

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ КРЕМНИСТЫЕ ПОРОДЫ – МИНЕРАЛИЗАТОР

Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Симонова Н. С., Васильева М. Н., Таскин В. Ю.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

Уникальные свойства кремнистых пород обуславливают их использование в керамической промышленности в качестве сырья многоцелевого назначения. В качестве объектов исследований выбраны опоки, диатомиты и трепелы. Исследованные кремнистые породы являются многокомпонентными системами, наряду с аморфным кремнеземом в них присутствует глинистый материал.

Установлено значительное влияние минерализующих добавок на процессы полиморфных кварцевых превращений, в частности, на увеличение количества стеклофазы и снижение содержания кристобалита.

В статье рассмотрены фазовые превращения в системе кремнистые породы – минерализатор. В качестве низковязкой минерализующей добавки исследован ускоритель спекания NaF с низкой вязкостью в температурном интервале обжига кремнистых пород ($\eta_{1000-1250\text{ }^{\circ}\text{C}} = (1,9-1,15) \text{ Па}\cdot\text{с}$), вводимый в массу в количестве от 0,7 до 2,1 % из расчета 1–3 % по Na₂O.

Большим резервом минерализаторов силикатных систем являются неиспользуемые отходы алюминиевых заводов, получающиеся в результате производственных потерь криолита и продуктов его разложения из электролизных ванн при восстановлении металлического алюминия. Введение низковязких минерализаторов приводит к существенному улучшению физико-технических и эксплуатационных свойств керамики.

Ключевые слова: керамические материалы, кремнистые породы, минерализатор, фазовые превращения, кристобалит, кварц, отходы алюминиевого производства.

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE SYSTEM CHERT – MINERALIZERS

Nikiforova E. M., Eromasov R. G., Simonova N. S., Vasileva M. N., Taskin V. Y.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

The unique properties of siliceous rocks cause their use in the ceramic industry as a raw material of multi-purpose. As objects of investigation, the flask, diatomite and bergmeal. The studied chert are multicomponent systems, together with amorphous silica in the clay material are present. Established a significant effect of additives on the mineralizing processes of polymorphic transformations of quartz, in particular, to increase the amount of glass phase and the reduction of cristobalite.

The article deals with the phase transformations in the chert – mineralizer. As a low viscosity additive mineralizing investigated sintering accelerator NaF with low viscosity in the temperature range firing siliceous rocks ($\eta_{1000-1250\text{ }^{\circ}\text{C}} = (1,9-1,15) \text{ Pa}\cdot\text{s}$), introduced into the mass in the range of 0.7 to 2,1 % rate of 1–3 % of Na₂O. Large reserve of mineralizers silicate systems are unused waste aluminum smelters, the resulting production loss of cryolite and its degradation products of electrolysis baths in the recovery of metallic aluminum.

The introduction of low-viscosity accelerators sintering leads to a significant improvement in physical, technical and operational properties of ceramics.

Keywords: ceramic materials, chert, mineralizer, phase transformations, cristobalite, quartz, aluminum production waste.

Введение

Интенсификация процессов спекания керамических масс является одной из актуальных задач совершенствования технологии строительной керамики. На практике с этой целью в керамические массы вводят различные флюсующие добавки. Вместе с тем, требования к степени спекания, физико-механическим и эксплуатационным свойствам изделий возрастают, а

возможность использования в керамических массах плавней ограничивается определенными пределами, связанными с особенностями структурообразования и деформации систем, а также с дефицитностью некоторых флюсующих компонентов. В этой связи актуальное значение приобретает анализ влияния добавок различных минерализаторов на формирование структуры и свойств керамических материалов.

Использование кремнистых пород открывает широкие перспективы расширения сырьевой базы для производства различных строительных изделий. Промышленное использование кремнистых пород основано на ряде их физических и химических свойств, из которых главными являются их значительная термостойкость, наличие «активного» кремнезема и химическая стойкость по отношению к кислотам. Эти уникальные свойства делают кремнистые породы сырьем многоцелевого назначения.

