

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ КАЛЬЦИЙ- СИЛИКАТНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Еромасов Р.Г.¹, Никифорова Э.М.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

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

Направленный синтез полезных кристаллических фаз на стадии формирования кристаллизационных структур является перспективным направлением получения изделий с минимальными огневой усадкой и высокой однородностью. Для создания малоусадочных и высокопрочных структур предпочтительным является использование природного или синтетического волластонита $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а также его синтез на стадии обжига преимущественно из CaO и SiO_2 . Основное влияние на выход волластонита оказывают молярное соотношение CaO/SiO_2 , дисперсность сырьевых материалов, температура и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования. Для направленного синтеза волластонита в качестве перспективного сырья исследован нефелиновый шлам, образующийся при извлечении глинозема из нефелиновых пород. В оптимальном диапазоне соотношения CaO/SiO_2 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.

Ключевые слова: нефелиновый шлам, волластонит, спекание, давление формования, молярное соотношение CaO/SiO_2 , водопоглощение.

OPTIMIZATION OF PROCESS PARAMETERS OBTAINING FACING CERAMIC MATERIALS BASED ON CALCIUM SILICATE MAN-MADE MATERIALS

Eromasov R.G.¹, Nikiforova E.M.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

Directed synthesis of crystalline mineral phases in the stage of crystallization structures is promising for obtaining products with minimal firing shrinkage and. To create a low shrinkage and high strength structures is preferable to use natural or synthetic wollastonite $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, and its synthesis at the stage of firing mainly CaO and SiO_2 . The main influence on the yield of wollastonite have a molar ratio of CaO/SiO_2 , the dispersion of the raw materials, the temperature and duration of isothermal holding, and the manner and molding pressure. For the direct synthesis of wollastonite as a promising material investigated nepheline sludge generated during the extraction of alumina from nepheline rocks. In the optimal ratio between the maximum intensity provided CaO/SiO_2 wollastonite crystallization peak intensity for $d/n = 0,297; 0,383; 0,352$ nm. The optimum area CaO/SiO_2 ratio corresponds to the molecular composition of the charge, providing the necessary properties of the ceramic crock.

Keywords: nepheline, wollastonite, sintering, molding pressure, molar ratio CaO/SiO_2 , water absorption.

Введение

Использование вторичных сырьевых материалов и отходов производств является перспективным направлением для развития керамической промышленности. Это позволяет снизить себестоимость продукции и экономить традиционное керамическое сырьё. Кроме

того, решается проблема получения материалов, эффективных с точки зрения энергосбережения и с необходимыми эксплуатационными свойствами.

Многочисленные керамические исследования направлены на синтез полезных кристаллических фаз на стадии формирования кристаллизационных структур [4]. При скоростном обжиге изделия должны обладать минимальными огневой усадкой и, как следствие, высокой однородностью. Для создания малоусадочных и высокопрочных структур предпочтительным является использование природного или синтетического волластонита CaO-SiO_2 , а также его синтез на стадии обжига преимущественно из CaO и SiO_2 с образованием помимо волластонита $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, и $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ [2]. В системе CaO-SiO_2 взаимодействие протекает в несколько стадий: первоначальным продуктом реакции является двухкальциевый силикат, который постепенно насыщается кремнеземом, переходя в менее основные соединения – ранкинит и волластонит. Синтез волластонита обуславливает образование в структуре конечного продукта каркаса из разнонаправленных игольчато-волоконистых кристаллов [1,2]. $\beta\text{-Ca}_3\text{SiO}_3\text{O}_9$ относится к группе силикатов-пироксенов. Строение волластонита $\beta\text{-Ca}_3\text{SiO}_3\text{O}_9$ – цепочное с кольцевым радикалом SiO_3O_9 , с периодом по оси $\beta=7,3 \text{ \AA}$, обеспечивающее табличную структуру кристаллов волластонита [2,7].

