₂	—	—
ZrO ₂	0	90	кордиерит	182	кордиерит
	10	118	кордиерит + ZrO ₂	—	—
	20	238	кордиерит + ZrO ₂	264	—
	30	280	кордиерит + ZrO ₂ + муллит + циркон	—	кордиерит + ZrO ₂ + муллит + циркон
Nb ₂ O ₅	0	90	кордиерит	182	кордиерит
	10	94	кордиерит + Nb ₂ O ₅	—	—
	20	253	кордиерит + Nb ₂ O ₅ + муллит	310	кордиерит + Nb ₂ O ₅ + муллит
	30	293	кордиерит + Nb ₂ O ₅ + муллит	—	—
WO ₃	0	90	кордиерит	182	кордиерит
	10	103	кордиерит + WO ₃ + муллит	—	—
	20	294	кордиерит + WO ₃ + муллит	330	кордиерит + WO ₃ + муллит
	30	320	кордиерит + WO ₃ + муллит	—	—

Как видно из таблицы, увеличение температуры обжига от 1260 до 1340 °С вызывает увеличение прочности на 10–15 %. В присутствии добавок фазовый состав изменяется, появляется фаза муллита, причем чем выше заряд катиона, тем ее больше.

Заряд катиона влияет на прочность керамики, а именно, возрастает в ряду ZrO₂ < Nb₂O₅ < WO₃. Однако диоксид титана выпадает из этого ряда — он вызывает максимальное упрочнение среди указанного ряда оксидов. Одной из причин упрочнения керамики может быть появление муллитной фазы, катализируемой данными оксидами. И действительно,

введение муллита в кордиерит на стадии активации вызывает его упрочнение. Ниже показано влияние содержания муллита на прочность композита кордиерит–муллит (спекание 1340 °С):

Содержание муллита, мол.%	0	10	20	30	50
Прочность на сжатие, МПа	182	230	240	300	360

Данные свидетельствуют о возможности создания композиционной керамики на основе кордиерита и муллита с улучшенными техническими характеристиками.

3.1.3. Кордиерито-муллитовая керамика

Вопросам создания такой керамики посвящена работа [143]. По сравнению с другими материалами, например, с наиболее широко используемым оксидом алюминия, кордиерит имеет хорошие характеристики, но низкие механические свойства (табл. 13), поэтому был получен и исследован смешанный в широком интервале кордиерито-муллитовый композиционный материал.

Из исходных порошков корунда и муллита выделили фракции с размером частиц <38 мкм, которые смешивали в заданном соотношении и измельчали 2 ч в измельчителе производства фирмы McCrone, England. Порошки прогревались при 700 °С (1 ч) для удаления этанола, в среде которого проводилось измельчение исходных порошков. Путем

Таблица 13

Свойства корунда, муллита и кордиерита [144]

Свойство	Корунд	Муллит	Кордиерит (кордиеритовое стекло)
Коэффициент термического расширения (25–800 °С) $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,1	5,0	1,5 (3,7)
Диэлектрическая постоянная, 25 °С, 1 МГц	9,5	6,6	5,0 (6,3)
Прочность на изгиб, МПа	350	270	245 (100)
Коэффициент трещиностойкости, K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	4,0	2,6	2,3 (0,9)
Твердость по Виккерсу, ГПа	18	11	8,2 (6,6)
Модуль Юнга, ГПа	400	220	139 (96)
Модуль сдвига, ГПа	160	87	45 (40)
Коэффициент Пуассона	0,25	0,27	0,31 (0,26)

их прессования в присутствии стеариновой кислоты были получены цилиндры диаметром 6,4 мм и высотой 7–10 мм. Зеленые заготовки отжигались при 750 °С (1 ч) для удаления стеариновой кислоты. Затем композиты отжигали в интервале температур 800–1650 °С в различных атмосферах (воздух, вакуум, гелий, водород). Чистый муллит спекался в течение 20 ч при 1800 °С в среде аргона.

Были определены плотности, размер пор, диэлектрические свойства, коэффициенты термического расширения, модули Юнга и сдвига для образцов, состав которых изменялся от 20 до 80 об.% муллита. Установлено, что наиболее плотные образцы получаются при спекании в гелии и затем на воздухе. Отжиг на воздухе увеличивает конечную плотность с 93 до 98 % от теоретической. Наиболее плотные образцы получены при содержании 80 % муллита. Размер пор определяется количеством и размером зерен в виде иголок и зависит от времени предспекательной обработки при 1410 °С. Все основные физические свойства почти линейно изменяются в зависимости от содержания муллита в кордиерите. Эта зависимость может быть использована для подбора оптимальных по характеристикам составов.

3.2. Керамические и функциональные материалы на основе ильменита, рутила и метатитановой кислоты

3.2.1. Механохимическое получение металл-керамических композитов

Оксидная керамика, содержащая карбиды и нитриды становится все более важной как наиболее химически устойчивая и обеспечивающая необходимую твердость при использовании ее в качестве резцов. Производство таких композиционных материалов возможно различными способами, такими, например, как реакционное связывание, синтез путем инфльтрационного горения, термическими процессами и т. д. Реакционное связывание основано на термическом окислении металлической фазы, обычно алюминия. Температура, генерируемая высокоэкзотермичной реакцией, является таковой, что большинство неоксидных керамик, таких как TiN, TiC, SiC или Si₃N₄, также окисляется. Другие способы не обеспечивают получение композитных фаз, особенно

керметов (керамика–металл) интерес к которым усилился в последнее время. Их использование приводит к синергетическому эффекту, т. е. превышает свойства исходных компонентов. Много работ сделано в последнее время по получению наноструктурированных и наноразмерных композитов, в частности, железо–корунд, железо–карбид титана, железо–карбонитрид и нитрид алюминия путем обработки смесей в измельчительных аппаратах.

Так, в работах [144, 145] для получения указанных композитов использованы в качестве исходных ильменит и рутил, металлический алюминий. Механическая активация проводилась в лабораторной шаровой мельнице в среде азота с добавлением графита. Затем порошки подвергались горячему прессованию в течение 20 мин при 1350 °С и давлении 25 кбар. Измерены характеристики полученных композитов.

Были взяты смеси ильменита с 25 и 100 % избытком металлического алюминия (т. е. 2,5 и 4 моля алюминия соответственно) в расчете на следующие реакции ильменита и рутила:

1. $\text{FeTiO}_3 + 2\text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$,
2. $\text{FeTiO}_3 + 2\text{Al} + 0,5\text{N}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{TiN} + \text{Al}_2\text{O}_3$,
3. $\text{FeTiO}_3 + 2\text{Al} + 0,25\text{N}_2 + 0,5\text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{Al}_2\text{O}_3$,
4. $1,5\text{TiO}_2 + 2\text{Al} + 1,5\text{C} \rightarrow 1,5\text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$,
5. $1,5\text{TiO}_2 + 2\text{Al} + 0,75\text{N}_2 \rightarrow 1,5\text{TiN} + \text{Al}_2\text{O}_3$,
6. $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 1,5\text{N}_2 \rightarrow 3\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Методом рентгенофазового анализа показано, реакции с ильменитом протекают практически полностью во время активации, но для завершения реакции восстановления рутила требуется стадия горячего прессования. Изучение порошков в ходе отжига показало, что карбид и нитрид титана формируются в течение измельчения. Образование карбонитрида происходит в две стадии: сначала в ходе измельчения возникает богатая углеродом карбонитридная фаза, отжиг приводит к появлению богатой азотом фазы, и после горячего прессования образуется монофаза карбонитрида. Размер кристаллитов в Al_2O_3 и в титановых фазах (TiC , TiN , $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) после горячего прессования лежит в интервале 26–

Таблица 14

Микротвердость горячепрессованных продуктов реакций (1)–(6) и литературные данные твердости для чистых продуктов [145]

Реакция	Микротвердость, ГПа		Материал	Твердость, ГПа
	+25 % Al	+100 % Al		
1	22,7	25,0	TiC	29,3
2	22,9	23,7	TiN	19,6 (31,0)
3	25	20,5	Al ₂ O ₃	24,2
4	30,2	18,9	Al	0,3
5	27,6	21,8	Fe	1,0
6	30,4	27,0	TiC/Co	(24)

51 нм. Результаты измерения микротвердости горячепрессованных продуктов реакций (1)–(6), а также чистых продуктов приведены в табл. 14.

Как видно из таблицы, микротвердость полученных с применением механической активации композитов является достаточно высокой. Образцы с такой твердостью имеют перспективу использования в качестве режущих изделий.

3.2.2. Электропроводящая керамика на основе оксидов титана

Существует целая серия нестехиометрических оксидов титана с общей формулой Ti_nO_{2n-1} (где $n = 4-10$), которые имеют высокую электропроводность, сравнимую с электропроводностью графита. Поэтому они представляют большой практический интерес. Диаграмма состав–температура для системы Ti–O показана на рис. 35 [146].

Из диаграммы можно видеть, что область существования этих соединений является очень узкой (от 63,6 до 65,3 ат.% кислорода). Эти соединения носят название фаз Магнели – в честь ученого, который их открыл.

При комнатной температуре металлическое поведение характерно для трех оксидов: Ti_4O_7 , Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} . Известно использование их в качестве электродных материалов, обладающих хорошей химической стойкостью и высокой проводимостью, для электрохимических производств [147].

Существуют разные методы получения фаз Магнели. В работе [148] предложен способ получения электропроводящей керамики на основе оксидов титана, основанный на

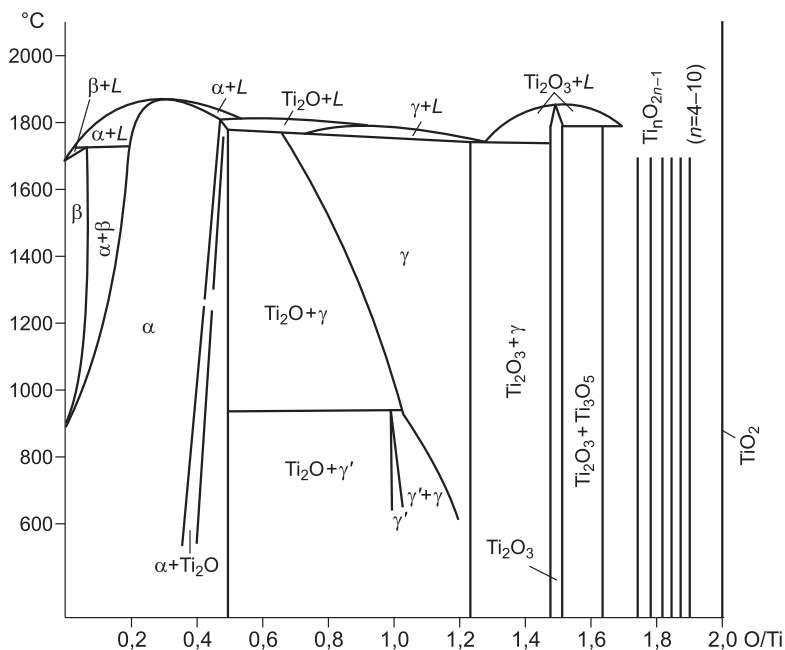


Рис. 35. Диаграмма состояния Ti–TiO₂ [146].

проведении реакции $\text{Ti} + \text{TiO}_2$ в ходе механической активацией смеси и последующей термической обработкой в среде водорода при 900–1000 °С.

На рис. 36 приведены данные рентгенофазового анализа, подтверждающие образование полученных соединений. Их электропроводность находится в пределах 160–630 См/см. Изучено анодное поведение оксидов Ti_3O_5 и Ti_4O_7 и представлены анодные вольт-амперные зависимости (рис. 37).

При введении в структуру фаз Магнели катионов переходных металлов со степенью окисления >4 активность электродов повышается, происходит уменьшение перенапряжения на электродах. Отмечаются положительные результаты при исследовании электродов на основе фаз Магнели, допированных элементами пятой группы – ванадием и ниобием. Эти электродные материалы, отвечающие составам $\text{Ti}_{3,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_7$, где $\text{M} = \text{Nb}$ или V были приготовлены из стехиометрической

Рис 36. Превращения в механически активированной смеси в зависимости от температуры обработки в среде водорода.

a – смесь после механической активации, *б* – отжиг 800 °С в течение 40 мин, *в* – 900 °С, 1 ч, *з* – 1000 °С, 1 ч, *д* – 1000 °С, 2 ч.

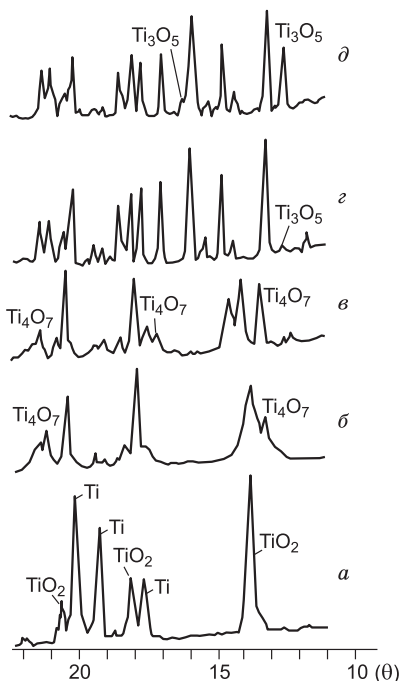
смеси TiO_2 и Nb_2O_5 или V_2O_5 соответственно. Однако процессы получения таких материалов довольно сложны и длительны. Процессу восстановления оксидов, который длится четыре часа, предшествует процесс спекания в течение суток на воздухе, а затем замена воздушной атмосферы в печи на водородную.

Получению допированных катионами ванадия и ниобия материалов на основе фаз Магнели с использованием твердофазного восстановления диоксида титана металлическим титаном и исследованию их электрохимических свойств посвящена работа [149].

Для изготовления керамических материалов, отвечающих составам Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} и $\text{Ti}_{3,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_7$, где $\text{M} = \text{Nb}$ или V , использовались выпускаемые промышленностью реактивы – TiO_2 (рутил) марки ОСЧ для стекловарения, металлический титан, а также Nb_2O_5 и V_2O_5 марки ХЧ.

Механическая активация проводилась на мельнице АГО-2 с частотой вращения 700 об./мин, что соответствует ускорению 40 g, время активации варьировалось в пределах от 1 до 15 мин. При этом использовались как титановые барабаны с шарами из карбонитрида титана, так и стальные барабаны со стальными шарами.

Из полученного порошка прессовались образцы в виде дисков диаметром 18 мм и толщиной 5 мм и образцы прямо-



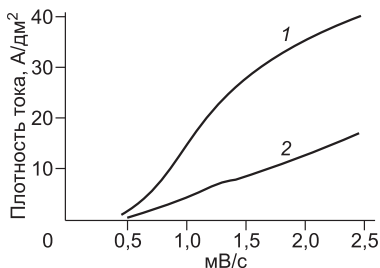


Рис. 37. Анодные вольт-амперные зависимости для электродов из Ti_3O_5 (1) и Ti_4O_7 (2) в растворе H_2SO_4 (100 г/л).

Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Каломельный электрод сравнения.

угольной формы размером $40 \times 15 \times 5$ мм. Усилие прессования составляло 200 кг/см^2 , в качестве связки использовался раствор глицерина в воде в соотношении 25 % глицерина и 75 % воды. Полученные образцы просушивались в течение 4 ч при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для восстановительной обработки готовились образцы, содержащие TiO_2 — 62,5 % и Ti — 37,5 мас.% (по 50 мол.%), TiO_2 — 92,1 и Ti — 7,9 мас.% в расчете на стехиометрический состав Ti_4O_7 , а также образцы состава $Ti_{3,95}M_{0,05}O_7$, где $M = Nb$ или V , из стехиометрической смеси TiO_2 , Ti , Nb_2O_5 , V_2O_5 соответственно.

Отжиг образцов проводился в среде аргона, а также в среде водорода в печах при условиях: время выдержки при нужной температуре составляло 4 ч, время нагрева и охлаждения образцов равнялось 1 ч. Температура обжига во всех случаях, кроме специально указанных, составляла $1060\text{--}1080 \text{ }^\circ\text{C}$.

При исследовании влияния d -элементов пятой группы на свойства полученных образцов сначала готовилась смесь TiO_2 и Ti в расчете на стехиометрию Ti_4O_7 , затем добавлялся оксид ванадия в количестве, необходимом для образования соединения состава $Ti_{3,95}V_{0,05}O_7$. Во втором случае на это соединение готовилась смесь только из TiO_2 и V_2O_5 . Чтобы исключить появление железа в активированном порошке механическая активация проводилась в титановых барабанах с шарами из карбонитрида титана. Отжиг образцов проводился как в водороде, так и в аргоне.

Образцы, полученные только из оксидов титана и ванадия, имеют высокую плотность — $3,74 \text{ г/см}^3$, однако структура фаз Магнели не сформирована и проводимость их составляет около 34 См/см .

Образцы, содержащие ниобий, готовились так же, как и образцы с ванадием. На дифрактограммах в исходном активированном порошке рентгеновских линий оксида ниобия не видно. Это говорит о том, что его количество невелико и он равномерно распределен в остальной матрице.

При отжиге в водороде формируется двухфазная структура их Ti_3O_5 и Ti_4O_7 с проводимостью 320 См/см и плотностью образцов 3,63 г/см³.