Материалы и методы исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000.

Исследованные кремнистые породы являются многокомпонентными системами, наряду с аморфным кремнеземом в них присутствует глинистый материал. Потанинский диатомит сложен преимущественно рентгеноаморфным опалом и глинистым минералом-монтмориллонитом, гидрослюдой и незначительным количеством каолинита, не содержит следов кристобалита. Для монтмориллонитовой фракции в диатомите характерен резко выраженный эффект удаления адсорбционной воды. В каменноярской опоке кремнезем представлен α -кристобалитом, четко отражающимся на дифрактограмме пиками ($d/n=0,407$; $0,248$ нм) и кварцем ($d/n=0,334$; $0,426$; $0,181$ нм), глинистый материал представлен гидрослюдой. В хотьковском трепеле опал полностью перешел в кристобалит и фиксируется пиком ($d/n=0,404$ нм). Помимо кремнезема в породе присутствует глинистый минерал в виде гидрослюды. Преимущественно гидрослюдистый характер глинистых фракций каменноярской опоки и хотьковского трепела отражаются на термограммах плавным, интенсивно выраженным эффектом дегидратации при $605-650$ °С. Химический и минералогический состав исследованного кремнистого сырья приведен в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Химический состав кремнистых пород, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Хотьковский трепел	78,20	7,18	4,10	2,39	1,21	0,26	1,37	4,89
Каменноярская опока	81,98	5,36	2,60	2,39	1,01	0,47	1,16	4,83
Потанинский диатомит	77,12	8,25	3,60	1,81	1,10	0,69	1,31	6,25

Таблица 2. Минералогический состав кремнистых пород, масс. %

Содержание минералов, %	Наименование сырья		
	Хотьковский трепел	Каменноярская опока	Потанинский диатомит
Опал	39	41	52
Монтмориллонит	3	-	14
Гидрослюда	21	18	9
Кристобалит	15	20	-
Кварц	9	12	15
Оксиды и гидроксиды железа	5	3	4
Карбонаты	4	2	1
Слюда	-	-	-
Органическое вещество	4	4	5

Результаты исследований и их обсуждение

Проведенными ранее предварительными исследованиями установлено значительное влияние минерализующих добавок на процессы полиморфных кварцевых превращений, в частности, на увеличение количества стеклофазы и снижение содержания кристобалита [1,2,4]. Решающим фактором использования низковязких минерализаторов является существенное изменение в системе полиморфных кварцевых превращений. Так, введение в глинистые массы минерализаторов в виде KCl, NaCl приводит к полному отсутствию в составе обожженных образцов кристобалита и значительному снижению содержания кварца, что обусловлено интенсивным растворением свободного кремнезема, а также избыточного аморфного кремнезема, образующегося после муллитизации при обжиге керамических масс и кристаллизующегося в кристобалит в расплавах минерализаторов, обладающих низкой вязкостью и поверхностным натяжением, хорошей смачиваемостью и растворимостью относительно кремнезема. Добавка высоковязкого стеклобоя не приводит к изменениям кварцевых превращений. Нашел экспериментальное подтверждение ряд растворимости кварца в расплавах минерализаторов, исходя из оценки активности расплавов минерализаторов в отношении растворимости SiO₂ по их динамической вязкости [2]. Установленное свойство низковязких минерализаторов растворять значительную часть кристаллического и аморфного кремнезема использовано по отношению к кремнистым породам за счет регулирования процесса структурообразования керамических масс и изменения свойств расплава,

создаваемого минерализующим компонентом. В связи с тем, что кремнистые породы, представленные месторождениями диатомитов, трепелов и опок сложены в значительной степени аморфным кремнеземом, представляется целесообразным изучение фазовых превращений при обжиге кремнистых пород с минерализующими добавками с целью улучшения физико-технических свойств готовых изделий из них, основной особенностью которых является высокое водопоглощение.