Керамическая ценность волластонита состоит в высоких технологических и эксплуатационных свойствах: изделия имеют высокую механическую прочность, незначительное термическое и влажностное расширение и, вследствие этого, повышенную цекоустойчивость [1,2]. Кроме того, моносиликат кальция обладает низкой теплопроводностью в сочетании с высокой термо- и химической стойкостью.

Определенно установлено, что основное влияние на выход волластонита оказывают молярное соотношение CaO/SiO_2 , дисперсность сырьевых материалов, температура и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования [3,4]. Однако, практически отсутствуют исследования по оптимизации данных технологических параметров с целью направленного получения облицовочной керамики с максимальными показателями прочности и морозостойкости.

Методика исследований

Для направленного синтеза волластонита в качестве перспективного сырья исследован нефелиновый шлам, образующийся при извлечении глинозема из нефелиновых пород. Нефелиновый шлам – эгириновые отходы, образующиеся при переработке редкоземельных руд. Основными химическими компонентами нефелинового шлама являются CaO и SiO_2 , составляющие в сумме 85–88 масс. %. Практическое использование нефелинового шлама при производстве облицовочных керамических материалов

обусловлено группой его термохимических свойств, определяющих возможность его высокотемпературного взаимодействия в ряде физико-химических систем и формирования спеков на его основе [8]. 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/h= 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). Объектом исследований является лежалый нефелиновый шлам, характерной особенностью которого является повышенное содержание карбонатных соединений в сравнении со свежими пробами шлама. Карбонатные соединения дополнительно образуются в нем, очевидно, за счет взаимодействия двухкальцевого силиката шлама с атмосферным диоксидом углерода в процессе хранения его в отвалах. Минералогически состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. РФА проводили с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов (ИПС ФИ). Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы «Netzch». Исходные сырьевые материалы первоначально измельчали в щековой дробилке ШД -6 до крупности менее 1мм. Для получения мелкой фракции компановскую глину и обогащенный кварцевый песок измельчали в кольцевой мельнице ROCKLABS, которая позволяет получать порошки с размером частиц менее 70 мкм. Рассев исходных компонентов шихты осуществлялся с использованием ситового анализатора ВПТ 220. Фракционный состав лежалого в отвалах нефелинового шлама приведен в таблице 1, химический состав исходных компонентов шихты в таблице 2.

Таблица 1. Фракционный состав нефелинового шлама

Материал размером фракций, мм	+1	-1 +0,8	-0,8 +0,5	-0,5 +0,315	-0,315 +0,08	-0,08 +0,056	<0.056
Нефелиновый шлам лежалый	10,3	6,44	16,02	24,7	35,34	2,89	3,94

Исходным сырьем для проведения исследований являются нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината, глина Компановского месторождения и песок кварцевый обогащенный.

Таблица 2. Химический состав сырьевых материалов, масс. %

Материал	Содержание									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	CO ₂	п.п.п
Нефелиновый шлам АГК	22- 23	53- 55	1-2	–	–	1-2	1-2	–	17-20	1-4
Глина компановская	66- 68	1,5-2	16-18	3-5	1-2	1	1-2	0,5	–	1,5- 10

Кварцевый песок	96-98	0,2	0,2	0,1	0,2	1	0,1	–	–	0,1-2
-----------------	-------	-----	-----	-----	-----	---	-----	---	---	-------

Результаты исследований и их обсуждение

Параметрами оптимизации выбраны водопоглощение, % (Y_1); кажущаяся плотность, г/см³ (Y_2); прочность на сжатие, МПа (Y_3), являющиеся важными показателями эксплуатационных свойств, обеспечивающих долговечность изделий. В качестве факторов воздействия изучены отношение CaO/SiO₂ (X_1); время изотермической выдержки, мин (X_2); температура обжига, °C (X_3); давление формования, МПа (X_4). Выбор факторов базировался на предварительных исследованиях [3]. Для достижения соотношений CaO/SiO₂ выполнен расчет вещественного состава керамической шихты согласно химическому составу исходных компонентов. Составы опытных масс приведены в таблице 3.