Фазы Ti_3O_5 и Ti_4O_7 , обладающие максимальной электропроводностью среди синтезированных оксидов титана, представляют наибольший интерес в качестве материалов для изготовления нерастворимых анодов, используемых в ряде электрохимических производств.

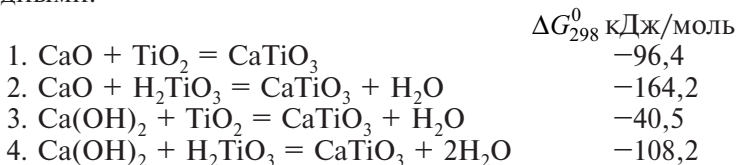
Таким образом, показано, что полученные с помощью механической активации нестехиометрические оксиды Ti_3O_5 и Ti_4O_7 обладают необходимым набором физико-химических свойств, позволяющим рассматривать их в качестве перспективного материала для производства электропроводящих нерастворимых в кислой среде анодов.

3.2.3. Синтез титанатов щелочноземельных металлов, алюминия, циркония

Титанаты щелочноземельных элементов являются важными керамическими материалами для микроволновой техники. Желательную для них плотность, близкую к теоретической, и однородность микроструктуры достаточно трудно достичь при синтезе и спекании обычных оксидов в качестве исходных материалов. Перспективным для целей их синтеза является мягкий механохимический синтез. Осуществляемые при этом реакции отличаются более высокими скоростями по сравнению с реакциями в смесях безводных соединений. По этой причине использование метатитановой кислоты H_2TiO_3 , образующейся в ходе гидрометаллургического передела циркон-ильменитовых россыпей (см. гл. 1), дает возможность проводить синтезы титанатов мягким механохимическим методом [90].

Вычисление энергии Гиббса для синтеза титаната кальция показывает, что с термодинамической точки зрения ре-

акции с участием метатитановой кислоты являются более выгодными:



Были проведены механохимические синтезы с использованием следующих смесей: 1 – $\text{CaO} + \text{TiO}_2$ (рутил), 2 – $\text{CaO} + \text{TiO}_2$ (анатаз), 3 – $\text{CaO} + \text{H}_2\text{TiO}_3$, 4 – $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{TiO}_3$. Молярное отношение компонентов было взято равным 1:1 [150].

На рис. 38 показаны результаты по определению содержания несвязанного оксида кальция в смесях в зависимости от времени активации, определенного с помощью этил-глицератного метода. Здесь с наибольшей скоростью реагируют смеси с метатитановой кислотой. В смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{TiO}_3$ продукт получается рентгеноаморфным и требуется термообработка для его кристаллизации (рис. 39), в то время как продукт в смеси $\text{CaO} + \text{H}_2\text{TiO}_3$ получается кристаллическим.

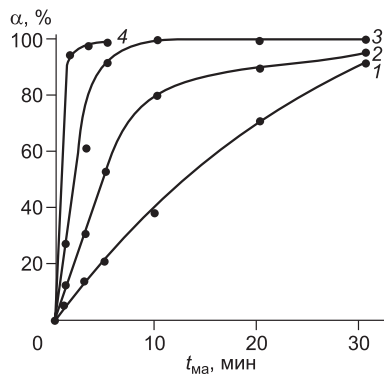


Рис. 38. Изменение степени взаимодействия в зависимости от времени активации в смесях 1–4.

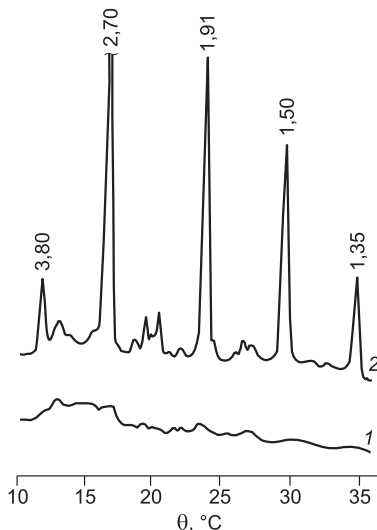
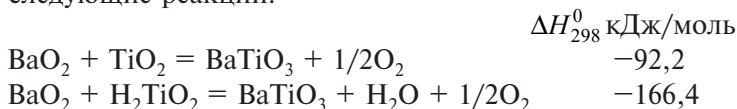


Рис. 39. Дифрактограммы продуктов механической активации и термической обработки смеси 4.

1 – 400 °C, 2 – 600 °C.

Среди двух модификаций диоксида титана наиболее реакционноспособной является анатазная модификация.

Синтезы титаната бария на основе метатитановой кислоты и диоксида бария описаны в работе [151]. Исследовались следующие реакции:



Смеси активировались в планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде. Отношение массы смеси к массе шаров было 1:20, а время активации 5 мин. На рис. 40 приведены рентгенограммы образцов, полученных активацией смесей BaO_2 с рутилом, анатазом и метатитановой кислотой. Синтез реализуется в том случае, если используются анатаз и метатитановая кислота. Продукт взаимодействия в последнем случае хорошо окристаллизован.

Керамика, основой которой служит титанат алюминия Al_2TiO_5 , широко используется в технике вследствие ее низкого коэффициента термического разложения и высокой температуры плавления. Синтез из простых оксидов этого соединения проходит при 1400°C в течение длительного времени. При нагревании в интервале температур $750\text{--}1200^\circ\text{C}$ оно медленно разлагается на исходные оксиды.

Детальное исследование мягкого механохимического синтеза описано в [152]. Титанат алюминия был получен отжигом активированных смесей гидроксида алюминия и метатитановой кислоты при температуре 1300°C (рис. 41). Получены данные, позволяющие предполагать образование на начальных стадиях аморфного

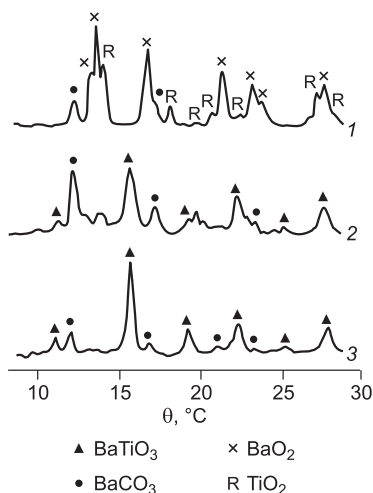


Рис. 40. Рентгенограммы активированных 5 мин смесей BaO_2 с рутилом (1), анатазом (2), метатитановой кислотой (3).

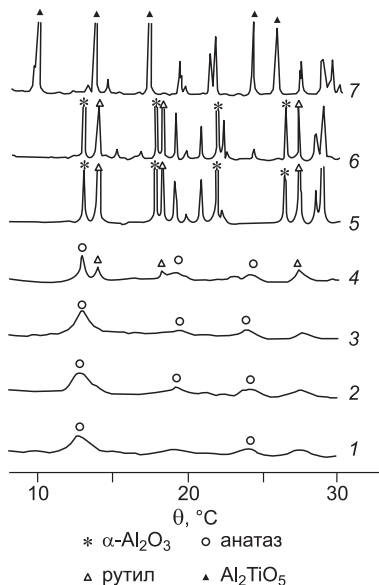


Рис. 41. Рентгенограммы смеси гидроксида алюминия и метатитановой кислоты после механической активации и прокаливания 25 °С (1), 150 (2), 450 (3), 700 (4), 900 (5), 1200 (6), 1340 °С (7).

гидратированного алюмотитанового соединения, которое устойчиво до температур 450–700 °С, а далее оно разлагается на оксиды алюминия и титана. При температуре выше 1300 °С из них синтезируется титанат алюминия с размером частиц <10 мкм.

В СВЧ-технике находят применение титанаты циркония. В системе $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ при температуре 1000 °С существует соединение ZrTiO_4 . Если соотношение исходных реагентов незначительно отклоняется от указанного состава получается соединение $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$, которое образует твердый раствор с ZrTiO_4 . Известные методы синтеза указанных соединений включают термическую обработку смеси оксидов при температуре 1500 °С на воздухе в течение 4 ч.

В работе [153] для синтеза указанных соединений в качестве исходных компонентов были использованы гидра-

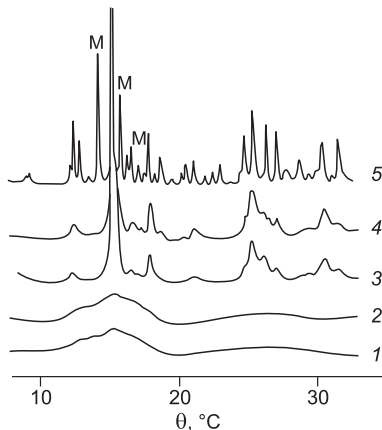


Рис. 42. Рентгенограммы смеси гидратированных оксидов циркония и титана после механической активации (1) и прокаливания при 400 °С (2), 600 (3), 800 (4), 1200 °С (5) (M – моноклиническая форма ZrO_2).

тированные оксиды $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и $TiO_2 \cdot H_2O$. После совместной активации в мельнице АГО-2 в течение 15 мин смеси нагревались при $1260\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Показано, что в ходе механической активации образуется рентгеноаморфное гидратированное соединение, прокаливание которого уже при $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию нанодисперсного титаната циркония с размером частиц 90 нм (рис. 42). Максимальное содержание $ZrTiO_4$ наблюдается при температурах $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры происходит диспропорционирование этого соединения с образованием свободного диоксида циркония (в моноклинной форме) и дефицитного по цирконию титаната $Zr_5Ti_7O_{24}$.

3.2.4. Цветные титансодержащие пигменты

Известны способы получения титановых пигментов из ильменитового концентрата. Они предусматривают предварительное получение белого пигмента путем обработки ильменитового концентрата серной кислотой, гидролиза раствора сульфата титана, отмывку продукта гидролиза и получение цветного пигмента при введении соответствующих добавок и прокаливании при температуре $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. Недостатком этих методов является многостадийность и сложность технологического цикла, большое количество побочных продуктов, сточных вод и отходящих газов, загрязняющих окружающую среду.

В патенте [154] предложен механохимический способ, устраняющий эти недостатки: ильменитовый концентрат или его смесь с добавками в отношении (2–5):1 подвергают механической активации в течение 5–15 мин и отжигают при $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2–5 ч. По данным РФА интенсивность рефлексов ильменитового концентрата после механической активации снижается в 5–6 раз по сравнению с исходным измельченным в ступке образцом. После прокаливания при указанных температурах активированный ильменит разлагается на оксиды титана и железа и приобретает цвет яркой охры.

Совместная механическая активация ильменита с добавками и прокаливание позволяют получить широкую гамму желтых, охристых и коричневых пигментов. Полученные

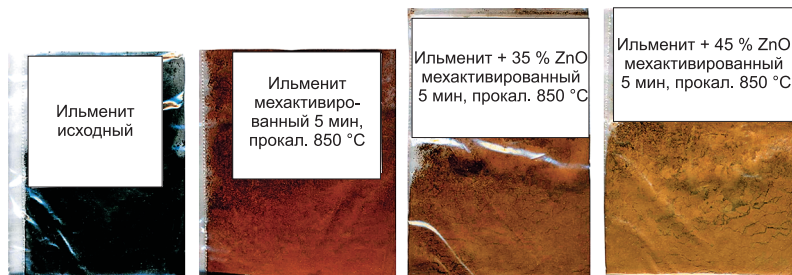


Рис. 43. Образцы пигментов, приготовленных механохимическим способом.

данным способом пигменты имеют желто-коричневую гамму (рис. 43) и могут использоваться в строительной, керамической и лакокрасочной промышленности и других областях.

3.3. Керамические цирконийсодержащие материалы

3.3.1. Синтез циркониево-иттриевой керамики

Актуальной проблемой современного материаловедения является получение порошков в нанодисперсном состоянии. Такие порошки имеют большой потенциал для применений, включая формирование суперпластичной высокопрочной керамики, твердых электролитов, оптоэлектронных материалов и т. д. Активно разрабатываются методы синтеза такие, как конденсация из газовой фазы, соосаждение, спрай-пиролиз, лазерная абляция и др. Механохимические методы также могут быть использованы для синтеза ультратонких порошков, в частности, путем механической обработки смесей, в которых протекают обменные реакции, и в ходе их активации, либо при последующей термической обработке формируются наноразмерные частицы целевого продукта. Эти методы применены для получения нанодисперсного диоксида циркония, в том числе, стабилизированного оксидом иттрия [155–158].

Ультрадисперсные порошки диоксида циркония представляют собой, как правило, метастабильную тетрагональную фазу, которая переходит в стабильную моноклинную форму при температуре выше 600 °С. Считается, что факторами, стабилизирующими тетрагональную (и кубическую) модификации при относительно низких температурах, являются вы-

сокая дисперсность образцов, наличие в их структурах воды и некоторых двух-, трехвалентных металлов (например, Ca, Y).

В работе [156] изучены процессы формирования промежуточных и конечных фаз, изменений в размерах и структуре частиц диоксида циркония в ходе механохимического синтеза. Исследовались реакции, в которых после удаления воды формировались диоксид циркония в тетрагональной и моноклинной модификации или твердые растворы на их основе :

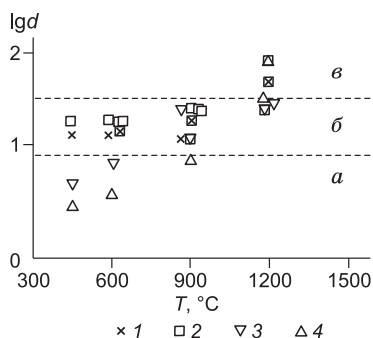
1. Разложение активированного $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O = ZrO_2(T) + ZrO_2(M) + 2HCl$,
2. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 2NaOH = 2 NaCl + ZrO_2(T) + ZrO_2(M)$,
3. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + ZrO_2(T) + ZrO_2(M)$,
4. $3[ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O] + Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O = 3ZrO_2 - Y_2O_3 +$
(твердый раствор) $+ 3CO_2 + 9H_2O + 6HNO_3$.

После механической активации и термической обработки в интервале температур 300–1200 °С соли отмывались водой и в смесях методом РФА определялось содержание модификаций диоксида циркония и размеры частиц (рис. 44).

Согласно данным РФА при температуре 450 °С существует только тетрагональная модификация. При более высокой температуре появляется моноклинная модификация, а затем обе модификации сосуществуют (600–900 °С), и лишь при температуре 1200 °С наблюдается только моноклинная модификация. В смесях с оксидом кальция и оксидом иттрия стабилизируется кубическая модификация за счет образования твердых растворов. С оксидом иттрия моноклинная модификация не образуется совсем, а с оксидом кальция она образуется частично (рис. 45). Таким образом, диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, может быть получен в нанодисперсном состо-

Рис. 44. Логарифм размера (d , нм) первичных частиц в зависимости от температуры.

a — область формирования тетрагональной модификации ZrO_2 , b — смеси тетрагональной модификации, $в$ — моноклинной модификации.



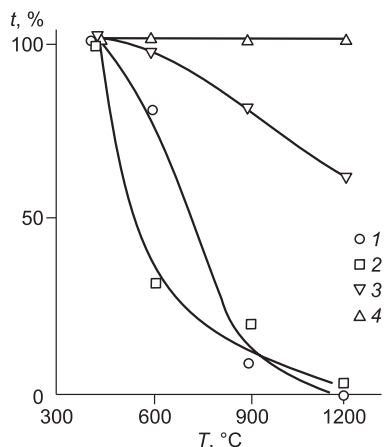


Рис. 45. Содержание тетрагональной модификации ZrO_2 .

Номера соответствуют номерам реакций.

янии в кубической модификации при температурах около $500^\circ C$.

Но наиболее удобный способ получения твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ [157] – проведение обменной реакции оксинитрата циркония с карбонатом иттрия. Смесь после активации является рентгено-

аморфной. Данные РФА приведены на рис. 46. Как видно из рисунка, совместная активация является необходимым условием для образования твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$. Раздельная активация с последующим смешением не приводит к образованию твердого раствора.

Увеличение температуры термической обработки приводит к увеличению размера первичных частиц. Рефлексы при температуре становятся узкими, что позволяет определить параметр решетки a твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$. Как можно видеть из рис. 47, увеличение содержания иттрия ведет практически к линейному росту постоянной его решетки.

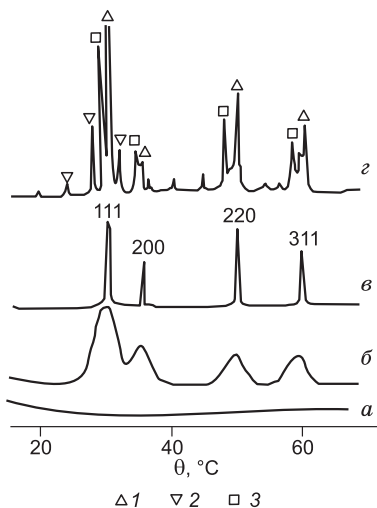
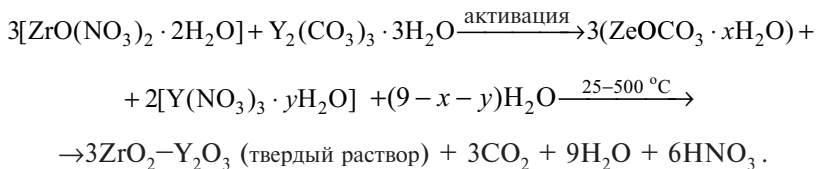


Рис. 46. Рентгенограммы смеси оксинитрата циркония и карбоната иттрия.

a – активированная смесь, b – та же смесь после $450^\circ C$, v – после 1200 , z – $1200^\circ C$, раздельно активированы и смешаны. 1 – $ZrO_2(T)$, 2 – $ZrO_2(M)$, 3 – Y_2O_3 .

