

ОБЛИЦОВОЧНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА НА БАЗЕ КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Никифорова Э.М.¹, Еромасов Р.Г.¹, Ступко Т.В.², Кравцова Е.Д.¹, Спектор Ю.Е.¹

¹ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

²ГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», Красноярск, Россия (660049, г. Красноярск, пр. Мира, 90), e-mail: info@kgau.ru

Перспективным сырьем для получения керамических масс с малой усадкой, низкой температурой спекания являются различные отходы промышленности, химический состав которых соответствует или ориентируется на химический состав волластонита и рассматриваются как заменители последнего. С учетом теоретических предпосылок и исследований по синтезу волластонита наиболее перспективным для направленного синтеза данного минерала является нефелиновый шлам. Практическое использование нефелинового шлама при производстве облицовочных керамических материалов обусловлено группой термохимических свойств шлама, определяющих возможность высокотемпературного взаимодействия шлама в ряде физико-химических систем и формирования спеков на его основе. В статье представлены результаты исследований синтеза волластонита в системе CaO – SiO₂ в структуре облицовочных керамических материалов. Определены оптимальные технологические параметры получения облицовочных керамических материалов. Выявлена оптимальная область соотношения CaO/SiO₂, обеспечивающая достаточно высокий выход волластонита при соответствующей этому высокой прочности образцов на изгиб (18 – 27,5 МПа), при этом показатели водопоглощения соответствуют требованиям стандартов (менее 12 %).

Ключевые слова: нефелиновый шлам, волластонит, спекание, давление формования, молярное соотношение CaO/SiO₂, водопоглощение.

FACING CONSTRUCTION CERAMICS ON THE BASE OF CALCIUM-SILICATE INDUSTRIAL WASTES

Nikiforova E.M.¹, Eromasov R.G.¹, Stupko T.V.², Kravtsova E.D.¹, Spektor Y. E.¹

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

²Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, Russia (660049, Krasnoyarsk, Mira Prospect, 90), e-mail: info@kgau.ru

A promising raw material for ceramic materials with low shrinkage, low sintering temperature are the various industrial wastes, chemical composition of which corresponds to or is focused on the chemical composition of wollastonite, and are considered as substitutes for the latter. Given the theoretical background and research on the synthesis of wollastonite, the most promising for the direct synthesis of this mineral is nepheline sludge. Practical use of nepheline in the production of ceramic materials due to facing a group of thermochemical properties of sludge, determining the possibility of high-temperature interaction of sludge in some physico-chemical systems and the formation of cakes based on it. The results of research synthesis of wollastonite in the system CaO - SiO₂ in the structure facing ceramic materials. The optimal process parameters for obtaining facing ceramic materials. The optimum area ratio CaO/SiO₂, provides a sufficiently high output corresponding to that of wollastonite at high flexural strength of the samples (18 - 27.5 MPa), and the figures correspond to the standards of water absorption (less than 12 %).

Keywords: nepheline, wollastonite, sintering, molding pressure, molar ratio CaO/SiO₂, water absorption.

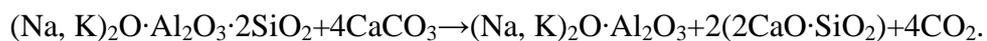
Введение

Принципы получения малоусадочных масс за счет различных кальциевосиликатных смесей базируются на теории и практике керамического производства. Для создания малоусадочных, в то же время высокопрочных структур, предпочтительным является синтез

таких кальцийсодержащих минералов как волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и др. Синтез волластонита наиболее предпочтителен ввиду образования в структуре конечного продукта каркаса из разнонаправленных игольчато-волоконистых кристаллов, что обеспечивает высокую механическую прочность, незначительное термическое расширение. Синтез волластонита преимущественно происходит из CaO и SiO_2 с образованием соединений $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [1,2].

Методика исследований

Для направленного синтеза волластонита исследован нефелиновый шлам, образующийся при извлечении глинозема из нефелиновых пород. Нефелин-сиенитовая порода Кия-Шалтырского месторождения, как основной сырьевой материал Ачинского глиноземного комбината (Красноярский край), представлена преимущественно алюмосиликатом натрия - нефелином ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$), а также биотитом, кальцитом, альбитом, авгитом, эгирином. В процессе переработки нефелинового сырья образуется алюминатный раствор и нефелиновый (белитовый) шлам β - Ca_2SiO_4 , являющийся продуктом выщелачивания нефелино-известковых спеков, образовавшихся по реакции:



Наряду с двухкальциевым силикатом, как указывают исследователи [5], в составе нефелинового шлама могут присутствовать алюмосиликаты натрия и кальция, карбонат кальция, гидросиликаты кальция, гидроокись железа и др. Минералогически нефелиновый шлам представлен β - C_2S ($d/n = 0,278; 0,274; 0,260$ нм), α - C_2S ($d/n = 0,271; 0,276; 0,287$ нм); C_4AH_{15} ($d/n = 0,790; 0,286; 0,166$ нм), C_3AH_6 ($d/n = 0,230; 0,228; 0,514$ нм), CaCO_3 ($d/n = 0,304; 0,228; 0,209$ нм), арагонитом ($d/n = 0,340; 0,198; 0,270$ нм). Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы «Netzch».

Результаты исследований и их обсуждение

При изучении процессов силикатообразования в бинарной системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ основывались на предположении, что основное влияние на выход волластонита оказывают молярное соотношение CaO/SiO_2 , температура и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования [3,4]. Для получения облицовочной керамики шихту составляли из нефелинового шлама в смеси с кварцевым песком и его аналогами-отходами, глиной, стеклобоем и рассчитывали на кристаллизацию низкоосновных силикатов кальция (таблица 1).

Таблица 1. Составы опытных масс и свойства обожженных образцов

Номер состава	Расчетный химический состав шихты, масс.%									Молярное отношение CaO/SiO ₂	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	п.п.п			
1	41,19	9,24	0,06	3,21	35,13	1,35	4,31	0,16	3,19	0,91	13,0	24,0
2	41,82	12,8	0,06	3,49	30,39	1,26	6,58	0,22	4,19	0,78	16,7	27,5
3	46,13	9,82	-	4,24	29,6	1,27	4,29	0,16	4,26	0,67	11,8	22,5
4	49,17	10,22	-	3,63	28,89	1,24	2,33	0,12	3,98	0,63	11,6	18,0
5	46,0	9,49	-	4,85	27,30	1,43	5,73	0,20	4,96	0,63	15,0	21,0
6	46,67	9,91	-	3,81	28,70	1,46	3,58	0,16	5,59	0,66	14,4	24,3
7	58,76	13,40	-	4,70	28,97	1,88	4,63	0,25	7,30	0,71	14,0	25,8
8	48,90	11,1	-	3,90	24,10	1,50	3,80	0,21	6,18	0,53	9,5	18,0

При разработке составов масс учитывались термодинамические расчеты, в соответствии с которыми при соотношении $\text{CaO/SiO}_2 \leq 1$ наиболее устойчивым соединением будет моносилкат кальция по реакции $\text{C}_3\text{S} + \text{S} = 2\text{CS}$. При этом учитывалась возможность синтеза ларнита даже при соотношении $\text{CaO:SiO}_2 = 1:1$ вследствие значительной разницы в размерах частиц CaO и SiO₂ в условиях существенного избытка кальция по реакции: $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (ларнит) [1,2]. При повышении температуры реакция в результате массопереноса развивается в глубину частиц кварца, начинается синтез волластонита как в результате непосредственного взаимодействия CaO и SiO₂, так и превращения ларнита в волластонит по реакции: $\text{CaSiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaSiO}_3$. Эти реакции могут интенсивно протекать при температуре 1050 °C [1,2].

Оценку степени спеченности керамического черепка на основе нефелинового шлама и происходящих при этом процессов силикатообразования в зависимости от изменения молярного соотношения CaO/SiO₂ проводили по таким показателям керамических образцов опытных составов (1–8) как водопоглощение (%), предел прочности при изгибе (МПа), а также по анализу интенсивности линий процесса волластонитообразования на дифрактограммах (мм). Анализ дифрактограмм кристаллизационных структур составов 1–8 свидетельствует об интенсивном образовании волластонита ($d/n = 0,297; 0,373; 0,352$ нм) и подтверждает выбранную рабочую гипотезу исследования о возможности и условиях кристаллизации волластонита, как новообразования, на основе составов с нефелиновым шламом. Анализ данных, представленных в таблице 1, свидетельствует о взаимосвязи молярного соотношения CaO/SiO₂ со свойствами обожженных образцов. Так, при одинаковой температуре обжига (1070 °C) при увеличении соотношении CaO/SiO₂ происходит рост водопоглощения керамического черепка и соответствующий этому рост прочности образцов при изгибе. Наиболее интенсивно этот процесс происходит в интервале соотношения CaO/SiO₂ от 0,5 до 0,9, что очевидно совпадает с ростом процесса кристаллизации волластонита и подтверждается дифрактограммами соответствующих этому соотношению составов масс. Рост водопоглощения, сопровождающий синтез волластонита, связан с формированием каркаса из разнонаправленных игольчато-волокнистых кристаллов

волластонита, определяющего повышенную пористость. Одновременно данный каркас определяет высокие физико-механические свойства конечного продукта (таблица 1). Увеличение CaO/SiO_2 более 1 не оказывает существенного влияния на изменение пористости, что связано, с формированием в структуре черепка, предположительно, кальциевых силикатов более высокой основности. Некоторое снижение водопоглощения при отклонении соотношения CaO/SiO_2 от оптимального происходит за счет увеличения в продукте SiO_2 либо $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Интенсивность пика наивысшей пористости практически совпадает с пиком максимальной прочности и максимальной интенсивности волластонитообразования при соотношении $\text{CaO/SiO}_2 = 0,9 \dots 1$. С учетом ограничения водопоглощения фасадных плиток из шлакосодержащих масс в 12% и плиток для внутренней облицовки стен в 16 % составы 3,4,8 выбраны перспективными для получения фасадной облицовочной плитки, составы 5,6,7,1 – для получения облицовочных плиток для внутренней облицовки стен.

Оценку оптимальных технологических параметров, обеспечивающих более высокий выход волластонита для фасадной керамической плитки проводили в области исследованных составов 3,4,8 (соотношение $\text{CaO/SiO}_2 = 0,57 \dots 0,63$) для фасадной керамической плитки по интенсивности рефлексов волластонита ($d/n = 0,297; 0,383; 0,352$ нм) в зависимости от изменения отдельных технологических параметров (давления прессования, тонины помола сырьевых материалов, температуры обжига, времени изотермической выдержки). Контролируемыми параметрами являлись также водопоглощение образцов и их удельная плотность. С ростом температуры водопоглощение образцов исследованных составов снижается, растет их удельная плотность. При этом наименьшее водопоглощение и наибольшую удельную плотность имеет состав с минимальным соотношением CaO/SiO_2 .

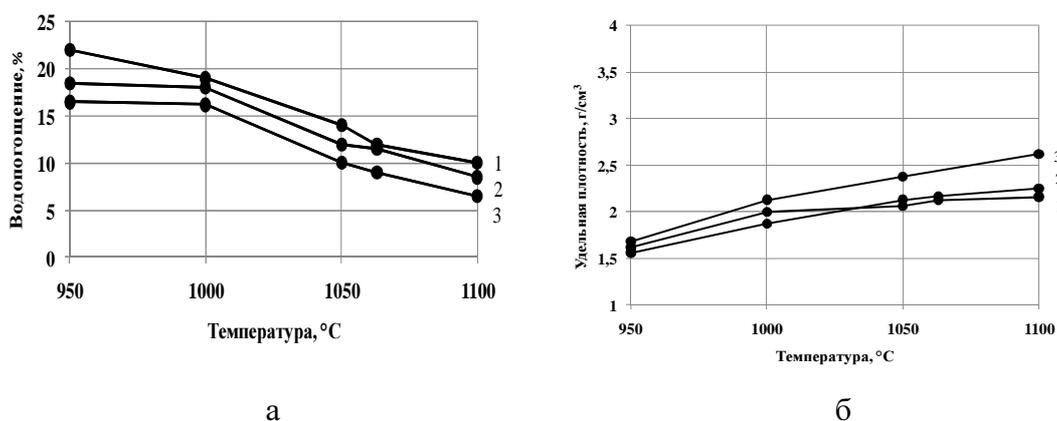


Рисунок 1. Зависимость водопоглощения (а) и удельной плотности (б) образцов от температуры обжига (1– $\text{CaO/SiO}_2=0,67$; 2– $\text{CaO/SiO}_2=0,63$; 3– $\text{CaO/SiO}_2=0,53$)

Для изучения кинетики волластонитообразования образцы состава 3 обжигали при температуре 1070 °С в изотермических условиях с выдержкой 1 ... 4 ч. Синтез β -CaSiO₃ протекает наиболее полно в течение первых 60–100 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки ведет к незначительному увеличению выхода волластонита.

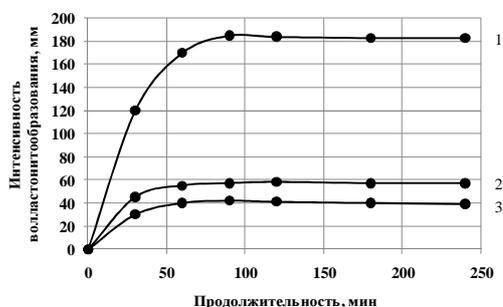


Рисунок 2. Зависимость интенсивности образования волластонита от продолжительности выдержки при оптимальной температуре изотермического обжига 1070 °С состава 3 (1–пик с межплоскостным расстоянием 0,297 нм; 2– 0,383 нм, 3–0,352 нм)

Дисперсность исходных материалов также оказывает интенсивное воздействие на полноту протекания процесса синтеза волластонита. Для изучения ее влияния рассевом на ситах были приготовлены смеси с остатками на сите 0,063- от 0 до 12 %. Образцы обжигали при 1070 °С с оптимальной изотермической выдержкой продолжительностью 100 мин. Повышение тонины помола (рисунок 3), определяющее повышенную удельную поверхность и поверхностную энергию компонентов приводит к увеличению выхода волластонита. Максимальная интенсивность образования волластонита отмечена для наиболее тонкой фракции (менее 0,063 мм).

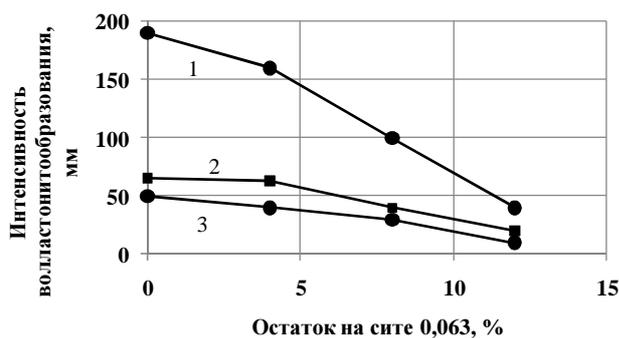


Рисунок 3. Зависимость интенсивности образования волластонита от дисперсности исходного материала при оптимальной температуре обжига 1070 °С состава 3 (1–пик с межплоскостным расстоянием 0,297 нм; 2– 0,383 нм, 3–0,352 нм).

Исследование влияния давления формования образцов на ход силикотообразования в системе CaO–SiO₂ показало, что изменение давления формования от 10 до 30 МПа не оказывают существенного влияния на интенсификацию процесса синтеза волластонита.

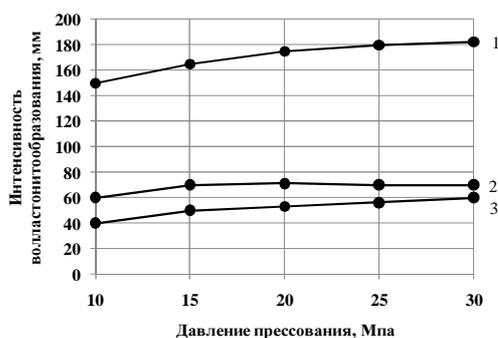


Рисунок 4. Зависимость интенсивности образования волластонита от давления прессования состава 3 (1–пик с межплоскостным расстоянием 0,297 нм; 2–0,383 нм, 3–0,352 нм)

На основании выявленных технологических параметров (температура обжига 1070 °С, время изотермической выдержки – 100 минут, тонина помола – полное прохождение через сито 0,063, давление прессования – 30 МПа) выявлено оптимальное молярное соотношение CaO/SiO_2 в области составов 3,4,8, обеспечивающие максимальных выход волластонита и соответствующие 0,67 (состав 3).

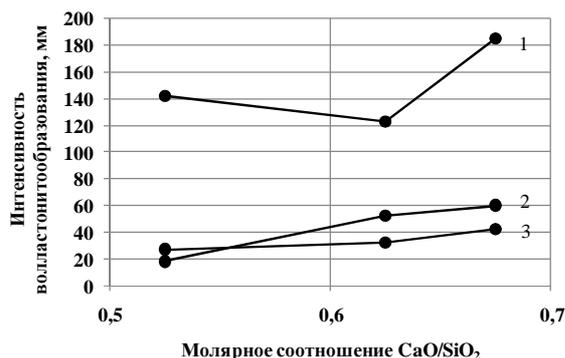


Рисунок 5. Зависимость интенсивности образования волластонита состава 3 от соотношения CaO/SiO_2 при оптимальных технологических параметрах (1–пик с межплоскостным расстоянием 0,297 нм; 2– 0,383 нм, 3–0,352 нм)

При данном соотношении обеспечивается максимальная интенсивность кристаллизации волластонита для пиков интенсивности $d/n = 0,297; 0,383; 0,352$ нм. Выявленная оптимальная область соотношения CaO/SiO_2 соответствует области молекулярных составов шихт, обеспечивающих необходимые свойства керамического черепка. Молекулярная формула массы, обеспечивающая при температуре 1070–1100 °С черепок с водопоглощением менее 12 % и удельной плотностью более $2,5 \text{ г/см}^3$ соответствует: $0,77 - 0,82 \text{ SiO}_2; 0,09 - 0,11 \text{ Al}_2\text{O}_3; 0,02 \text{ Fe}_2\text{O}_3; 0,43 - 0,53 \text{ CaO}; 0,03 \text{ MgO}; 0,02 \text{ K}_2\text{O}; 0,02 - 0,04 \text{ Na}_2\text{O}$.

Проведено исследование структуры спеченных керамических масс с целью прогнозирования долговечности керамических материалов разработанных оптимальных

составов. Поверхность плитки состава 8 макроскопически ровная, относительно гладкая, без видимых трещин и пор. Под микроскопом поверхность плитки пятнистая, микробугристая. Поры редкие, очень мелкие 10–15 мкм, редко 25–80 мкм. Часть из них уходит на глубину. Форма чаще всего неровная. Вокруг редких крупных обломков видны трещины усадки, уходящие на глубину. В целом, пористость поверхности плитки составляет 1 %. В горизонтальном разрезе наблюдаются редкие мелкие поры различной формы: от угловатой неправильной до округлой и изометричной. Размеры их составляют от нескольких до 80 мкм в поперечнике. Преобладают поры размером 25–30 мкм. В поперечном разрезе отмечается несколько большее количество пор, чем в горизонтальном сечении плитки, что является следствием направления действия усилий прессования. В целом пористость, видимая под световым микроскопом, составляет 1–3 %. Керамическая плитка на основе состава 8 характеризуется незначительной пористостью (на поверхности – 1%, в разрезе – 1–3%) и достаточно полным спеканием.

Заключение

Для создания малоусадочных, в то же время высокопрочных структур, перспективными являются кальциево-силикатные системы. Синтез волластонита, как наиболее предпочтительной кристаллической фазы с учетом его керамической технологической ценности, обеспечивает получение изделий на основе нефелинового шлама, характеризующихся достаточно низкой усадкой, высокой прочностью при изгибе и морозостойкостью.

Проведенные исследования свойств готовой продукции оптимальных составов подтвердили прогнозы о благоприятной пористости образцов, обеспечивающей высокие эксплуатационные свойства керамических материалов.

Список литературы

1. Гальперина М.К., Грум-Грижмайло О.С. Синтез волластонита из трепела // Стекло и керамика. –1982. №2. –С. 16–17.
2. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии. –М.: Промстройиздат, 1954. –371 с.
3. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Гриценко Д.А., Осокин Е.Н., Таскин В.Ю. Синтез керамических облицовочных материалов в системе CaO – SiO₂ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4. URL: www.science-education.ru/104-6670
4. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса//Патент России №2412129. 2011. Бюл. №5.

5. Шморгуnenко Н. С., Корнеев, В. И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства [Текст]: учеб. пособие / Н. С. Шморгуnenко, В. И. Корнеев. – М.: Металлургия. –1982. – 128 с.

Рецензенты:

Михлин Юрий Леонидович, д.х.н., главный научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, г.Красноярск.

Бурмакина Галина Вениаминовна, д.х.н., старший научный сотрудник, главный научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, г.Красноярск.