Таблица 3. Составы опытных масс, масс. %

Молярное отношение CaO/SiO ₂	Содержание сырьевых компонентов		
	Нефелиновый шлам	Глина	Песок
0,4	30	62	8
0,6	44	48	8
0,8	54	38	8

Расчетные химические составы шихт при различном соотношении CaO/SiO₂ представлены в таблице 4.

Таблица 4. Расчетный химический состав шихты, масс. %

Молярное отношение CaO/SiO ₂	Содержание							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O+ Na ₂ O	SO ₃
0,4	60,8	11,9	21,3	2,4	1,18	0,9	1,5	0,02
0,6	54,39	9,7	30,6	1,9	1,2	0,7	1,5	0,01
0,8	49,9	8,1	37,2	1,5	1,2	0,6	1,4	0,02

Факторы, влияющие на процесс получения облицовочного керамического материала и интервалы их варьирования приведены в таблице 5.

Таблица 5. Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	Нулевой уровень	Интервал варьирования	Верхний уровень	Нижний уровень
CaO/SiO ₂	0,6	0,2	0,8	0,4
Время выдержки, мин	120	60	180	60
Температура обжига, °C	1125	25	1150	1100

Давление формования, МПа	35	5	40	30
-----------------------------	----	---	----	----

Расчетные уравнения регрессии для параметров оптимизации (Y_1 , Y_2 , Y_3) имеют вид:

$$Y_1 = 12,92 + 2,46x_1 - 1,53x_2 - 4,29x_3 - 0,65x_{13} - 0,97x_{23} - x_{24};$$

$$Y_2 = 1,79 - 0,07x_1 + 0,03x_3 + 0,02x_4 + 0,02x_{24};$$

$$Y_3 = 35,54 - 9,64x_1 + 3,04x_2 + 22,50x_3 - 3,75x_{13}.$$

Зависимости изменения параметров оптимизации от исследованных факторов воздействия приведен на рисунках 1–3. Анализ представленных зависимостей свидетельствует о наибольшем влиянии соотношения CaO/SiO_2 и температуры обжига образцов на рост плотности и прочности спеченной керамики и соответствующего им снижения водопоглощения.