В качестве низковязкой минерализующей добавки исследована минерализующая добавка NaF с низкой вязкостью в температурном интервале обжига кремнистых пород ($\eta_{1000-1250\text{ }^{\circ}\text{C}} = (1,9-1,15) \text{ Па}\cdot\text{с}$), являющаяся одной из наиболее эффективных из числа исследованных минерализаторов и вводимая в массу в количестве от 0,7 до 2,1 % из расчета 1–3 % по Na₂O. Большим резервом минерализаторов силикатных систем являются неиспользуемые отходы алюминиевых заводов, получающиеся в результате производственных потерь криолита и продуктов его разложения из электролизных ванн при восстановлении металлического алюминия [3,5].

При электролитическом получении алюминия основными отходами производства являются шламы газоочистки, пыль электрофильтров, хвосты флотации угольной пены, сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита, смывные воды зумпфов, образующие смешанные отходы шламового поля (шламы), а также шамотная и угольная футеровка электролизеров. Химический состав отходов приведен в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав отходов алюминиевого производства

Наименование отходов	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	F ⁻	п.п.п.
Хвосты флотации угольной пены	0,13	6,2	0,06	-	-	12,44	0,1	12,14	68,93
Шламы газоочистки	0,24	18,54	3,7	0,79	0,32	23,02	3,13	26,01	24,25
Пыль электрофильтров	0,46	18,4	2,51	0,16	0,75	15,04	1	17	44,59
Смывные воды зумпфов	2,49	18,56	4,75	0,03	0,8	23,3	1,11	30,14	18,77
Смешанные отходы шламового поля	0,68	12,53	1,13	0,73	0,6	15,89	0,64	16,38	51,42
Отработанная шамотная футеровка электролизеров	65,64	20,85	2,75	0,9	0,86	4,21	0,23	2,53	2,09

Шламы алюминиевого производства характеризуются низкой вязкостью их минерализующих составляющих- криолита и флюорита ($\eta_{1000-1250\text{ }^{\circ}\text{C}} = (1,9-1,53) \text{ Па}\cdot\text{с}$). Минерально-петрографическая характеристика шлама представлена в таблице 4.

Таблица 4. Минерально-петрографическая характеристика шлама

Наименование минералов	Содержание, %	Описание минералов
Графит	70-73	Кристаллы черного цвета неправильной формы с металлическим блеском
Криолит	8-10	Пластинчатые кристаллы, прозрачные, блеск стеклянный (Np=1,34)
Корунд	5-6	Остроугольные зерна неправильной формы, бесцветные. Наблюдается также глинозем в аморфном состоянии
Флюорит	4-6	Бесцветные зерна (Np=1,73) неправильной формы, находятся в ассоциации с криолитом
Нефелин	2-3	Мелкие призматические кристаллы серого цвета, прозрачные (No=1,532–1,547; Np=1,529–1,542)
Диаспор	2	Тонкопластинчатые кристаллы
Топаз	3	Кристаллы призматической формы желтоватого цвета



Рисунок 1. Микроструктура шлама (увел.200): 1-графит, 2-криолит

Анализ дифрактограмм, соответствующих массам на основе диатомита и с минерализатором NaF показывает, что в обожженном диатомите при 1100 °С, кроме стекла и кварца, содержится и значительное количество кристобалита, кристаллизующегося из аморфного опалового кремнезема, кроме того наблюдаются образования муллита и гематита, фиксирующегося по линиям с $d/n = 0,269; 0,251; 0,169$ нм. С введением минерализатора NaF и увеличением его количества в массе до 2,1 %, фазовый состав обожженных образцов изменяется за счет полиморфных превращений в системе кремнезема. Увеличение количества стеклофазы связано с переходом части свободного кварца в расплав, о чем свидетельствует снижение интенсивности рефлексов кварца с $d/n = 0,426$ нм. Уменьшение содержания кристобалита в обожженных образцах, характеризующееся снижением интенсивности его рефлексов на дифрактограмме с $d/n = 0,407; 0,248$ нм объясняется частичным растворением в дополнительно образовавшемся расплаве аморфного кремнезема. Различие фазового состава масс с минерализаторами обуславливает изменение свойств образцов. Наиболее резкие

изменения свойств всех исследованных масс происходит при нагреве диатомита от 1050 до 1150 °С: кажущаяся плотность и прочность резко возрастают, а водопоглощение уменьшается.