Для данной смеси предложена следующая схема превращений в ходе активации и термообработки:



Предложенный способ является более простым и экономичным по сравнению с керамическим, когда смесь оксидов прокаливается при температуре 1400 °С в течение 60–80 ч.

3.3.2. Синтез цирконата-титаната свинца

Широкое исследование методов синтеза, спекания и изучение свойств пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ – ЦТС началось в 60-х гг. прошлого столетия. Но и до сих пор главной проблемой получения спеченных изделий является большая летучесть оксидов свинца, что делает такое производство очень вредным и создает большие сложности для сохранения стехиометрического состава получаемых изделий. Давление паров оксида свинца при температуре 885 °С составляет 10^{-2} Па, а при 1187 – 10^2 Па, т. е. при изменении температуры спекания на 300 °С давление паров изменяется на четыре порядка [159]. Изделия из ЦТС-керамики по обычной технологии окончательно обжигают при температуре 1210–1220 °С с выдержкой в течение 3–4 ч в специальных пакетах из никелевой ленты в засыпке из окиси свинца и двуокиси циркония, препятствующей термической диссоциации образующегося твердого раствора и сохранению его стехиометрического состава [160]. Из

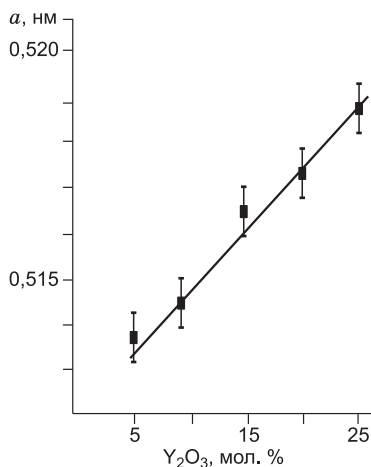


Рис. 47. Параметр решетки a кубического твердого раствора $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ в зависимости от содержания оксида иттрия.

образовавшегося твердого раствора ЦТС свинец и его оксиды летят уже значительно меньше, поэтому очень важным становится получение $Pb(Zr,Ti)O_3$ при как можно меньшей температуре или даже еще до начала спекания.

Скорость синтеза цирконат-титаната свинца сильно зависит от кристаллической структуры используемых для этого оксидов. Так, например, при использовании TiO_2 – рутила она в несколько раз ниже, чем при использовании анатаза [161]. На скорость синтеза и температуру образования кристаллической структуры ЦТС влияет также и химический состав оксидов свинца (PbO , PbO_2) и их структура (ромбический – желтый оксид свинца, тетрагональный – красный PbO) [162]. Синтез ЦТС можно проводить и с использованием гидратированных оксидов. Показана возможность такого синтеза и представлены результаты, подтверждающие получение ЦТС уже в ходе механохимического синтеза в шаровой центробежно-планетарной мельнице в воздушной среде [163]. При механической активации оксидов в течение двадцати часов также может быть получен цирконат-титаната свинца [164]. Однако все существующие методы синтеза имеют свои особенности и недостатки.

В работе [165] исследовано влияние природы химических реагентов на синтез ЦТС состава $Pb[Zr_{0,52}Ti_{0,48}]O_3$ с предварительной механохимической обработкой исходных смесей на высокоэнергетической шаровой планетарно-центробежной мельнице.

В качестве исходных компонентов использовались: оксиды титана – TiO_2 в виде рутила и анатаза, а также монооксид TiO в виде нанодисперсного порошка, полученного методом механохимического синтеза; оксид циркония – ZrO_2 моноклинной и тетрагональной модификации; смеси металлических Ti и Zr с их оксидами; оксиды свинца PbO и PbO_2 в виде орторомбической и тетрагональной модификаций. Как показало рентгенофазовое исследование исходных оксидов свинца, желтая, орторомбическая PbO (пространственная группа P_{bma}) содержит в своем составе небольшое количество PbO тетрагональной модификации ($P4_{/nmm}$), а тетрагональная PbO_2 ($P4_{2/nmm}$) небольшое количество орторомбической PbO_2 (P_{bcn}).

Механическая активация проводилась на мельнице АГО-2 с ускорением шаров 20, 40, 60 г. Соотношение веса порошка и веса шаров диаметром 8 мм составляло 1:20. Прессование образцов осуществлялось без пластификатора на гидравлическом прессе с усилием 1000 кг/см². Затем образцы обжигались (спекались) в силитовых печах при указанных ниже температурах. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Охлаждение – после выключения печи вместе с печью. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения.

Состав: PbO – орторомбический, ZrO_2 – моноклинный, TiO_2 – рутил. Этот состав был активирован в течение 10, 20, 30 и 60 мин. Из полученного порошка были спрессованы образцы в виде дисков диаметром 14 мм и толщиной 1,5 мм (навеска 1 г) и отожжены при 400, 600 °С в течение одного часа и при 1000 °С в течение двух часов.

Как видно из представленных рентгенограмм механически активированного порошка (рис. 48), после 10 мин активации искомое соединение $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}]\text{O}_3$ только начинает формироваться (см. рис. 48, б), после 20 мин активации (см. рис. 48, в) мы видим уже все рефлексы данного соединения, хотя они заметно уширены. После 30 мин (см. рис. 48, г) соединение $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}]\text{O}_3$ полностью аморфизовано, но обнаружено хорошо окристаллизованное соединение Pb_2O , соответствующее карточке № 2-790 ASTM, рефлексы которого полностью исчезают при активации данного состава в течение 60 мин (см. рис. 48, д), а также при прокалке образца при 400 °С в течение одного часа. Как показали дальнейшие исследования, соединение Pb_2O образуется при механической активации на разных режимах и при использовании исходных компонентов, как в виде PbO , так и в виде Pb_3O_4 . В образцах, проактивированных в течение 10 мин, наряду с образованием структуры ЦТС, желтый, орторомбический PbO переходит в заметном количестве в тетрагональный оксид свинца PbO . При прокаливании при 400 °С его количество становится преобладающим. На дифрактограммах рефлексы заметно смещены в сторону больших углов. Это говорит о том, что в данном случае образуется не чистый оксид, а твердый раствор на основе тетрагонального PbO .

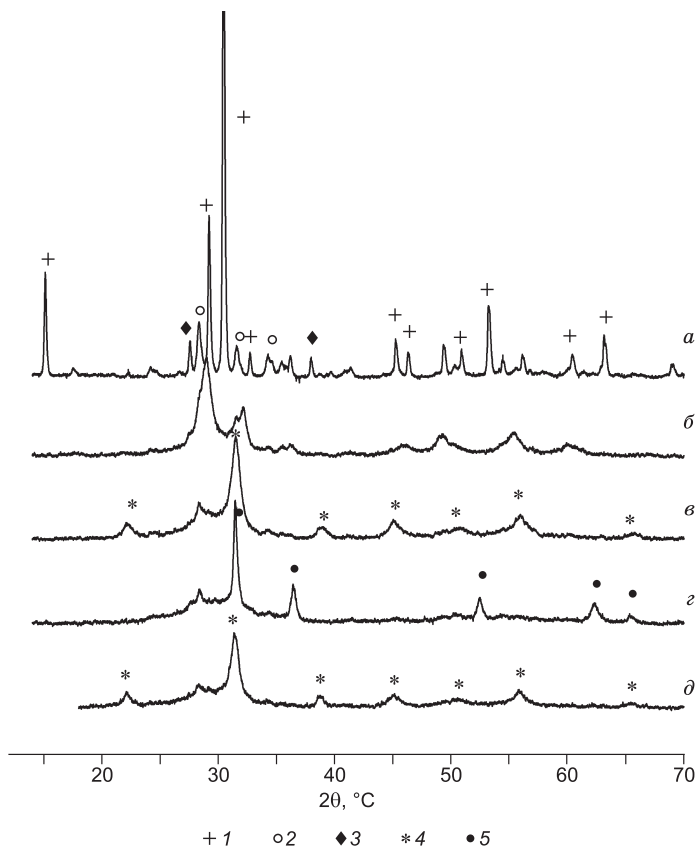


Рис. 48. Дифрактограммы образцов после механической активации.

a – исходный состав: 1 – желтый оксид свинца PbO , 2 – оксид циркония ZrO_2 – моноклинный, 3 – оксид титана TiO_2 – рутил; 4 – ЦТС $Pb[Zr_{0,52}Ti_{0,48}]O_3$; 5 – оксид свинца Pb_2O ; время механической активации: *б* – 10 мин, *в* – 20 мин, *г* – 30 мин, *д* – 60 мин.

После отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$ соотношение ЦТС–твердый раствор на основе тетрагонального оксида свинца становится примерно одинаковым. И только после отжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ структура ЦТС преобладает, а другие рефлексы лишь немного превышают уровень фона. Такая же тенденция сохраняет-

ся и при отжиге образцов, активированных в течение 20 мин (рис. 49, б), с той лишь разницей, что здесь преобладает фаза ЦТС. После прокалки образцов при 400 °С (см. рис. 49, в), структура их почти не изменяется по сравнению с активированными образцами. Довольно заметное уменьшение дефектности структуры наблюдается при отжиге образцов при 600 °С в течение одного часа (см. рис. 49, г). Здесь структура образцов уже полностью сформирована. Хорошо наблюдается тетрагональное расщепление рефлексов, хотя они имеют

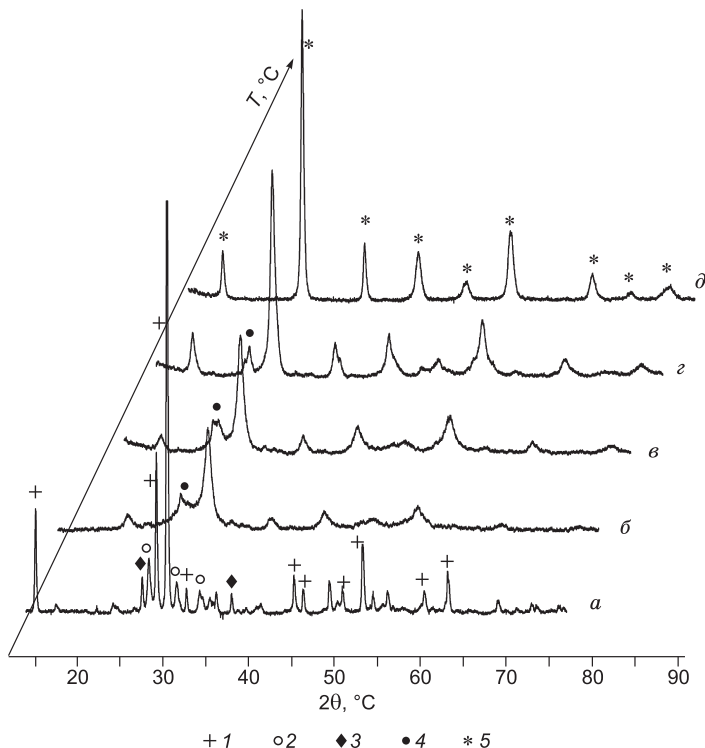


Рис. 49. Дифрактограммы образцов при различных температурах отжига.

a – исходный состав: 1 – желтый оксид свинца PbO , 2 – оксид циркония ZrO_2 – моноклинный, 3 – оксид титана TiO_2 – рутил; 4 – местоположение рефлеса (111) ZrO_2 , 5 – $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}]\text{O}_3$; б – механическая активация 20 мин; в – отжиг 400 °С; г – отжиг 600 °С; д – отжиг 1000 °С.

все же заметное уширение. Прокалка образцов при 1000 °С в течение двух часов приводит к образованию полностью сформированной структуры соединения $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}]\text{O}_3$ с довольно узкими рефлексамми, но во всех случаях еще заметен рефлекс (111) ZrO_2 . У образца, отожженного при 1000 °С был сошлифован слой 0,2 мм, а затем с этой поверхности снята дифрактограмма (см. рис. 49, д). На дифрактограмме рефлекса (111) ZrO_2 уже не видно (его величина соизмерима с уровнем фона). Следовательно, внутренняя часть образца полностью соответствует искомому соединению $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}]\text{O}_3$, а внешняя обогащена оксидом циркония.

В качестве исходных компонентов в следующей смеси были взяты: PbO_2 , ZrO_2 – моноклинный, TiO – нанодисперсный. После 30 и даже 10 мин активации образцы сильно аморфизованы. Образец активированный 10 мин приобретает искомую структуру только после отжига при 600 °С, и даже в этом случае в нем присутствует небольшое количество тетрагонального оксида свинца PbO . Образец, активированный 30 мин, приобретает кристаллическую структуру ЦТС уже после 400 °С, однако его рефлексы довольно уширены. После отжига при 1000 °С рефлексы обоих образцов становятся узкими, с заметным тетрагональным расщеплением. Так же как и в предыдущих экспериментах, на дифрактограммах нешлифованных образцов сохраняется небольшое количество окиси циркония – виден рефлекс (111). После отжига при 1200 °С образец состоит преимущественно из ZrO_2 , а все легкоплавкие фракции вытекают в засыпку.

В смеси PbO_2 , ZrO_2 – моноклинный, TiO_2 – рутил, Ti – металл, оксид титана и металлический титан взяты один к одному в молярном соотношении и предварительно проактивированы в течение одной минуты. После 10 и особенно после 20 мин механической активации получается полностью сформированная структура ЦТС, которая практически не меняется даже при прокалке при 600 °С.

При 1000 °С в обоих случаях получается хорошо откристаллизованный продукт. Из всех образцов, полученных в экспериментах, образец данного состава, активированный 20 мин, имеет самую наилучшую структуру уже после активации, минимальное количество окиси циркония на поверх-

ности нешлифованных образцов, а также в наибольшей мере сохраняет свою структуру после отжига при 1200 °С.

В смеси PbO_2 , ZrO_2 – моноклинный, Zr – металл, TiO_2 – рутил, Ti – металлический оксид титана и металлический титан так же, как оксид циркония и металлический цирконий, взяты один к одному в молярном соотношении и предварительно проактивированы в течение одной минуты. После 10 мин активации уже всех компонентов образование новых соединений еще не происходит, а после 20 мин образуется Pb_2O . На дифрактограмме видны рефлексы большой интенсивности этого соединения на фоне аморфизованных рефлексов других соединений. Так же как и в других опытах, после прокалки при 400 °С в течение часа рефлексы Pb_2O полностью исчезают, однако в этом случае образуется большое количество тетрагонального PbO , рефлексы которого довольно узкие и интенсивные. После отжига при 600 °С рефлексы PbO резко теряют свою интенсивность. Преобладает ЦТС, хотя его структура еще довольно дефектна. Она становится окончательно сформированной после отжига при 1000 и 1100 °С. Отжиг образцов при 600 и 1000 °С ведет к уменьшению рефлексов ZrO_2 и появлению орторомбической PbO_2 . При 1100 °С интенсивность рефлексов ZrO_2 начинает увеличиваться и даже на поверхности шлифованных образцов остается небольшое его количество, а при 1200 °С это уже практически чистый оксид циркония.

При механической активации смеси PbO_2 , ZrO_2 – моноклинный, TiO_2 – рутил при 60 г на начальных стадиях (20 мин) происходит полная аморфизация исходных соединений и начало образования ЦТС. Через 30 мин активации на дифрактограммах рефлексы ЦТС уже ни с чем другим спутать нельзя. Через 60 мин получен порошок светло-коричневого цвета. На дифрактограммах присутствует только $Pb[Zr_{0,52}Ti_{0,48}]O_3$ с довольно заметным рефлексом в области углов между 28 и 29 град. (2 θ), который относится к орторомбическому PbO_2 . При 1100 °С этот рефлекс исчезает и спектр соответствует чистому ЦТС.

Механическая активация смеси PbO_2 , Zr – металл, TiO_2 – рутил проводилась при работе мельницы на 60 г. Образцы отбирались из барабанов через 10, 20, 40 и 60 мин. По данным рентгенофазового анализа уже через 10 мин акти-

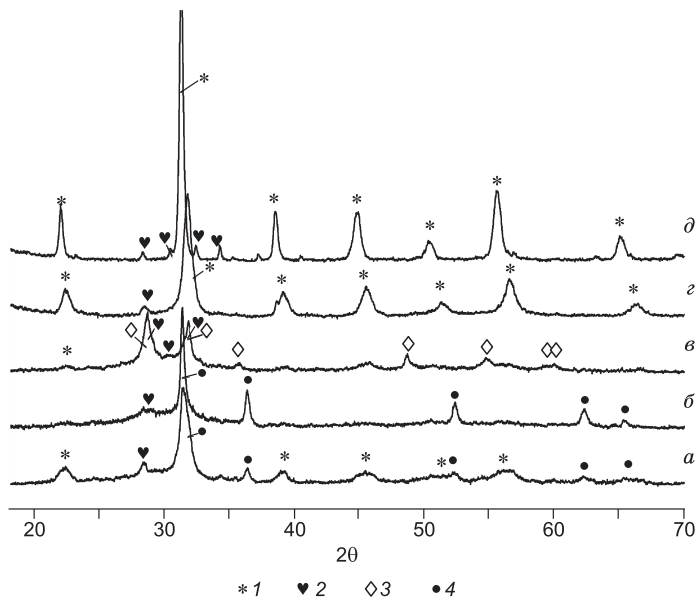


Рис. 50. Дифрактограммы образцов исходного состава PbO_2 – тетрагональная, Zr – металл, TiO_2 – рутил.

a – механическая активация 10 мин; *б* – механическая активация 60 мин; *в* – отжиг 400°C , 1 ч; *г* – отжиг 600°C , 1 ч; *д* – отжиг 1000°C , 4 ч. 1 – ЦТС; 2 – PbO_2 орторомбическая; 3 – PbO тетрагональная; 4 – Pb_2O .