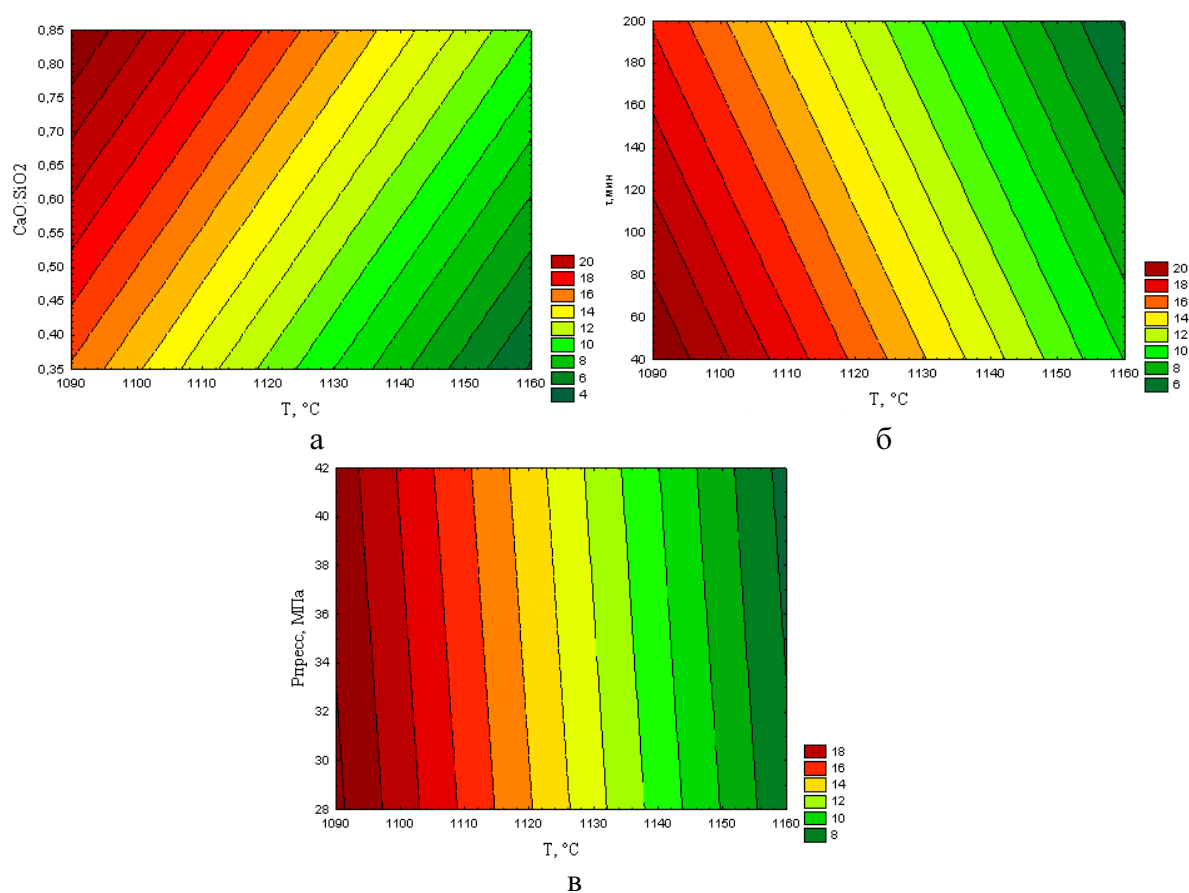


Рисунок 1. Зависимость водопоглощения от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (а), времени выдержки (б), температуры спекания (в) при фиксированном давлении формования

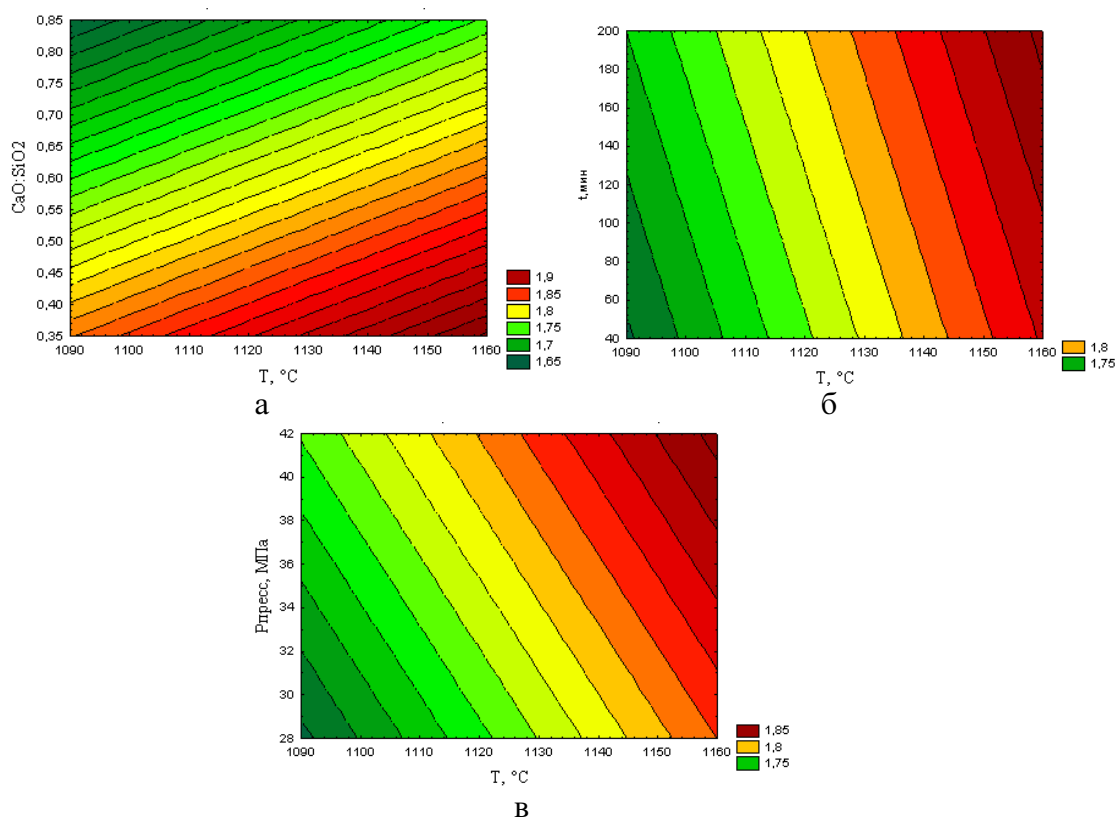


Рисунок 2. Зависимость кажущейся плотности от температуры обжига и соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (а), времени выдержки (б), давления формования (в)

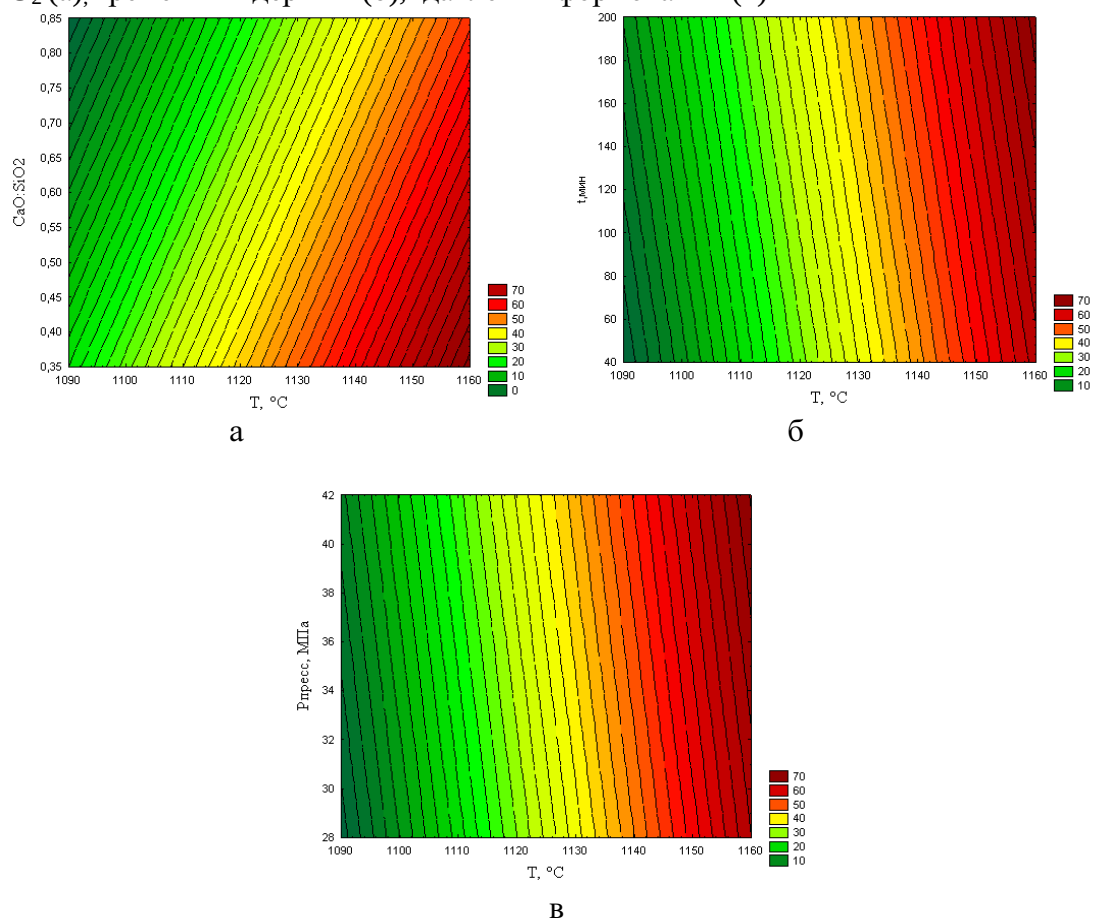


Рисунок 3. Зависимость прочности при сжатии от температуры обжига и соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (а), времени выдержки (б), давления формования (в)