Введение NaF в диатомитовую массу в количестве 0,7–2,1 % приводит к резкому увеличению прочности (до 115 МПа), соответственно существенно снижается водопоглощение: при 1150 °С у масс с 2,1 % NaF – приближается к нулю, кажущаяся плотность при этом возрастает до 1,9 г/см³. Действие NaF прослеживается уже с 1000 °С, что связано с появлением при 997 °С расплава минерализатора, низкие вязкость ($\eta = 1,9$ Па·с) и поверхностное натяжение ($\sigma = 140 \cdot 10^{-3}$ н/м) которого обеспечивают интенсивное образование жидкой фазы за счет растворения в расплаве свободного кварца и части аморфного кремнезема, что обеспечивает повышение физико-механических показателей изделий. Также эффективна добавка к диатомиту 6,3 % шлама алюминиевого производства, содержащая минерализующий компонент с $\eta = (1,7–1,9)$ Па·с и приводящая к повышению прочности на 25–30 МПа, снижению водопоглощения на 15 %. Однако наличие в шламе значительной углеродистой части (до 50 %), выгорающей в процессе обжига, приводит к некоторому повышению пористости изделий и ухудшению их физико-механических показателей в сравнении с действием NaF в количестве 1,4–2,1 %. Анализ дифрактограмм, соответствующих массам на основе опоки и с минерализатором, показывает, что обожженная опока при 1250 °С характеризуется наличием кварца и кристобалита, причем количество кристобалита в обожженном материале значительно больше, чем в исходной кремнистой породе, что связано, видимо, с рекристаллизацией опала в процессе обжига в кристобалит. С введением минерализатора NaF и увеличением его количества до 2,1 %, фазовый состав обожженных образцов за счет кварцевых превращений претерпевает изменения. Часть свободного кварца переходит в расплав, о чем свидетельствует резкое снижение пика кварца с $d/n = 0,334; 0,426; 0,181$ нм. Одновременно происходит снижение содержания в массе кристобалита, что подтверждается значительным понижением его рефлексов с $d/n = 0,407; 0,248; 0,284$ нм. Комплекс процессов, происходящих при обжиге опок, приводит к изменению физико-механических свойств образцов. Наиболее интенсивные изменения свойств в опоке отмечены с 1200 °С, когда в ней за счет присутствия щелочных и щелочноземельных оксидов происходит образование стеклофазы. Образование легкоплавких эвтектических смесей в данном температурном интервале возможно за счет наличия в исследуемой опоке глинистого вещества (≈ 15 %) и его аморфизации в процессе обжига и разложения карбонатов (≈ 3 %), идущих наряду с раскристаллизацией опала в кристобалит. Более интенсивное изменение свойств отмечено в опоке, содержащей низковязкие минерализаторы в виде 0,7–2,1 % NaF и 6,3 % шлама. Введение минерализаторов приводит к резкому увеличению прочности до 140 МПа и снижению водопоглощения при температуре обжига 1250 °С до 2–3 %, кажущаяся плотность этих масс возрастает до 2,05 г/см³. Действие

минерализаторов прослеживается с температуры 1100 °С, наряду с процессом раскристаллизации опала идет образование расплава минерализатора и частичное растворение в нем кремнезема, причем этот процесс идет активно ввиду низкой вязкости и поверхностного натяжения расплавов ($\eta_{1100\text{ °С}} = (1,45-1,75)$ Па·с, $\sigma_{1100\text{ °С}} = 135 \cdot 10^{-3}$ н/м), обеспечивающих хорошую растворимость кремнезема, что в свою очередь приводит к увеличению стеклофазы.