вазии образуется ЦТС и Pb_2O (рис. 50, *a*). Интенсивность рефлексов Pb_2O с ростом времени активации увеличивается, а интенсивность рефлексов ЦТС, напротив, снижается. Через 60 мин активации на дифрактограммах видны только рефлексы Pb_2O , все остальные компоненты аморфизованы, а их рефлексы соизмеримы с уровнем фона (см. рис. 50, *б*). Из порошка, активированного 60 минут, были спрессованы образцы и отожжены при 400 , 600 , 1100°C в течение часа, и при 1000 и 1100°C – в течение четырех часов. При рентгенофазовом анализе исходной окиси свинца PbO_2 удалось установить, что это смесь оксидов, в которой кроме тетрагональной PbO_2 содержится также небольшое количество PbO_2 орторомбической модификации. Рефлекс с максимальной интенсивностью (111) имеет межплоскостное расстояние $0,312$ нм

(угол $2\theta = 28,6$ град.). Его интенсивность с ростом времени активации увеличивается. При отжиге образца, активированного в течение 60 мин при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 50, *в*), рефлексы орторомбического PbO_2 достигают максимальной величины, а также появляется в заметном количестве фаза PbO – тетрагональной модификации (пространственная группа P4/nmm). После отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 50, *з*) на дифрактограммах хорошо сформированный ЦТС, заметен рефлекс в области между 28 и 29 град. 2θ . После отжига образца при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 50, *д*) получается хорошо сформированный ЦТС, а также все основные рефлексы орторомбического PbO_2 с некоторым перераспределением их интенсивности, но это уже хорошо окристаллизованная структура. После шлифовки с поверхности образца слоя 0,4 мм интенсивность этих рефлексов становится заметно меньше, т. е. поверхность образца обогащена орторомбическим оксидом свинца в большей степени, чем внутренняя. В данном опыте получен образец с максимальной плотностью $5,47\text{ г/см}^3$.

В смеси $\text{PbO}_2, \text{ZrO}_2$ – моноклинный, Ti – металл после 20 мин механической активации при этих же условиях получается довольно хорошо сформированная структура ЦТС. Отжиг при 400 и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению дефектности структуры и росту интенсивности линий на дифрактограммах, с одновременным их смещением в сторону малых углов. Окончательно структура сформирована при отжиге $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение четырех часов, хотя здесь еще видны линии орторомбического PbO_2 , которые после отжига $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшаются и становятся соизмеримыми с уровнем фона. Плотность образца, как и в опыте с металлическим цирконием, максимальна и составляет $5,47\text{ г/см}^3$.

В смеси $\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{ZrO}_2$ – моноклинный, Ti – металл после 20 мин механической активации начинает образовываться структура ЦТС, одновременно с ней идет образование PbO тетрагональной модификации, количество которой является преобладающей. Такое же соотношение фаз сохраняется и при отжиге образцов при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. В образце, отожженном при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, около половины объема – это тетрагональная PbO . Хорошо сформированная структура ЦТС образуется при отжиге $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. Она идентична структуре, полученной при отжиге в течение часа при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

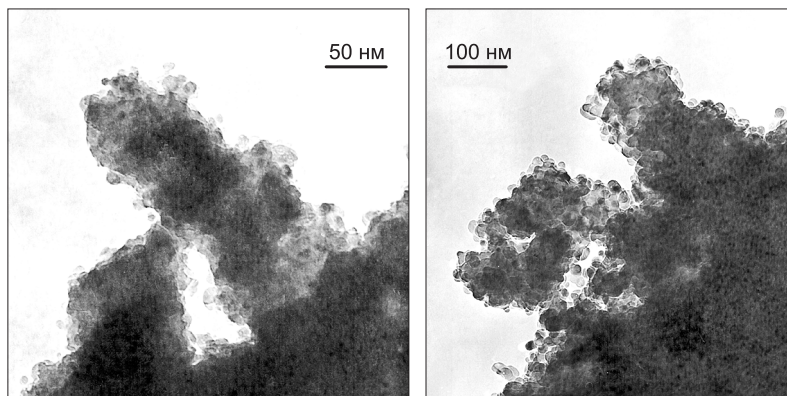


Рис. 51. Фотографии ЦТС образца, отожженного при 400 °С, выполненные на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 FXII фирмы (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Отжиг в течение 4 ч при 1100 °С приводит к окончательно сформированной структуре ЦТС, но здесь уже появляется небольшое количество орторомбической PbO_2 .

В смеси Pb_3O_4 , Zr – металл, TiO_2 – рутил механическая активация в течение 20 мин приводит к образованию Pb_2O . Происходит начало образования ЦТС и тетрагонального оксида свинца PbO . Отжиг при 400 °С приводит к полному исчезновению рефлексов Pb_2O и значительному увеличению количества тетрагонального PbO . Количество ЦТС также увеличивается. После отжига при 600 °С фаза ЦТС становится преобладающей, хотя еще довольно много тетрагонального PbO . Отжиг при 1000 °С 4 ч и 1100 °С приводит к окончательному формированию структуры ЦТС и здесь появляется небольшое количество орторомбического PbO_2 .

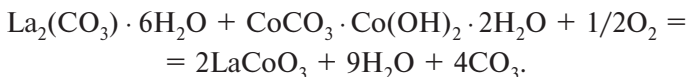
Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения цирконата-титаната свинца уже в процессе механической активации смесей, состоящих из разных исходных соединений. Однако структура продукта еще сильно аморфизована и дефектна. В некоторых системах в процессе механической активации образуется кубический оксид свинца Pb_2O , который затем при отжиге при 400 °С полностью исчезает. Исследовано изменение структуры и хи-

мического состава образцов в процессе отжига. Образование уже довольно хорошо сформированной структуры перовскита ЦТС происходит при температуре 600 °С. Окончательное формирование структуры ЦТС происходит при отжиге образцов в интервале температур от 1000 до 1100 °С, в зависимости от природы исходных компонентов.

Рентгеновским методом, а также с помощью электронной просвечивающей микроскопии (рис. 51) показано образование нанодисперсной структуры с размером зерен от 10 до 40 нм. Рассчитаны параметры решеток исследуемых образцов. Параметр a изменяется в пределах от 0,3977 до 0,4098 нм, а параметр c в пределах от 0,4017 до 0,4209 нм. Максимальная плотность полученных образцов составляет 5,47 г/см³.

3.4 Синтезы соединений на основе редкоземельных элементов

Кобальтит лантана — высокоактивный катализатор при окислении монооксида углерода, он также применяется в качестве малополяризуемого электрода в высокотемпературных топливных элементах с твердым электролитом на основе диоксида циркония. Для его получения применяется в основном трудоемкий термический синтез, заключающийся в длительной термической обработке при температурах выше 1000 °С с многократными промежуточными перетирами. Использование высоких температур приводит к спеканию порошков и затрудняет получение образцов с высокоразвитой поверхностью, что важно при использовании кобальтита лантана в качестве катализатора. В работе [166] предложен синтез из механически активированных смесей гидратированных карбоната лантана и кобальта с последующей термической обработкой при температурах 400–900 °С по реакции:



По данным РФА (рис. 52) синтез осуществляется полностью с образованием хорошо окристаллизованного кобальтита лантана при температуре 700 °С, а появление продукта фиксируется уже при 550 °С.

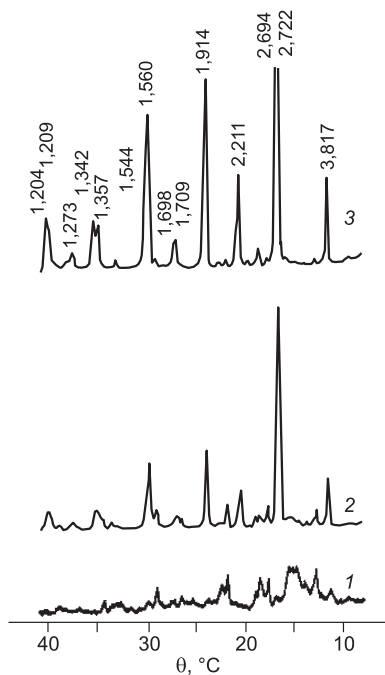


Рис. 52. Дифрактограммы продуктов после механической активации смеси и термической обработки.

1 – 500 °С, 2 – 550 °С, 3 – 700 °С.

Повышение температуры приводит к увеличению размеров кристаллитов и снижению удельной поверхности (рис. 53).

Максимальную удельную каталитическую активность проявили образцы, прокаленные при 600 °С. Причем она оказалась выше, чем у образцов, полученных термическим методом (рис. 54).

Таким образом, оптимальные условия синтеза LaCoO_3 – механическая активация смеси гидратированных

карбонатов кобальта и лантана в течение 5 мин в планетарной мельнице АГО-2 и последующий отжиг при температуре 700 °С, которые позволяют получить катализатор в состоянии высокой дисперсности и активности. Метод пригоден и для синтеза других сложных оксидов [167].

В последнее время все большее значение приобретает керамика на основе алюмината лантана LaAlO_3 , как носитель тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников, как материал для фильтров в микроволновой технике, а также в качестве эффективного катализатора. Алюминат лантана представляет собой белое кристаллическое соединение устойчивое до 2150 °С, кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0,5356$ нм, $\alpha = 60,1^\circ$ [168].

В настоящее время существуют четыре основных метода его синтеза: золь-гель процесс, гидротермальный синтез в автоклавах, прокаливание смеси оксидов или нитратов

и механохимический метод. В золь-гель процессе получают эквимольные смеси гидроксидов лантана и алюминия, которые затем подвергаются кальцинации при 1000–1200 °С [169, 170]. В качестве оснований при гидролизе используют аммиак, органические основания или же гидразин-гидрат. Процесс требует контроля рН-раствора и весьма длителен. Для гидротермального синтеза в качестве исходных также используют смеси гидроксидов, синтез ведут в автоклавах в атмосфере паров воды при температуре 350–400 °С и давлении 15–20 МПа в течение 42 ч в присутствии небольших количеств ионов Cr(VI) [171]. С помощью рентгенофазового анализа продуктов промежуточных стадий синтеза показано, что в этих условиях происходит образование кристаллического гидроксида лантана. Предполагается, что аморфизированная глиноземная компонента диффундирует в матрицу кристаллического $\text{La}(\text{OH})_3$. Образование LaAlO_3 сопровождается перестройкой гексагональной кислородной подрешетки гидроксида лантана в слабо искаженную кубическую у LaAlO_3 .

Для керамического синтеза путем прокаливания оксидов [169] проводится предварительное совместное измельчение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с оксидом лантана в течение 6 ч в шаровой мельнице, а затем прокаливание при 1370 °С 12 ч, повторное измельчение 6 ч до среднего размера 1 мкм и спекание в керамику. Термическое разложение нитратов применено в работе [170], при этом нитрат алюминия служил прекур-

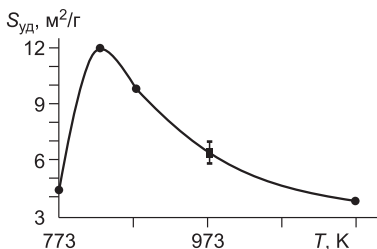


Рис. 53. Зависимость удельной поверхности от температуры обжига.

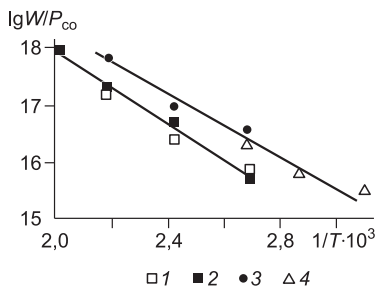
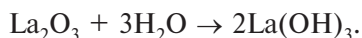
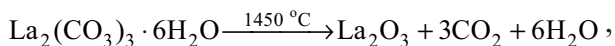


Рис. 54. Влияние условий приготовления образцов LaCoO_3 .

1 – термический синтез; механическая активация и термообработка при 550 °С (2), 600 °С (3), 700 °С (4).

сором для образования γ - Al_2O_3 . Указанные методы синтеза алюмината лантана имеют недостатки, которые заключаются в большом числе стадий, включающих осаждение, фильтрацию, в ряде случаев – образование больших объемов отходов растворов, а в случае твердофазного синтеза большие затраты электроэнергии на длительный высокотемпературный отжиг. Создание более простых и экономичных методов синтеза алюмината лантана является весьма актуальной задачей. Перспективен, в частности, механохимический метод. Впервые этот метод для синтез алюмината лантана использовали Чанг и Саито [171]. В качестве исходных компонентов они взяли смесь из оксида лантана и γ -формы оксида алюминия. Показано, что реакция протекает в ходе активации через стадию образования рентгеноаморфного состояния и завершается после активации в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette-7) в течение 120 мин. С позиций мягкого механохимического синтеза, где в качестве исходных соединений используют гидратированные оксиды, синтез алюмината лантана еще не исследовался. Установление применимости данного метода к синтезу алюмината лантана и возможного механизма взаимодействия сделано в работе [172].

В качестве исходных реагентов были взяты разной степени гидратированности оксиды алюминия и лантана и составлялись возможные комбинации реакций с их участием. Использовались коммерческие реактивы оксидов лантана и алюминия и гидроксида алюминия марки ХЧ. Кристаллический гидроксид лантана получали терморазложением гидратированного карбоната лантана и гидратацией оксида лантана избытком воды (Ж:Т \gg 10) по реакциям:



Оксид лантана выдерживался под водой в течение суток при комнатной температуре, затем раствор осторожно сливали, а сам осадок высушивали при 40–50 °С. В отличие от гидроксида лантана, полученного методом осаждения, гидроксид, полученный указанным способом, является кристаллическим.

Гидроксид лантана обладает основными свойствами и низкой растворимостью (ПР = $2 \cdot 10^{-19}$). По данным работы

[170] гидроксид лантана устойчив до температуры 400 °С, разложение его до оксида заканчивается при температуре около 900 °С. Содержание сорбированной на поверхности свежеприготовленного гидроксида лантана воды не более 0,3 мас.%. По данным рентгенофазового анализа под влиянием механической активации образования новых продуктов в гидроксиде лантана не обнаружено. В экспериментах для синтеза использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный при температуре 400 °С в течение 2 ч AlOOH (бемит) был взят реактивной марки Ч, по результатам термического анализа он имел состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$.

Стехиометрические смеси $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит), $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{AlOOH}$ (бемит), $\text{La}(\text{OH})_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ и $\text{La}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ подвергались механической активации в планетарной мельнице АГО-2. Условия активации следующие: ускорение мелющих тел 40 g, масса стальных шаров 200 г, их диаметр 8 мм, внешнее охлаждение барабанов проточной водой с температурой 6 °С, масса загружаемой смеси порядка 5 г. Время активации смесей было различным, но не превышало 10 мин. Смесей после активации прокаливались при температурах 700, 1000 и 1200 °С в течение двух часов подвергались рентгенофазовому анализу на приборе ДРОН-3М (съемка на отражение, $\text{Cu}_{K\alpha}$, Ni-фильтр, LiF-монокроматор).

Известно, что образующиеся в ходе механической активации продукты находятся не только в кристаллическом, но и в рентгеноаморфном состоянии. С целью перевода рентгеноаморфной части продукта в кристаллическое состояние проводилась термообработка смесей после активации при 700 °С. Предполагалось, что указанной температуры достаточно для кристаллизации рентгеноаморфной фазы, но недостаточно для термической активации химического взаимодействия. Термообработка при более высоких температурах была необходима для получения хорошо окристаллизованного продукта.

Определение удельной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилось газоадсорбционным методом по тепловой десорбции аргона. Выход кристаллического продукта рассчитывался по формуле $\alpha = I/I_0$, где I – интенсивность рентгеновского отражения (110) исследуемого образца, а I_0 – интенсивность этого пика

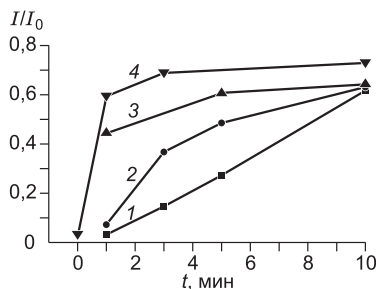


Рис. 55. Динамика синтеза алюмината лантана из смеси $\text{La}(\text{OH})_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от времени механической активации и температуры последующей термической обработки.

1 — образование алюмината лантана в ходе механической активации, 2 — активированная смесь нагревалась в течение двух часов при 700 °С (2), 1000 °С (3), 1200 °С (4).

для образца после длительной прокатки при высокой температуре.

На рис. 55 приведены данные для реакции в смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $\text{La}(\text{OH})_3$. Выходы реакции в зависимости от времени механической и последующей термической обработки при температурах 700, 1000 и 1200 °С рассчитаны по описанной выше методике.

В указанной смеси без механической активации (0 мин на оси абсцисс) после термообработки при 1200 °С в течение 2 ч методом РФА продукта не обнаружено. Однако после минутной активации смеси степень взаимодействия при этой температуре возрастает до 60 %. Термообработка при 700 °С при том же времени активации практически не увеличивает выход алюмината лантана, что является некоторым подтверждением тому, что данная температура достаточна только для кристаллизации рентгеноаморфного продукта. Разница между выходами продуктов при более длительных временах активации (1) и за счет последующей термообработки при 700 °С (2) обусловлена, по нашему мнению, переходом рентгеноаморфной части продукта в кристаллическое состояние. После 10-минутной активации смеси достигается выход 65 % и термическая обработка при 700 °С в течение двух часов не приводит к существенному увеличению выхода, что может свидетельствовать о том, что продукт уже откристаллизовался полностью в ходе активации. На основании этих данных время активации для других смесей было выбрано также 10 мин, полагая, что содержание кристаллической фазы если не равно, то пропорционально общему содержанию продукта в смеси. Рентгенограммы продуктов, полученных механически-

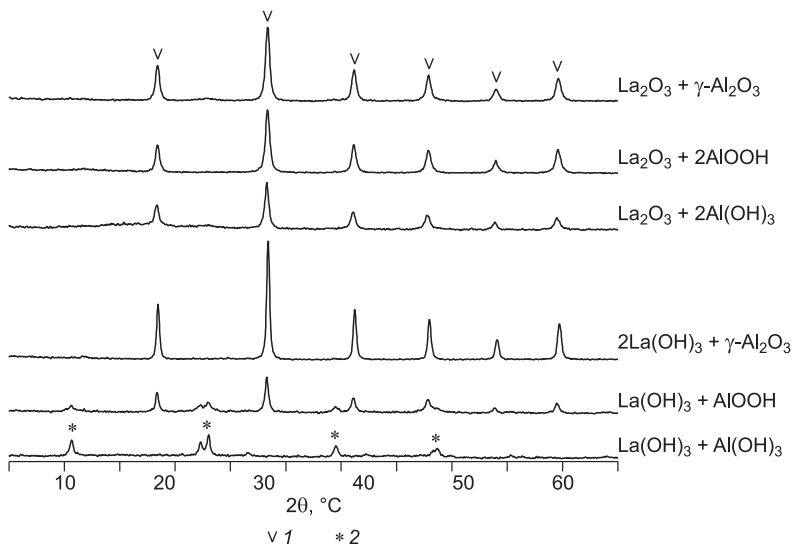


Рис. 56. Рентгенограммы продуктов механической активации смесей в течение 10 мин на основе разных исходных компонентов. 1 – LaAlO_3 ; 2 – $\text{La}(\text{OH})_3$.

кой активацией смесей в течение 10 мин (без последующей термообработки), приведены на рис. 56.

В указанных смесях протекают реакции с образованием алюмината лантана, приведенные в табл. 15. Здесь же помещены результаты термодинамических расчетов для указанных реакций по [173].

На рис. 57 представлены результаты РФА для продукта реакции LaAlO_3 , образующегося в результате механохимического взаимодействия в указанных смесях.

Сопоставляя выход реакций с энергией Гиббса реакций (см. табл. 15), можно видеть, что между ними проявляется тенденция к корреляции – большему выходу соответствует больший экзотермический эффект. Наибольшая вероятность протекания реакции в равновесных условиях имеется у оксидных смесей, наименьшая – у гидроксидных, а в смесях оксидов с гидроксидами она является промежуточной между этими крайними случаями. Существенно отклоняется от указанной корреляции выход алюмината лантана под влиянием

Таблица 15

**Исследуемые реакции и расчеты для них изменений
термодинамических потенциалов**

Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж/моль LaAlO ₃	ΔG_{298}^0 , кДж/моль LaAlO ₃
$1/2\text{La}_2\text{O}_3 + 1/2\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3$	-29,6	-29,7
$1/2\text{La}_2\text{O}_3 + 1/2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3$	-39,0	-38,5
$1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH} \rightarrow \text{LaAlO}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-41,4	-26,1
$1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	-2,4	-19,8
$\text{La}(\text{OH})_3 + 1/2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	-5,8	+39,1
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{AlOOH} \rightarrow \text{LaAlO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-8,2	+51,4
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+30,8	+57,7

механической активации для смеси $\text{La}(\text{OH})_3 + 1/2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В этом случае наблюдается максимальный выход алюмината лантана. Этот факт, по нашему мнению, связан со спецификой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который, как известно, сильный кислотный катализатор. От других реагентов используемый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается тем, что полученные терморазложением гидроксида алюминия частицы имеют очень малые размеры и большую удельную поверхность.

В соответствии с существующими представлениями химическое взаимодействие между твердыми реагентами в условиях механической активации начинается с образования поверхностных соединений, и последующего растворения частиц реагентов в соседние фазы. Растворение может протекать по деформационным или диффузионным механизмам.

На основании полученных данных мы полагаем, что высокая скорость образования алюмината лантана из гидроксида лантана и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях механической активации обусловлена участием поверхностных кислотных и основных центров по механизму нейтрализации и высокими скоростями растворения ионов лантана и алюминия в реагирующих компонентах. По сравнению с термическими методами взаимодействие реализуется при комнатной температуре, а энергетические затраты на активацию на порядок существенно ниже, чем при высокотемпературном синтезе.

Авторы работы [174] исследовали образование дититанатов $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ln}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}$) из смесей гидроксида

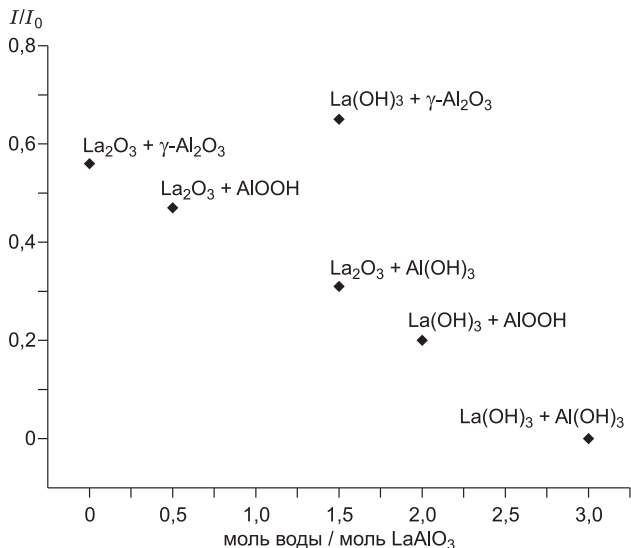


Рис. 57. Выход алюмината лантана при активации смесей с различными исходными компонентами в зависимости от количества образующейся на моль продукта воды.

Время активации 10 мин; уравнения реакций см. в табл. 15.

лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ и метатитановой кислоты H_2TiO_3 . Смеси обрабатывались в вибрационной мельнице разное время. Механическая активация этой смеси при комнатной температуре приводила к образованию комплексного соединения $\text{Ln}_2[\text{TiO}_2(\text{OH})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Этот комплекс стабилен до температур 550–600 °С. Выше 600 °С он разлагается с образованием $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Силикат лантана $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ с апатитоподобной структурой имеет высокую проводимость и высокие числа переноса ионов кислорода в широком диапазоне давлений кислорода, в связи с чем этот материал рассматривается как альтернатива традиционным твердооксидным электролитам со структурой флюорита (допированные оксиды циркония) [175]. $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ имеет гексагональную структуру (пространственная группа симметрии $\text{R}\bar{6}_{3/m}$).

Апатитподобные силикаты лантана были успешно приготовлены при комнатной температуре путем сухого измель-

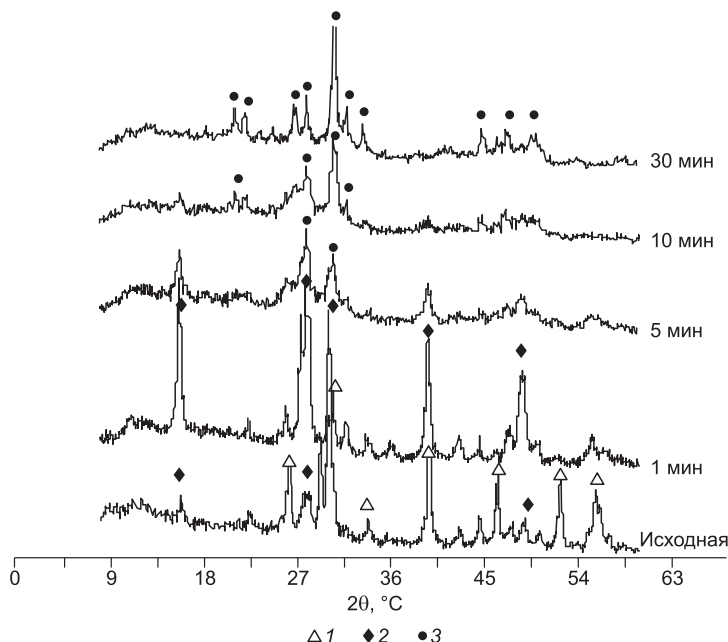


Рис. 58. Рентгенограммы смеси оксида лантана, кремниевой кислоты и гидроксида алюминия в зависимости от времени механической активации.

1 – La_2O_3 , 2 – $\text{La}(\text{OH})_3$, 3 – $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$.

чения гексагонального La_2O_3 с аморфным SiO_2 в планетарной мельнице в течение 3 ч при умеренной частоте вращения (350 об./мин) [176]. Как показывают данные РФА, полученный продукт не является аморфным. Энергия активации роста зерен продукта из указанной смеси при термической обработке составляет 26,8 кДж/моль·К.

Использование более мощной планетарной мельницы АГО-2 позволило получить указанное соединение за 15 мин активации с проводимостью $1,4 \cdot 10^{-2}$ См·см при температуре 700 °С [177, 178] (рис. 58). Как видно из рисунка, оксид лантана с первых минут активации переходит в гидроксид и аморфный оксид кремния сразу начинает с ним взаимодействовать. После 30 мин образуется кристаллическая структура апатита с характерными рефлексамии, однако структура

апатита еще недостаточно хорошо сформирована, о чем свидетельствуют уширенные рефлексы. Окончательное формирование структуры происходит после отжига при температурах выше 1400 °С.

Из приведенных в этой главе данных видно какой широкий спектр ценных керамических и функциональных материалов может быть получен из компонентов, входящих в состав россыпных циркон-ильменитовых месторождений Западной Сибири в случае их комплексного освоения. Это конструкционные и огнеупорные материалы (муллит, кордирит, титанат алюминия, металл-керамические композиты), материалы для водородной энергетики (цирконий-иттриевая керамика, силикаты лантана), радиотехнические материалы (цирконат-титанат свинца, титанаты щелочноземельных металлов), электропроводящая керамика для процессов электролиза (частично восстановленные оксиды титана), цветные термостойкие неорганические пигменты на основе ильменита и оксидов титана, катализаторы на основе редкоземельных элементов и т. д.

Глава 4

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ В СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1. Получение стройматериалов из природного сырья

Развитие Сибири связано с большим объемом жилищного и промышленного строительства. Поэтому строительная индустрия является наиболее важным и емким потребителем материалов. В их получении механические методы активации также могут найти применение как в традиционных направлениях (получении вяжущих материалов из природного сырья), так и в новых направлениях (использовании промышленных отходов для получения строительных материалов). Выше уже говорилось о возможности получения жидкого стекла из кварцевых песков россыпей (см. гл. 2), которое используется в строительстве. Ниже будут рассмотрены некоторые другие перспективы их применения в строительных технологиях.

В настоящее время в традиционном массовом обжиговом методе производства кирпича использование механической активации может быть выгодным. При подготовке исходной смеси обеспечивается высокая однородность массы, активируются ее вяжущие составляющие. Обработка может проводиться при влажности, необходимой для обжига, поэтому значительно сокращаются энергозатраты на сушку массы. За счет активации уменьшаются температура и продолжительность обжига. Особо перспективным может оказаться тот факт, что высокая дисперсность составляющих массы, однородность и гомогенность приводят к повышению прочности кирпичных изделий и стабилизации коэффициента усадки. Появляется возможность производить керамические изделия с допусками, характерными для машиностроения [179].

Механическая активация портландцементных сырьевых смесей на процесс клинкерообразования оказывает положи-

тельное влияние на увеличения выхода и качества цемента [180, 181]. Применение механической активации позволяет снизить температуру синтеза минералов на 200 °С и избежать появления кластерных структур (системы со связями Fe—O—Fe), и обеспечить распределение ионов железа в виде одиночных слабых ассоциатов. Белизна клинкера и изделий из него повышается после обработки исходной сырьевой смеси в планетарной мельнице АГО-3 в течение 5–15 мин от 64–71 до 87–89 % [182].

С целью снижения энергозатрат и повышения качества цементов разработаны способы разупрочнения портландцементного клинкера путем совместного измельчения с добавками различной твердости, хрупкости и крупности, выступающих в роли “микроизмельчителей”, а также создания в мельницах активной газовой среды [183]. Такими добавками служили оксиды металлов MgO, BaO, NiO, Al₂O₃, TiO₂, Mn₂O₃, часто встречающиеся в сырье, а также твердые добавки-диспергаторы – гранит, габбро, базальт, стекло, песок, Т-клинкер. Эти добавки вводились в количестве 0,1–4 мол.% к измельчаемому веществу. Измельчались трехкальциевый силикат 3CaO·SiO₂ и двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂. В качестве газовой среды применялись: N₂, CO₂, He, O₂, NH₃, SO₂, Cl₂, сухой и влажный воздух.

При оценке по комплексному энерготехнологическому показателю наиболее эффективны среди указанных оксидов во всех исследуемых концентрациях для 3CaO·SiO₂ – TiO₂, MgO, Al₂O₃, Mn₂O₃, NiO, а для 2CaO·SiO₂ – MgO. Прочность цементного камня в их присутствии возрастает на 25–30 %. При совместном измельчении клинкера с твердыми добавками-диспергаторами эффективность процесса измельчения повышается на 5–35 % и проявляется в повышении на 25 % удельной поверхности цемента при равных энергозатратах. Прочностные показатели цемента с добавками не ухудшаются и зависят от типа и количества добавок, причем это влияние в поздние и ранние сроки твердения различно.

При введении газовых сред существенно изменяется эффективность измельчения и прочностные свойства цемента. Установлена избирательность воздействия газовой среды на эти показатели. Их изменение объясняется донорно-акцепторным взаимодействием. При измельчении клинкеров в

атмосфере газов, выступающих в роли доноров электронов (N_2 , NH_3 и др.) в результате адсорбции молекул на активных центрах, уменьшается степень агрегирования частиц, что способствует интенсификации процесса измельчения. Измельчение клинкера в газах (CO_2 , O_2 и др.), выступающих в роли акцепторов электронов, процесс замедляется.

Опытно-промышленные испытания в струйных мельницах с использованием азота показали, что наряду с повышением эффективности измельчения, наблюдается и рост прочности цемента на 20 %. На основании этих результатов сделаны рекомендации для цементных заводов (Новокузнецкий, Магнитогорский и др.) использовать азот, образующийся в качестве побочного продукта при получении кислорода.

Значительно увеличить содержание песка для приготовления бетона и избежать уменьшения марочности цемента можно за счет плакирования частиц наполнителя цементом. При такой обработке поверхность неактивной частицы покрывается тонким слоем мелких частиц цемента. Повышение марочности при плакировании и при дополнительном измельчении достигается за счет повышения дисперсности вяжущего вещества и его активации. Последняя также обеспечивает усиление взаимодействия частиц нейтрального наполнителя и цемента за счет адгезионного взаимодействия [181].

Существенный экономический эффект получается при механической активации лежалого цемента. Марочность цемента может быть увеличена в 1,5–2 раза [184]. Приведенные выше данные по активации клинкерных материалов и портландцемента с целью повышения его полезных свойств показывают, что проблема эта достаточно стара. И все же, несмотря на долгие годы теоретических изысканий и натуральных опытов отработанной методики, когда бы затраты на ее осуществление не превышали бы затрат на само его производство, на сегодняшний день не существует. Именно в этом несоответствии кроется основная проблема активации портландцемента [181].

Известно, что цементный порошок весьма неоднороден по своему гранулометрическому составу, более того, степень неоднородности во многом определяют его свойства, в частности, равномерность твердения, прочность при раз-

ных сроках твердения и т. д. В связи с этим рекомендуется характеризовать активность цемента не только по удельной поверхности порошка, но и по зерновому составу. Равномерное и быстрое твердение цемента достигается в следующих составах: зерен мельче 5 мкм – не более 20 %, размерами 5–20 мкм – около 40–45 %, 20–40 мкм – 20–25 %, а зерен крупнее 40 мкм – 15–20 %. Существует определенная зависимость между количеством зерен определенного размера и скоростью твердения портландцемента. Так, частицы размером 0–5 мкм оказывают решающее влияние на рост прочности цементного камня в первые часы твердения. Именно от частиц этого размера напрямую зависят сроки начального схватывания портландцемента. Частицы размером 5–10 мкм влияют на прочность цементного камня на 3–7 сутки, а фракция 10–20 мкм определяет прочность на 28 сутки и более. Установлено, что, измельчая один и тот же клинкер и соответственно изменяя долю частиц размером 5–20 мкм в общей массе цементного порошка, можно получать портландцемент марок 600 и 700 быстротвердеющего цемента.

Наиболее часто в обсуждении темы активации цемента упоминается методика увеличения дисперсности цементного порошка. Однако кажущаяся простота метода таит много подводных камней. Причина кроется в нелинейном увеличении расхода энергии, затрачиваемой на получение материалов с высокой дисперсностью. Существует закономерность: чем меньше размер частицы, тем выше ее прочность (см. гл. 1).

Однако при высоких степенях измельчения происходит агломерация тончайших частиц, и дальнейший прирост удельной поверхности сопровождается повышенным расходом энергии и выделением тепла. Частицы размером <5 мкм при взаимодействии с водой гидратируют настолько быстро, что практически не участвуют в последующем его твердении. Поэтому при затворении активированного цемента водой сначала фиксируется небывалый рост прочности, который иногда выдается за активацию цемента, вслед за лавинообразным набором прочности цементного камня наступает период стабилизации, а затем и снижение прочностных показателей.

Шаровые мельницы не являются оптимальными измельчительными аппаратами. Как известно, прочность на сжатие

в 6–12 раз превосходит прочность на растяжение. Поэтому разрушение деформацией сжатия менее выгодно, чем деформацией сдвига со смещением. В шаровых мельницах реализуется в основном разрушение деформацией сжатия, поэтому их КПД не более 1,5–10 % всей подводимой энергии. Однако в производстве цемента в качестве измельчительного оборудования чаще всего используются шаровые мельницы, поскольку они являются примером удачно найденного баланса между дисперсностью продукта, расходом энергии и технической надежностью. Шаровые мельницы обеспечивают получение частиц размером от 5–10 до 30–40 мкм. Один из методов снижения энергетических затрат — перевод работы мельницы на замкнутый цикл: измельченный материал поступает в классификатор, где из него выделяются частицы тех размеров, какие требуются для готового продукта, а более крупные зерна направляются снова в мельницу на дополнительное измельчение. Благодаря такому циклу производительность помольных установок возрастает на 20–30 %, расход энергии снижается на 15–20 %.

Как указывалось выше, для равномерного твердения цементного камня помимо мелкой фракции (5–10 мкм), оказывающей определяющее влияние на рост прочности в начальные сроки твердения, также необходима и фракция средняя (10–20 мкм), которая создает прочность цемента в первые недели и месяцы набора прочности. Отсутствие возможности повлиять на гранулометрический состав цементного порошка при помоле на шаровой мельнице, практически не оставляет надежды на получение материала, повышение активности которого в начальные сроки твердения не оборачивалось бы снижением прочности и морозостойкости в последующем.

По сравнению с помолом в шаровых мельницах измельчение в аппаратах происходит методом свободного удара (дезинтегратор, центробежная мельница, струйная мельница и др.), гранулометрия продукта зависит от скорости этого удара. Подбирая в указанных аппаратах энергию удара, можно получить частицы с определенной достаточно узкой гранулометрией, а именно 10–40 мкм, и таким образом повысить активность цемента наиболее рациональным способом. Применение мельниц ударного действия позволяет влиять на форму и шероховатость частиц. Частицы с острыми углами и сильно

развитой конфигурацией интенсивнее взаимодействуют с водой, что приводит к более высокой активности цемента. Так, при измельчении клинкера в струйной мельнице получают цементы, активность которых на 7,5–15 МПа выше активности цементов той же тонкости помола, но измельченных в шаровой мельнице.

Широко применяемые для помола клинкера шаровые мельницы характеризуются высокой материалоемкостью, а также низкой избирательностью разрушения цементного зерна, что указывает на невозможность их использования в работах по активации цемента. Эта задача решается с помощью измельчительных аппаратов ударного действия (дезинтеграторы, центробежные и струйные мельницы и др.), обеспечивающих получение частиц с узким гранулометрическим составом, и применением новых технологических схем, позволяющих уменьшить объемы измельчаемого материала путем селективного отделения мелких частиц и измельчения крупных частиц. Замещение одного из наиболее энергоемких процессов производства (и активации) – шарового помола – более энергетически выгодными измельчительными аппаратами ударного действия, с одновременным применением менее энергозатратных технологических операций, таких как классификация, транспортирование, осаждение и пылеулавливание позволит существенным образом ускорить прогресс в этой области [184–186].

4.2. Получение стройматериалов из зол и шлаков

Отходы добычи и обогащения минерального сырья, а также последующих переделов в металлургии (шлаки) и энергетике (золы) являются одним из основных факторов крупномасштабного загрязнения окружающей среды. Механическая активация позволяет перевести их в практически полезные продукты, а также устранить вредное воздействие на окружающую среду. Известны примеры использования механической активации для получения вяжущих материалов.

Тепловые станции, работающие на угле, образуют при его сжигании тонкодисперсные частицы (<315 мкм) – золы и крупные кусковые частицы (>315 мкм) – шлаки. Соотношение зола/шлак зависит от тонкости помола угля: чем она

больше, тем больше золы и меньше шлака, и наоборот. В случае кускового сжигания угля (без помола) соотношение зола/шлак может достигать 20:80. Зола улавливается циклонами и электрофильтрами, затем, либо в сухом состоянии отбирается с помощью золоотборника на производственные нужды, либо вместе с водой и шлаком отправляется на золоотвал.

В отвалах тепловых электростанций России накоплено более 1,5 млрд т золошлаковых отходов, общая площадь отвалов достигла 20 тыс. км². От сжигания твердого топлива образуется 50 млн т золошлаковых отходов ежегодно, а перерабатывается 4 млн т. Среди них имеются щелочные и кислые золы в зависимости от типа сжигаемого угля. Для получения из них вяжущих составов иногда достаточно подобрать составы с противоположными кислотно-основными свойствами, что и делается в ряде случаев [187].

Особенно интересны высококальциевые золы, так как они обладают вяжущими свойствами и могут применяться в качестве самостоятельного вяжущего материала. Золы уноса, образующиеся при сжигании, в частности, бурых углей, представляют собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 0,7–10 м²/г и имеют сложный фазовый состав. Колебания в химическом составе, как правило, лежат в интервале (в %): SiO₂ – 20–40, Al₂O₃ – 8–11, Fe₂O₃ – 10–15, TiO₂ – 0,6–0,8, CaO (общ.) – 25–50, CaO (своб.) – 2–13, MgO – 2–4, SO₃ – 1–3 и щелочей до 2 %. Из минералов, способных к гидратации и твердению, в золах присутствуют CaO, CaO·nAl₂O₃, 3CaO·SiO₂, β-CaO·SiO₂, MgO, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃. Гидравлически активные минералы находятся внутри капель стекла или покрыты тонким слоем стекла, затрудняющим контакт минералов с водой. Поэтому для использования золы уноса в качестве вяжущего материала необходимо разрушение пленок из стекла для вскрытия активной части путем помола золы. На основе зольного вяжущего материала могут быть получены бетоны с прочностью 50–400 кг/см³ в зависимости от состава и условий твердения.

После механической активации металлургических шлаков прочность изделий из них возрастает в 2–3 раза. При механической активации шлаков в воде существенную роль приобретает разрушение агломератов частиц твердой фазы.

Увеличивается число коагуляционных контактов разнородных частиц, повышается пластическая прочность твердеющего теста, ускоряется образование гидросиликатов кальция и других продуктов гидратации обработанных смесей. Вследствие этого цементный камень на основе активированных составляющих обладает более высокой прочностью, особенно на ранних стадиях твердения [188].

Примеры получения вяжущих из промышленных отходов приведены в работах [189–192]. В работе [190] для получения композиционного вяжущего были взяты летучая высококальциевая зола Абаканской ТЭЦ, отработанная формовочная смесь (горелая земля) литейного производства АО “Абаканвагонмаш” и высокоглиноземистый продукт-отход Юргинского абразивного производства. Летучая высококальциевая зола из электрофильтров Абаканской ТЭЦ находится в дисперсном состоянии и имеет удельную поверхность $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $1,12 \text{ г}/\text{см}^3$. Оксид кальция содержится в ней в виде стеклофазы, что препятствует его гидратации. Отработанная формовочная смесь состоит из кварцевого песка, бентонитовой глины и жидкого стекла, используемого в качестве связки. После отделения пригарков металла она имеет вид черного песка с модулем крупности 1,91, насыпной плотностью $1,45 \text{ г}/\text{см}^3$ и истинной плотностью $2,38 \text{ г}/\text{см}^3$. В ней преобладает диоксид кремния в аморфном состоянии. Высокоглиноземистый продукт представляет собой порошок серого цвета.

Смесь указанных компонентов (80 % золы, 20 % горелой земли) с 5 % добавкой к ней высокоглиноземистого продукта обрабатывалась различное время в планетарной мельнице АГО-3. В табл. 16 приведены данные по изменению удельной

Таблица 16

**Удельная поверхность и содержание свободного оксида
в зависимости от времени обработки**

Продолжительность обработки, мин	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание СаО, %
0	0,2	12,60
1	0,4	6,33
3	0,5	4,82
6	0,6	3,92
10	0,75	2,08
15	1,0	2,02

Таблица 17

Прочность и водостойкость изделий из вяжущего на основе механически активированных смесей из промышленных отходов

Время активации, мин	Прочность на сжатие, МПа	Коэффициент размягчения	Водостойкость
0	27,82	0,49	Пониженная
1	35,63	0,57	То же
3	41,53	0,88	»
6	52,48	1,59	Повышенная
10	56,75	1,85	То же
15	43,54	1,34	»

поверхности и содержания несвязанного оксида кальция от времени активации.

Из активированных смесей были изготовлены образцы размером $2 \times 2 \times 2$ см из теста нормальной густоты. Результаты испытаний образцов представлены в табл. 17.

Видно, что наилучшие результаты достигнуты после 10-минутной обработки. Были проведены испытания на равномерность изменения объема по ГОСТ 310. Образцы выдержали испытания и при кипячении, и при обработке в автоклаве. Созданное вяжущее отвечает и другим требованиям ГОСТ 310.

Связывание извести кислыми золами возможно не только описанным выше способом, но как это сделано в работе [192], путем обработки механически активированной кислой золы водными растворами кальцийсодержащих растворов. После некоторой выдержки в таких растворах кислотный модуль золы $M_3 = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$ уменьшается от 4,49 до 1,50, а коэффициент качества золы $K = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ увеличивается от 0,62 до 1,21. Использование на последующей стадии химической активации путем добавления к смеси сульфата кальция ведет к образованию гидросульфатоалюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, способствующих образованию цементного камня. Таким образом, механически активированные указанным способом золы могут быть использованы как вяжущие материалы частично заменяющие цемент.

В работе [191] путем активации смеси из шлаков переплава алюминия и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получено соединение $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, которое использовано в качестве добавки для получения

Таблица 18

Свойства изделий, полученных из смесевых композиций

Количество смеси, добавленной к цементу, %	Условия твердения	Продолжительность твердения, дни	Прочность образцов на сжатие, МПа
50	Стандартные	3	7,2
	То же	7	12,5
	»	28	21,1
60	Пропаривание	После пропаривания	16,3
	Стандартные	3	13,2
	То же	7	14,5
	»	28	28,5
70	Пропаривание	После пропаривания	21,5
	Стандартные	3	26,5
	То же	7	33,4
	»	28	36,1
	Пропаривание	После пропаривания	22,6

шлакопортландцемента марок 200–400. Характеристика вяжущих свойств такой смеси представлена в табл. 18.

Данные, полученные в результате испытаний, показывают, что исследованные составы вяжущих могут найти применение наряду с рядовыми клинкерными цементами. Прочность конструкций, которую можно получить с применением вяжущих из шлаков переплава алюминия, активированных с добавкой гидроксида кальция достигает 21–36 МПа при экономии 30–40 % исходного цемента от общего содержания.

Использование вторичных минеральных ресурсов для производства стройматериалов является актуальным с разных позиций направлением. С применением методов механической активации могут быть реализованы технологические схемы, которые являются менее энергозатратными и более экологически чистыми. В монографии [193], посвященной использованию механохимии в решении экологических задач, приведены примеры таких технологий и дана подробная библиография, которая поможет читателю сориентироваться в огромном потоке информации и найти сведения по интересующему его вопросу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждая проблему освоения циркон-ильменитовых россыпных месторождений Западной Сибири авторы монографии [1] неоднократно подчеркивали, что наиболее рациональный подход к освоению такого рода месторождений заключается в их комплексном освоении с извлечением всех ценных компонентов, содержащихся в этих месторождениях. Все компоненты (каолин, кварц, циркон, титансодержащие минералы, гамма редкоземельных элементов) являются необходимыми для развития современной техники и могут быть использованы для получения керамических и функциональных материалов. Приведенными в данной монографии примерами не ограничивается круг указанных материалов, отражены только те из них, которые попали в орбиту исследований по применению механических методов активации по вскрытию и синтезу минералов. В частности, не обсуждались вопросы извлечения из минералов редкоземельных элементов тория, который рассматривается в настоящее время в качестве металла, могущего заменить урановое топливо в атомной энергетике [194]. Авторы старались показать, что применение таких материалов создает альтернативу старым классическим способам их получения, они являются более экономичными, экологически чистыми и обеспечивают более быстрое протекание процессов.

Следует присоединиться к мнению авторов монографии [1], что ни одна даже самая крупная частная компания не в силах организовать освоение данных месторождений с комплексным извлечением всех ценных компонентов. Эту задачу может решить только государство путем объединения усилий отраслей и регионов и создания крупной государственной компании.

Авторы считают, что привлечение мощного научного потенциала, имеющегося в настоящее время в Сибири, может быстрее решить сложные научно-технические задачи

по освоению данных месторождений. Авторы надеются, что представленные в монографии результаты заинтересуют специалистов, и, как сказал великий русский ученый Д.И. Менделеев: “Посев научный – взойдет жатвой народной”.

Авторы полагают, что изложенные в монографии материалы будут востребованны, поскольку ускорение темпов промышленного развития нашей страны является исторической необходимостью. Создание в регионах страны инновационных научно-технических центров и технопарков должно способствовать решению этой цели не только как центров новой научно-технической информации, но и как организаторов новых производств.

Описанные в монографии методы вскрытия минералов можно в целом охарактеризовать как сернокислотная технология переработки компонентов россыпных циркон-ильменитовых месторождений и создание на их основе керамических и функциональных материалов. Серная кислота является доступным продуктом, поскольку сернокислотное производство существует на Норильском металлургическом комбинате, источником серы являются сульфидные руды, и предприятие расположено относительно недалеко от указанных месторождений. Извлечение металлов из сернокислотных растворов, авторами монографии не рассматривалось, так как это представляет самостоятельную проблему, уже решенную или сравнительно просто решаемую, например, путем гидролиза растворенных соединений и прокалики гидратированных соединений с получением оксидов, из которых могут быть получены металлы путем восстановления или из них синтезированы керамические и функциональные материалы.

Отметим, что монография не содержит исчерпывающего обзора литературы по использованию механических методов активации для переработки природного и техногенного сырья, а отражает в основном результаты работ, выполненных с участием авторов. Мы старались изложить результаты так, чтобы они были максимально доступны специалистам-практикам или молодым специалистам, начинающим свою деятельность в этом направлении. Насколько это удалось – судить читателям.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рихванов Л.П., Кропанин С.С., Бабенко С.А. и др.** Цирконийменитовые россыпные месторождения как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона / Ред. Е.Н. Трибунский, М.С. Паровинчак. Кемерово: ООО “Сарс”, 2001. 214 с.

2. **Ребиндер П.А.** О природе трения твердых тел. М. 1971. С. 8–20.

3. **Бутягин П.Ю.** Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах, механохимические реакции в двухкомпонентных системах // Механохимический синтез в неорганической химии / Отв. ред. Е.Г. Аввакумов. Новосибирск: Наука, 1991. С. 32–50.

4. **Хайнеке Г.** Трибохимия. М.: Мир, 1986. 507 с.

5. **Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г.** Механохимия неорганических веществ // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1835–1856.

6. **Бутягин П.Ю.** Кинетика и природа механохимических реакций // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1935–1959.

7. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 304 с.

8. **Zhang Q., Saito F.** Effect of Fe_2O_3 crystallite size on its mechanochemical reaction with La_2O_3 to form LaFeO_3 // J. of Materials Sci. 2001. V. 36. P. 2287–2290.

9. **Бутягин П.Ю.** Энергетические аспекты механохимии // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. Вып. 5. С. 48–59.

10. **Радциг В.А., Быстриков А.В.** Исследование химически активных центров на поверхности методом ЭПР // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 713.

11. **Хинт И.А.** Основы производства силикальцитных изделий. М.; Л.: Стройиздат, 1962. 600 с.

12. **Fox P.G., Soria-Ruiz J.** Fracture-induced thermal decomposition brittle crystalline solids // Proc. Roy. Soc. 1970. V. A317. P. 79–91.

13. **Болдырев В.В., Регель В.Р., Поздняков О.Ф., Уракаев Ф.Х.** Исследование химических реакций при разрушении кристаллов неорганических солей // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 3. С. 634–637.

14. **Чайкина М.В.** Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2002. 205 с.

15. Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical synthesis of nanosize products in heterogeneous systems: macroscopic kinetics // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2008. V. 8, N 1. P. 20–29.

16. Смоляков В.К. Горение механоактивированных гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 2. С. 90–97.

17. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.

18. Пат. 80549 Германии. Schleuderkugelmuhle mit planetarischer Bewegung der Mahlgefäße / A. Herzfeld. Оpubл. 19.04.1895.

19. Пат. 569828 США. Planetary mill. Оpubл. 30.06.1896.

20. А. с. 101874 СССР. Центробежная барабанная мельница / С.И. Голосов. Оpubл. БИ № 11. 1955.

21. Пат. 1200105 Германии. Кл. 50с-15/25. 1966. Weiterentwicklung der Zentrifugalmuhlen / A. Bradley, A. Hind, P. Lloyd, K. Schymura // Europ. Symp. Particle Technology, Amsterdam, 1980. S. 153–170.

22. Пат. 2235597 РФ. С2 7 В02С17/08. Планетарная мельница / Е.Л. Санников, В.Г. Кочнев, С.А. Симанкин. Оpubл. 18.05.2004.

23. Пат. 975068 РФ. В 02 С 17/08. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, Ф.З. Поткин, О.И. Самарин. Оpubл. БИ № 43, 1982.

24. Пат. 1584203 РФ. В 02 С 17/08. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, В.М. Березняк. Оpubл. 18.06.1987.

25. А. с. 604578 СССР. Планетарная центробежная мельница / В.Г. Кочнев, А.Б. Лейтес, Г.Л. Гомелаури и др. Оpubл. БИ № 18, 1977.

26. Пат. 2235597 РФ. С2 7 В02С17/08. Планетарная мельница / Е.Л. Санников, В.Г. Кочнев, С.А. Симанкин. Оpubл. 2004.

27. А. с. 433714 СССР. В 01j 9/04, 1975. Аппарат непрерывного действия / В.В. Болдырев, С.И. Голосов, Е.Г. Аввакумов и др. Оpubл. БИ № 22, 1975.

28. А. с. 494893 СССР. В 01j 9/04, 1975. Аппарат непрерывного действия / В.В. Лещенко, В.А. Добрынин, Е.Г. Аввакумов, Д.А. Пахомов. Оpubл. БИ № 22, 1975.

29. А. с. 908386 СССР. Планетарная мельница / В.И. Молчанов. Оpubл. 1980.

30. Пат. 1360966 РФ. Кл. В 02С 17/08. Планетарная мельница / В.В. Юрисов, В.В. Болдырев, Г.Н. Абрамов, М.А. Гольдштик. Оpubл. 08.09. 1995.

31. А. с. 1638869 СССР. Планетарная мельница / П.П. Неверов, Ю.Д. Каминский, Е.П. Макаров. Оpubл. 1984.

32. А. с. 1350856 СССР. Планетарная мельница / В.В. Юрисов, В.А. Михайлов, В.В. Сидоров и др. Оpubл. 1987.

33. Пат. 5513806 США. МПК⁷ B02C17/08. Autogenous comminution in a planetary mill / Hugh R. Falcon-Steward. Оpubл. 05.07.1996.
34. Пат. 5522558 США. МПК⁷ B02C17/08. Planetary mill / Kaneko Kantaro. Оpubл. 06.04.1996.
35. Пат. 2232642 РФ. МПК⁷ B02C17/08. Планетарная мельница / И.Ф. Шлегель. Оpubл. 07.20.2004.
36. А. с. 1333407 СССР. А1, Кл. B02C15/08. Центробежная мельница / В.И. Козлов, Ф.Р. Кребель, А.В. Попов, Н.М. Рубцов. Оpubл. 30.08.1987.
37. А. с. 1648556 СССР. А1, Кл. B02C15/08. Центробежная мельница / Н.И. Павликов, Н.В. Филин. Оpubл. 31.05.1989.
38. Пат. 2014892 РФ. МПК⁵ B02C15/08. Центробежная мельница / В.Н. Калашников, М.А. Саламатов, В.А. Бобров. Оpubл. 30.06.1994.
39. Пат. 2015728 РФ. МПК⁵ B02C15/08. Устройство для измельчения / Г.М. Яковлев. Оpubл. 15.07.1994.
40. Пат. 2125486 РФ. МПК⁶ B02C15/08. Роторная мельница / С.И. Хворостенков, И.С. Хворостенков. Оpubл. 27.01.1999.
41. Пат. 2110327 РФ. МПК⁵ B02C15/08. Центробежная мельница / В.Н. Калашников, Г.А. Усов, М.В. Федоров. Оpubл. 10.05.1998.
42. Пат. 2164815 РФ. МПК⁵ B02C15/08. Способ измельчения твердых материалов и устройство для его осуществления / В.Н. Калашников, Г.А. Усов. Оpubл. 10.04.2001.
43. Пат. 2238801 РФ. МПК⁵ B02C7/02. Мельница тонкого помола / С.О. Киреев, А.Н. Дворовников, В.Н. Ковалев, Ю.В. Ершов. Оpubл. 27.10.2004.
44. Пат. 2252077 РФ. МПК⁵ B02C15/08. Роликовая центробежная мельница / А.Ф. Еремин, А.В. Сухоруков. Оpubл. 10.05.1998.
45. Пат. 2104092 РФ. МПК⁶ B02C15/08. Устройство для обработки гранулированных материалов / Кендзи Хамада. Оpubл. 10.02.1998.
46. Пат. 3618864 США. МПК⁶ B02C15/08. Methods of comminuting particulate matter / Laszlo Lazarus Szego. Оpubл. 09.11.1971.
47. Пат. 2107547 РФ. МПК⁶ B02C17/10. Мельница / В.В. Неверов. Оpubл. 27.03.1998.
48. А. с. 395111 СССР. Кл. B02C15/08. Центробежная шариковая мельница / А.И. Белов, А.П. Рыжиков. Оpubл. 18.08.1973.
49. Пат. 44265 РФ. МПК⁶ B02C15/08, на полезную модель. Центробежная мельница непрерывного типа / Е.Г. Аввакумов, В.В. Лапачев, Ю.Е. Кой, О.Б. Винокурова. Оpubл. БИ № 7, 10.03.2005.

50. Пат. 55644 РФ. МПК⁶ В02С15/08 на полезную модель. Центробежная мельница непрерывного типа / Е.Г. Аввакумов. Оpubл. БИ № 24, 27.08.2006.

51. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. С. 643.

52. Скоров Д.М., Бычков Ю.Д., Дашковский А.И. Реакторное материаловедение. М.: Атомиздат, 1979. 345 с.

53. Аввакумов Е.Г. Мягкий механохимический синтез – основа новых химических технологий // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2. С. 541–548.

54. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло (получение, свойства, применение) // Гос. изд-во лит-ры по строит. материалам. М., 1956.

55. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты // Гос. изд-во лит-ры по строит. и архитектуре УССР. Киев, 1959.

56. Климанова Е.А. Строительные материалы и изделия на основе автоклавного жидкого стекла. Киев: Изд-во “Будивельник”, 1972.

57. Корнеев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л.: Стройиздат, 1991.

58. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. СПб.: Стройиздат, 1996.

59. А. с. 1551650 СССР. С 01 В 33/32. Способ получения жидкого стекла, применяемого для производства стройматериалов / И.Г. Корзун, И.Т. Проценко, Ф.Л. Овчаренко. БИ № 11, 1990.

60. А. с. 1244092 СССР. С 01 В 33/32. Способ получения жидкого стекла / И.Г. Корзун, И.Т. Проценко, Ф.Л. Овчаренко, Ю.И. Чоп. БИ № 26, 1986.

61. Пат. 2056353 РФ. 6 С 01 В 33/32. Способ получения жидкого стекла / Ю.И. Карнаухов, В.В. Шарова. Оpubл. 03.20.1996.

62. Пат. 2039702 РФ. 6 С 01 В 33/32. Способ получения жидкого стекла / А.И. Везенцев, А.А. Везенцев, С.Ф. Белов, Ю.С. Толченкин. Оpubл. 07.20.1995.

63. Пат. 2187457 РФ. 7 С 01 В33/32. Способ получения жидкого стекла / В.А. Полуобояров, З.А. Коротаева, А.Е. Лапин и др. Оpubл. 20.08.2002.

64. Лайнер Ю.А., Резниченко В.А. Хлоридная технология переработки каолинита // Хим. технол. 2000. № 2. С. 22–25.

65. Технология коагулянтов. Л.: Химия, 1974.

66. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев: Наук. думка, 1981.

67. Лайнер А.Ю. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982.

68. Захаров В.И., Калинин В.Т., Матвеев В.А., Майоров Д.В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений

комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Ч. 1. Краткая характеристика сырьевой базы. Обзор способов переработки. Азотнокислотные методы. Апатиты: КНЦ, 1995.

69. **Пенкаля Т.** Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974.

70. **Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф.** Структура минералов. М.: Мир, 1967.

71. **Рентгенография** основных типов породообразующих минералов (слоистые каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983.

72. **Schrader R., Kutzer H., Hoffmann B.** Uber die mechanische Aktivierung von Kaolinit // Tonind. Zeit. 1970. Bd. 94. S. 410–412.

73. **Лаптева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С.** Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981.

74. **Ganor J., Mogollon J.L., Lasaga A.C.** Mechanisms of structural changes in layered silicates // Geochim. Cosm. Acta. 1995. V. 59. P. 1037.

75. **Пат. 2241674 РФ.** МПК⁷ С 01F 7/74. Способ переработки слоистых алюмосиликатов (варианты) / Б.Н. Дудкин, И.В. Лоухина, В.П. Исупов, Е.Г. Аввакумов. БИ № 34. 2004.

76. **Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Аввакумов Е.Г., Исупов В.П.** Применение механохимической обработки для вскрытия каолинита серной кислотой // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 327–330.

77. **Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Исупов В.П., Аввакумов Е.Г.** Механическая активация каолинита в присутствии серной кислоты // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, вып. 1. С. 36–40.

78. **Воробейчик А.И., Пряхина Т.А., Болдырев В.В. и др.** Механическая активация титансодержащих продуктов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. Вып. 3. С. 37–45.

79. **Воробейчик А.И., Пряхина Т.А., Болдырев В.В. и др.** О механической активации рутильной и анатазной модификации диоксида титана и изменение их реакционной способности // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 5. С. 119–125.

80. **Буянова Н.Е., Карнаухов А.П.** Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1971. С. 5.

81. **Воробейчик А.И., Пряхина Т.А., Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В.** Механическая активация – перспективный способ повышения реакционной способности трудновскрываемых титансодержащих материалов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 4, № 11. С. 34–41.

82. **Чижевская С.В., Поветкина М.В., Чекмарев А.М., Аввакумов Е.Г.** Влияние механической активации на процесс разложения

цирконосиликатов минеральными кислотами // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т.6. С. 199–205.

83. **Чекмарев А.И.** Химия и технология циркония и гафния. М.: Металлургия, 1985.

84. **Кулешов И.М., Шманенкова Г.И.** О взаимодействии циркона с некоторыми карбонатами при нагревании // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. С. 1686.

85. **Чухланцев В.Г., Полежаев Ю.М., Алямовская К.В.** О разложении цирконовых концентратов кальцинированной содой // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 44, вып. 5. С. 1148–1151.

86. **Puclin T., Kaczmarek W.A., Ninham B.W.** Mechanochemical processing of $ZrSiO_4$ // Mater. Chem. and Phys. 1995. V. 40. P. 105–109.

87. **Зеликман А.Н., Арамисова Ф.А., Ермилов А.Г., Ракова Н.Н.** Интенсификация разложения шеелитовых и цирконовых концентратов путем их механического активирования // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. Вып. 4. С. 29–32.

88. **Копылов Н.И., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б.** Влияние механической активации на взаимодействие циркона с содой // Хим. технология. 2006. № 11. С. 5–10.

89. **Scheider H., Okada K., Pask J.** Mullite and mullite ceramics // John Wiley & Sons, Chichester. 1994. 241 p.

90. **Avvakumov E., Senna M., Kosova N.** Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis of New Chemical Technologies, Boston / Dordrech. London: Kluwer Acad. Publ. 2001. 207 p.

91. **Карагедов Г.Р., Любушко Г.И.** Механохимически стимулированный синтез однофазного муллита // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. С. 161–163.

92. **Klevtsov D.P., Krivoruchko O.P., Zolotovskii B.P., Buyanov R.A.** Study of solid-phase transformation during mechanochemical and thermal treatment of aluminosilicate systems using thermal analysis // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 513–515.

93. **Клевцов Д.П., Криворучко О.П., Золотовский Б.П., Буянов Р.А.** Взаимодействие в алюмосиликатных системах при механической и термической обработках // Журн. прикл. химии. 1988. № 4. С. 914–916.

94. **Temuujin J., Jadambaa T.S., Okada K., Mackenzie K.J.D.** Mechanochemical preparation of aluminosilicate precursors from gibbsite-silicic acid mixtures // Mater. Lett. 1998. V. 36. P. 48–51.

95. **Temuujin J., Jadambaa T.S., Okada K., Mackenzie K.J.D.** Preparation of aluminosilicate precursors by mechanochemical method from gibbsite-fumen silica mixtures // Bull. Mater. Sci. 1998. V. 21, N 3. P. 185–187.

96. **Temuujin J., Okada K., Mackenzie K.J.D.** Formation of mullite from mechanochemically activated oxides and hydroxides // *J. European Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 831–835.

97. **Temuujin J., Okada K., Mackenzie K.J.D.** Characterization of aluminosilicate (mullite) precursors prepared by mechanochemical process // *J. Mat. Res.* 1998. V. 13. P. 2184–2188.

98. **Temuujin J., Okada K., Mackenzie K.J.D.** Effect of mechanochemical treatment on the crystallization behaviour of diphasic mullite gel // *Ceramics International.* 1999. V. 25. P. 85–90.

99. **Temuujin J., Okada K., Mackenzie K.J.D., Amgalan J.** Comparative study of mechanochemical preparation of aluminosilicate precursors and amorphous silica // *British Ceramic Transactions.* 2000. V. 99, N 1. P. 23–25.

100. **Temuujin J., Mackenzie K.J.D., Schmucker M. et al.** Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boemite) // *J. Europe Ceram. Soc.* 2000. V. 20. P. 413–421.

101. **Луханин М.В., Павленко С.И., Аввакумов Е.Г.** Механохимический синтез муллита из вторичных минеральных ресурсов // *Огнеупоры и технич. керамика.* 2003. № 6. С. 39–40.

102. **Резницкий Л.А.** Кристаллоэнергетика оксидов. 2-е изд. М.: Диалог-МГУ. 2000. 171 с.

103. **McCormick P.G., Tsuzuki T.** Recent developments in mechanochemical nanoparticle synthesis // *J. Metastab. Nanocrystal. Materials.* 2002. V. 13. P. 377–386.

104. **Аввакумов Е.Г., Каракчиев Л.Г.** Механохимический синтез как метод получения нанодисперсных частиц оксидных материалов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2004. Т. 12. С. 287–292.

105. **Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И. и др.** Структура и магнитные свойства наноразмерного порошка феррита кобальта, полученного методом механохимического синтеза // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2007. Т. 15, № 2 (приложение). С. 143–147.

106. **Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Гусев А.А., Винокуров О.Б.** Получение муллита нанодисперсного с применением механической активации // *Материаловедение.* 2008. № 10. С. 56–61.

107. **Claussen N.** Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe // *Z. Werkstofftech.* 1982. Bd. 13. S. 138–147, 185–196.

108. **Дабига А.А., Прокофьев А.В., Акимов Г.Я., Фомченко В.А.** Роль механохимической активации в формировании структуры свойств реакционносвязанной керамики на основе муллита и диоксида циркония // *Огнеупоры.* 1993. № 4. С. 2–3.

109. Луханин М.В., Аввакумов Е.Г., Павленко С.И. Роль механохимической активации в получении огнеупорной керамики на основе муллита и карбида кремния из вторичных минеральных ресурсов // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 1. С. 33–35.
110. Морозкова В.Е., Карагедов Г.Р., Бергер А.С. Влияние механической активации на синтез и спекание кордиерита // Сиб. хим. журн. 1993. № 1. С. 115–118.
111. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. С. 165.
112. Gibb I.G., Ritchie P.D. Physicochemical studies on dusts // J. Appl. Chem. 1954. V. 4, N 5. P. 473–487.
113. Штайнике И. Механически индуцированная реакционная способность кварца и ее связь с реальной структурой // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 3, № 8. С. 40–47.
114. Радциг В.А. Точечные дефекты в механически активированных твердых телах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. Вып. 5, № 17. С. 60–66.
115. Бутягин П.Ю. Механохимия. Катализ. Катализаторы // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, вып. 1. С. 1769–1789.
116. Бутягин П.Ю. Разупорядоченные структуры и механохимические реакции в твердых телах // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 11. С. 1769–1789.
117. Власова М.В., Каказей Н.Т. Изучение процесса механического активирования твердых тел методом ЭПР // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 5, № 12. С. 40–45.
118. Берестецкая И.В., Бутягин П.Ю., Колбанев И.В. Реакционная способность поверхности трения MgO // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 2. С. 441–448.
119. Polubojarov V.A., Avvakumov E.G., Andrushkova O.V. et al. Dissociative processes in mechanical activation of calcium oxide // Сиб. хим. журн. 1991. Вып. 5. С. 115–122.
120. Павлюшкин Н.М. Спеченный корунд. М.: Госстройиздат, 1961. 209 с.
121. Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Ордова И.Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М.: Металлургия, 1981. 167 с.
122. Власова М.В. Физико-химические условия формирования ультра- и высокодисперсных неметаллических порошков: Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: Ин-т проблем материаловедения, 1995.
123. Тарабан Е.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А. Сопряжение реакций дегидратации и твердофазных взаимодействий при термообработке механических смесей кристаллических гидроксида Al^{III} с гидроксидом Zn^{II} // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 33. С. 1824–1830.

124. **Девяткина Е.Т., Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Ляхов Н.З.** Механическая активация при синтезе кордиерита // Неорганические материалы. 1994. Т. 30, № 2. С. 237–240.

125. **Прокофьев В.Ю., Кунин А.В., Ильин А.П. и др.** Использование методов механохимии для синтеза кордиеритовых носителей катализаторов // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 10. С. 1655–1660.

126. **Косова Н.В., Аввакумов Е.Г.** Механохимический синтез силикатов кальция на основе гидратированных оксидов // Сиб. хим. журнал. 1992. № 2. С. 135–142.

127. **Казанцева Л.К., Калинин Д.В., Паукштис Е.А.** Дегидроксидирование монодисперсных сферических частиц аморфного кварца // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. Вып. 5. С. 57–62.

128. **Inoue S.-I., Senna M.** Differences between the decompositions kinetics of mechanically activated magnesium hydroxide // Reactivity of Solids. 1988. V. 93. P. 155–166.

129. **Парамзин С.М., Панкратьев Ю.Д., Паукштис Е.А. и др.** Изучение природы продуктов механохимической активации гидрагиллита. I. Состояние воды в активированных образцах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. Вып. 4, № 11. С. 3–37.

130. **Парамзин С.М., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. и др.** Изучение природы продуктов механохимической активации гидрагиллита. II. Морфология, структура и химическая активность активированных образцов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. Вып. 6, № 17. С. 39–42.

131. **Tsuchida T., Ichikawa N.** Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding // Reactivity of Solids. 1989. V. 7. P. 207–217.

132. **Криворучко О.П., Парамзин С.М., Плясова Л.М. и др.** Новый гидроксид алюминия с составом $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и кубической упаковкой кислорода // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, вып. 3. С. 765.

133. **Corbin D.R., Parise J.S., Chowdhry U. et al.** Designing zeolites as novel precursors to electronic ceramics // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1991. V. 233. P. 213–217.

134. **Liao I., Senna V.** Thermal behavior of mechanically amorphized talk // Termochim Acta. 1992. V. 197. P. 295–306.

135. **Takahashi H.** Wet grinding of kaolin mineralas // Bull. Chem. Soc. Jap. 1959. V. 32, N 2. P. 235–254.

136. **Schrader R., Kutzer H., Hoffman B.** Uber der mechanische aktivierung von kaolinit // Tonind Zeit. 1976. V. 231, N 3. S. 711.

137. **Корнева Т.А., Лапухова Е.С., Юсупов Т.С.** Термические особенности каолинита, подвергнутого сверхтонкому измельчению // Докл. АН СССР. 1976. Т. 31, № 3. С. 711.

138. Клевцов Д.П., Мاستихин В.М., Криворучко О.П. и др. Исследование механизма твердофазных превращений при термической обработке алюмосиликатных систем. II. Изучение влияния механохимической активации на состояние каолинита и его превращения при прокаливании // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. Вып. 3. С. 62–70.
139. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. Киев: Наук. думка, 1994. 128 с.
140. Пат. 2078037 РФ. 6 С 01 В 33/20, 33/26. Способ получения алюмосиликата щелочноземельного металла / Е.Г. Аввакумов, Е.Т. Девяткина, Н.В. Косова, Н.З. Ляхов. Оpubл. БИ № 12. 27.04.1997.
141. Сергеев Н.Е., Гончаров Ю.И. Синтез кордиерита из хризотил-асбест содержащих смесей // Стекло и керамика. 1990. № 5. С. 5–7.
142. Gusev A.A., Avvakumov E.G., Vinokurova O.B. Cordierite strengthening with simple and complex oxides // Science of Sintering: Current Problems and New Trend / Ed. M.M. Ristic. Beograd, 2003. P. 249–256.
143. Mussler B.H., Shafer M.W. Preparation and properties of mullite-cordierite composites // Bull. Amer. Ceram. Soc. 1984. V. 63, N 5. P. 705–710.
144. Welham N.J., Kerr T., Willis P.E. Ambient temperature mechanochemical formation of titanium nitride-flumina composites from TiO_2 and $FeTiO_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 2332–2336.
145. Welham N.J., Willis P.E., Kerr T. Mechanochemical formation of metal-ceramic composites // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83, N 1. P. 33–40.
146. Wahlbeck P.G., Gilles P.W. The composition-temperature diagram for Ti– TiO_2 system // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49, N 4. P. 180–184.
147. Smith J.R., Walsh F.C., Clarke R.L. Ceramic electrode material for galvanic baths // J. Appl. Electrochemistry. 1998. V. 28. P. 1021–1024.
148. Gusev A.A., Avvakumov E.G., Vinokurova O.B. Synthesis of Ti_4O_7 magneli phase using mechanochemical activation // Science of Sintering. 2003. V. 35. P. 141–145.
149. Гусев А.А., Аввакумов Е.Г., Медведев А.Ж., Маслий А.И. Электропроводящая керамика на основе оксидов титана // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 313–319.
150. Косова Н.В., Аввакумов Е.Г. Механохимический синтез титаната кальция на основе гидратированных оксидов // Сиб. хим. журн. 1992. № 3. С. 121–127.

151. **Аввакумов Е.Г., Сысоев В.Ф., Косова Н.В.** Роль гидротических взаимодействий в твердофазном механохимическом синтезе титаната бария // Труды Всесоюз. конф. “Механохимический синтез”. Владивосток, 1990.

152. **Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. и др.** Сравнение золь-гель и механохимического методов приготовления Al_2TiO_5 // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 27–34.

153. **Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. и др.** Мягкий механохимический синтез дисперсного титаната циркония // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. С. 493–497.

154. **Пат. 2075492** РФ. 6 С 09С 1/36. Способ получения цветных титаносодержащих неорганических пигментов / М.В. Чайкина, Е.Г. Аввакумов, Е.В. Чернякова, Л.П. Науменко. БИ. № 8. 1997.

155. **Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. и др.** Формирование нанодисперсного диоксида циркония при золь-гель и механохимических методах синтеза // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48, № 10. С. 1589–1595.

156. **Avvakumov E.G., Karakchiev L.G.** Features of the procedures to obtain ultrafine zirconium dioxide by mechanochemical method // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5181–5184.

157. **Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. и др.** Формирование твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ при термической обработке механически активированных солевых смесей // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 5. С. 820–824.

158. **Аввакумов Е.Г., Каракчиев Л.Г., Винокурова О.Б., Гусев А.А.** Механохимическая технология получения дисперсных порошков твердых растворов диоксида циркония с оксидом иттрия // Труды III Всерос. семинара “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”. Екатеринбург, 2006.

159. **Физические** величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

160. **Балкевич В.Л.** Техническая керамика. М.: Изд. лит-ры по строительству, 1968.

161. **Зырянов В.В.** Механохимическая керамическая технология. Возможности и перспективы // Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1991. С. 102–125.

162. **Ким П.В., Фотиев В.А., Красенко Т.И., Базуев Г.В.** Влияние химического состава оксида свинца на образование твердого раствора $PbTi_{0,47}Zr_{0,53}O_3$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1998. Т. 24, № 2. С. 2024–2026.

163. **Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Быков И.П. и др.** Механохимический синтез цирконата-титаната свинца из гидратирован-

ных оксидов циркония и титана // Неорг. материалы. 1992. Т. 28, № 10/11. С. 2176–2180.

164. **Xue J.M., Wang D.M., Lee S.E.** Mechanochemical synthesis of lead zirconate – lead titanate solid solution // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. V. 82, N 7. P. 1687–1690.

165. **Gusev A.A., Avvakumov E.G.** Mechanochemical synthesis and electrophysical properties of lead zirconate–titanate piezoceramics // *Book of abstracts: III Intern. Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”*. May 27–30, 2009. Novosibirsk, 2009. P. 100.

166. **Паули И.А., Аввакумов Е.Г., Исупова Л.А. и др.** Влияние механической активации на синтез и каталитические свойства кобальтита лантана // *Сиб. хим. журн.* 1992. Вып. 3. С. 137.

167. **Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.И.** Механохимический синтез сложных оксидов // *Хим. технология.* 2002. № 5. С. 6–16.

168. **Elsebrock R., Macovicka C., Meuffels P., Waser R.** Preparation and characterisation of high density, high purity lanthanum aluminate bulk ceramics // *J. of Electroceramics.* 2003. N 10. P. 193–202.

169. **Iketani K., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O.** Low-temperature and sintering of LaAlO_3 // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. N 20. P. 2045–2046.

170. **Торбин С.Н., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Мартынова Л.Ф.** Гидротермальный синтез алюмината лантана // *Материаловедение.* 2000. Т. 1. С. 48.

171. **Zhang Q., Saito F.** Mechanochemical synthesis of lanthanum aluminate by grinding lanthanum oxide with transition alumina // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. V. 83. P. 439–441.

172. **Аввакумов Е.Г., Пайчадзе К.С.** Влияние природы исходных компонентов на механохимический синтез LaAlO_3 // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2006. Т. 14. С. 26–30.

173. **Справочник** термодинамических величин: в 10 т. / Гл. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1969–1981. Т. 1.

174. **Шляхтина А.В., Щербакова Л.Г., Колбанев И.В., Минеева Н.А.** Синтез редкоземельных дититанатов с использованием тонкоизмельченных реагентов: Тез. III Междунар. конф. ИНКОМЕ (Прага, 4–8 сентября, Чехия). Прага, 2002.

175. **Nakauma S., Kageyama T., Aono H., Sadaoka Y.** Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5, N 11. P. 1801–1805.

176. **Rodriguez-Reyna E., Fuentes A.F., Maczka M. et al.** Structural, microstructural and vibrotional characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 522–531.

177. **Чайкина М.В., Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Хлусов И.А.** Механохимический синтез наноразмерных функциональных материалов со структурой апатита // *Вопр. материаловедения*. 2008. № 2. С. 219–232.

178. **Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V. et al.** Low-temperature synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicates // *Abstracts of Intern. Conference SSI 16 (Solid State Ionics) at 1–6 July, 2007, Shanghai, China*. Shanghai, 2007.

179. **Прокопец В.С., Туренко Ф.П.** XI Всесоюзный симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел (Чернигов, 11–14 сентября 1990 г.): Тез. докл. Чернигов, 1990. Т. 2. С. 150–151.

180. **Сулименко Л.М., Майснер Н.Г.** Влияние мехактивирования портландцементных сырьевых смесей на процесс клинкерообразования // *Журн. прикл. химии*. 1985. Т. 58, № 2. С. 300–306.

181. **Сулименко Л.М.** Механоактивация портландцементных сырьевых шихт // *Цемент*. 1994. № 2. С. 38–40.

182. **Иванькин И.А., Аввакумов Е.Г., Комарова Н.И. и др.** Механическая активация исходной сырьевой смеси как способ повышения белизны цементного клинкера // *Журн. прикл. химии*. 1993. Т. 66, вып. 11. С. 2468–2472.

183. **Арзамасцев Г.И.** Влияние условий измельчения, состава и структуры клинкеров на их размалываемость и свойства портландцемента: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИЦЕМЕНТ, 1989.

184. **Моцаренко Г.П.** Перспективы применения вибротехнологии и механоактивации в строительстве // *Обработка дисперсных материалов и сред: Сб. науч. тр. Одесса: НПО “Вотум”, 1999. Вып. 9. С. 140–142.*

185. **А. с. СССР № 1413074. МКИ С 04 В /52.** Способ активации цемента / Л.И. Гуцина. Оpubл. 30.07.88.

186. **Липилин А.Б., Коренюгина Н.В., Векслер М.В.** Селективная дезинтеграторная активация портландцемента. <http://www.tpribor.ru/aktnovgor.html>.

187. **Сычев М.М., Казанская Е.Н.** Проблемные вопросы активации шлакопортландцемента // *Журн. прикл. химии*. 1990. Т. 63, № 4. С. 812–823.

188. **Сулименко Л.М., Кривобородов Ю.Р., Плотников В.В., Шалуенко Н.И.** Механоактивация вяжущих композиций на основе техногенных продуктов // *Изв. вузов. Строительство*. 1998. № 10. С. 51–56.

189. **Аввакумов Е.Г., Павленко С.И., Косова Н.В. и др.** Композиционное вяжущее из механически активированных промышленных отходов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. Т. 8. С. 657–660.

190. **Kitamura M., Kamitani M., Senna M.** Rapid hardening of cement by addition of a mechanically activated $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ mixture // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, N 3. P. 923–927.

191. **Квитковский А.К., Косова Н.В., Аввакумов Е.Г. и др.** Механохимический синтез гидроалюминатов кальция и их использование для получения вяжущих из шлаков переплава алюминия // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2000. Т. 8. С. 651–656.

192. **Kaminsky Yu.D., Shoeva T.E., Timoshenko E.N.** Mechanochemical initiation of new formations in acidic ash // *Book of Abstracts. III Inter. Conf. “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”.* May 27–30, 2009, Novosibirsk, 2009, p. 221.

193. **Ломовский О.И., Болдырев В.В.** Механохимия в решении экологических задач: аналит. обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с. (Сер. Экология. Вып. 79).

194. **Попова Н.** Звезда по имени торий на “складе” забытых вещей // *Аргументы недели, № 36 (174), 10–16 сент. 2009, с. 8–9.*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Механические методы активации твердых веществ как основа новых методов вскрытия минерального сырья и синтеза функциональных материалов	8
1.1. Некоторые закономерности механохимических процессов.....	—
1.2. Измельчительно-активирующие аппараты	16
Глава 2. Возможности механической активации для вскрытия циркон-ильменитовых россыпных месторождений Западной Сибири	31
2.1. Общая гидрометаллургическая схема комплексной переработки рудосодержащих песков	—
2.2. Получение жидкого стекла из кварцевого песка	34
2.3. Извлечение алюминия из каолинита серной кислотой	44
2.4. Влияние механической активации на взаимодействие ильменита, лейкоксена и рутила с серной кислотой.....	50
2.5. Влияние механической активации на разложение циркона серной кислотой	54
2.6. Вскрытие циркона содой	56
Глава 3. Использование продуктов гидрометаллургической переработки рудосодержащих песков циркон-ильменитовых месторождений для получения керамических и функциональных материалов	64
3.1. Керамические и композиционные материалы на основе каолинита.....	—
3.1.1. Муллитовая керамика	—
3.1.2. Кордиеритовая керамика	73
3.1.3. Кордиерито-муллитовая керамика.....	92
3.2. Керамические и функциональные материалы на основе ильменита, рутила и метатитановой кислоты	93
3.2.1. Механохимическое получение металл-керамических композитов.....	—
3.2.2. Электропроводящая керамика на основе оксидов титана	95
3.2.3. Синтез титанатов щелочноземельных металлов, алюминия, циркония	99
3.2.4. Цветные титансодержащие пигменты	103

3.3. Керамические цирконийсодержащие материалы	104
3.3.1. Синтез циркониево-иттриевой керамики	—
3.3.2. Синтез цирконата-титаната свинца	107
3.4. Синтезы соединений на основе редкоземельных элементов	117
Глава 4. Применение механической активации для переработки природного и техногенного сырья в строительные материалы ...	128
4.1. Получение стройматериалов из природного сырья	—
4.2. Получение стройматериалов из зол и шлаков	133
Заключение	138
Литература.....	140

Научное издание

*Аввакумов Евгений Григорьевич
Гусев Алексей Алексеевич*

**МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ
ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

*Утверждено к печати Ученым советом
Института химии твердого тела и механохимии СО РАН*

Редактор *О.А. Кислова*
Художественный и технический редактор *О.М. Вараксина*
Корректор *В.В. Борисова*
Компьютерная верстка *С.Ю. Бадалян*

Подписано в печать 16.11.09. Формат 60×84 ¹/₁₆. Гарнитура Newton
Печать офсетная. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,1
Уч.-изд. л. 8,5. Тираж 300 экз. Заказ № 11

Академическое издательство “Гео”
630055, Новосибирск, ул. Мусы Джалиля, д. 3/1
Тел./факс: (383) 328-31-13, <http://www.izdatgeo.ru>
Отпечатано в типографии “Принтинг”
630071, Новосибирск, ул. Станционная, 60/1
Тел.: (383) 325-33-44