Минимальные значения водопоглощения (до 4 %) и максимальные значения прочности (до 70 МПа) и плотности (до 1,9 г/см³) достигаются при оптимальном диапазоне соотношений CaO/SiO₂ от 0,4 до 0,8 и температуре обжига 1100–1150 °С. Выявленные оптимальные диапазоны технологических параметров напрямую совпадают с интенсивным процессом образования волластонита (рис. 4), создающего плотный каркас, препятствующий изменению объема [1].

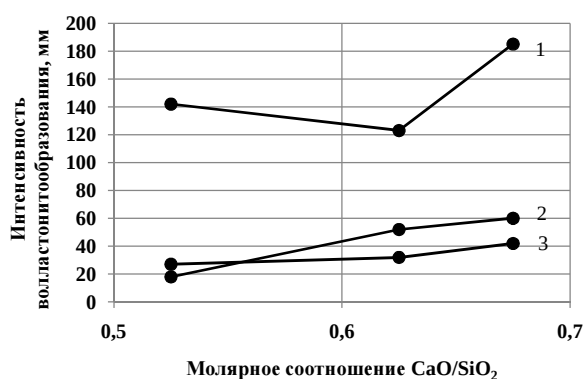


Рисунок 4. Зависимость интенсивности образования волластонита от соотношения CaO/SiO₂ при оптимальных технологических параметрах состава 3 (1–пик с межплоскостным расстоянием 0,297 нм; 2–0,383 нм, 3–0,352 нм)

В исследованном диапазоне соотношения CaO/SiO₂ обеспечивается максимальная интенсивность кристаллизации волластонита для пиков интенсивности $d/n = 0,297; 0,383; 0,352$ нм. Выявленная оптимальная область соотношения CaO/SiO₂ 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 г/см³ соответствует: 0,77–0,82 SiO₂; 0,09–0,11Al₂O₃; 0,02 Fe₂O₃; 0,43–0,53 CaO; 0,03 MgO; 0,02 K₂O; 0,02–0,04 Na₂O.

Заключение

Керамическая ценность волластонита, обеспечивающего высокие эксплуатационные свойства керамических материалов, положена в основу направленного синтеза полезных кристаллических фаз на стадии формирования кристаллизационных структур. Показана эффективность использования нефелинового шлама, как перспективного сырьевого материала для синтеза волластонита. Минимальные значения водопоглощения и максимальные значения прочности и плотности достигаются при оптимальном соотношении CaO/SiO₂ от 0,4 до 0,8 и температуре обжига 1100–1150 °С. В выявленном оптимальном

диапазоне CaO/SiO_2 обеспечивается максимальная интенсивность кристаллизации волластонита.

Список литературы

1. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование волластонита в производстве керамических изделий //Материаловедение 2004. № 10. 47–52.
2. Гальперина М.К., Грум-Гризмайло О.С. Синтез волластонита из трепела // Стекло и керамика. –1982. №2. –С. 16–17.
3. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Гриценко Д.А., Осокин Е.Н., Таскин В.Ю. Синтез керамических облицовочных материалов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4. URL: www.science-education.ru/104-6670.
4. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Перспективы получения керамических облицовочных материалов в системе CaO-SiO_2 на техногенных продуктах. // Сб.научных трудов: Современные технологии освоения минеральных ресурсов. Материалы 7-ой Международной научно-технической конференции. Красноярск СФУ, 2011. 127–130.
5. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И. Сырьевая смесь для производства керамической облицовочной плитки//Патент России №2412129. 2011. Бюл. №5.
6. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И. Способ изготовления облицовочной керамики//Патент России №2431625. 2011. Бюл. №29.
7. Шиманский А.ф., Погодаев А.М., Самойло А.С., Верещагин В.И. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе // Огнеупоры и техническая керамика 2009. № 3. 40–44.
8. 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.