Аналогично действие минерализаторов на процессы структурообразования трепельных масс. Дифрактограммы, характеризующие структуру масс чистого трепела и с минерализаторами, свидетельствуют о наличии в обожженных массах кварца, кристобалита и гематита. С вводом 0,7–2,1 % NaF происходит снижение содержания в массах свободного кварца, связанное с его переходом в расплав, что подтверждается ослаблением рефлексов кварца с $d/n = 0,334; 0,426; 0,181$ нм, а также снижением содержания кристобалита, фиксирующегося менее интенсивными рефлексами с $d/n = 0,407; 0,248; 0,284$ нм. Это в итоге приводит к увеличению стеклофазы в обожженном материале и изменению физико-механических свойств образцов. Увеличение эффекта гематита подтверждает большую степень высвобождения железа из трепельной породы при обжиге и большую степень ее спекания с вводом минерализаторов. Наиболее резкие изменения показателей свойств исследованных масс происходят при нагреве трепела от 1150 до 1200 °С, что связано с появлением эвтектических расплавов в процессе аморфизации глинистого вещества и разложения карбонатов, содержащихся в трепеле. В массах, содержащих минерализаторы NaF и шлак, нарастание прочности и кажущейся плотности, а также снижение водопоглощения наблюдается при 1050 °С; идет образование расплава минерализатора и растворение в нем кремнезема. Введение в массу до 2,1 % NaF и 6,3 % шлама приводит к увеличению прочности до 60–100 МПа, снижению водопоглощения до 2–12 %, при этом кажущаяся плотность возрастает до 1,95 г/см³. Исследование процессов, происходящих при нагревании кремнистых пород, в частности, опоки, диатомита, трепела, показало, что на формирование структуры обожженного материала значительное влияние оказывает введение в массы минерализующих добавок, обладающих низкой вязкостью и поверхностным натяжением в температурном интервале обжига кремнистых пород и образующих при 1000–1250 °С жидкую фазу, частично растворяющую в себе свободный кварц и аморфный кремнезем. Процесс дополнительного образования стеклофазы обуславливает интенсификацию процесса спекания кремнистых пород и улучшение физико-механических свойств материала в процессе обжига – повышение прочности и кажущейся плотности, снижение водопоглощения спеченных масс.

Заключение

В процессе исследований по отношению к основным типам кремнистых пород определено установлена зависимость эффективности воздействия минерализаторов на

интенсификацию процессов структурообразования от реологических свойств минерализующих добавок, значительно возрастающая со снижением их вязкости и поверхностного натяжения в температурном интервале обжига керамики.

Список литературы

1. Волконский, Б. В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б. В. Волконский, Н. Ф. Коновалов, С. Д. Макашов. – М.: Изд. литературы по строительству, 1964. – 199 с.
2. Никифорова, Э. М. Минерализаторы в керамической промышленности / Э. М. Никифорова. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. – 108 с.
3. Никифорова Э. М. Влияние реологических свойств минерализаторов на процессы превращений кремнезема / Э. М. Никифорова, А. И. Никифоров // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы». Вып.7 / ГАЦМиЗ. – Красноярск, 2001. – С. 72–75.
4. Никифорова, Э.М. Эффективность действия минерализующих добавок / Э. М. Никифорова, А. И. Ефимов // Строительные материалы. – 1984. – № 7. – С. 24–25.
5. Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Никифоров А. И. Способ получения корундовой керамики // Патент России №2405756. 2010. Бюл. №34.

Рецензенты:

Федоров В.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой неорганической химии, ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», г. Красноярск.

Прошкин А. В., д.т.н., профессор, начальник лаборатории углеродистых и футеровочных материалов ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск.