

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Ступко Т. В., Раева О. В., Шестаков И. Я.

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

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

Эффективность использования фтора в силикатных системах определяется существенным изменением кристаллизационных структур при термической обработке керамических материалов. Установлено, что добавка к каолину фторсодержащих минерализаторов с динамической вязкостью в интервале обжига $\eta = (0,6-6) \text{ Па} \cdot \text{с}$ приводит к ускоренному фазообразованию в продуктах обжига. Характерным является тот факт, что добавки NaF и CaF_2 взаимодействуют с каолинитом и продуктами его разложения до температуры максимального экзотермического эффекта, образуя твердые растворы с оксидами алюминия и кремния при 900°C и эвтектические расплавы друг с другом или с компонентами шихты. По отношению к гидрослюдисто-монтмориллонитовой глине установлено значительное снижение температуры диссоциации CaCO_3 в присутствии минерализатора NaF и сдвиг зоны декарбонизации в область более низких температур.

Ключевые слова: «хвосты» флотации, флюорит, спекание, вязкость, минерализаторы, водопоглощение, прочность, морозостойкость.

THE USE OF FLUORINATED MINERALIZER IN SILICATE SYSTEMS

Eromasov R. G., Nikiforova E. M., Stupko T. V., Raeva O. V., Shestakov I. Y.

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

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

Effective use of fluoride in silicate systems determined a significant change in the structure of the crystallization heat treatment of ceramic materials. Found that the addition of fluoride to the kaolin mineralizing with dynamic viscosity in the range of firing $h = (0,6-6) \text{ Pa} \times \text{s}$ results in the acceleration phase formation in the products of burning. A characteristic feature is the fact that the addition of NaF and CaF_2 interact with kaolinite and its degradation products to a temperature maximum exotherm to form solid solutions with the oxides of aluminum and silicon at 900°C and the eutectic melt with each other or with the components of the charge. In relation to hydromica montmorillonite clay found a significant reduction in the dissociation temperature of CaCO_3 in the presence of NaF and mineralizer shift decarbonization zone to lower temperatures.

Key words: "tails" of the flotation, fluorite, sintering, viscosity, mineralizes, water absorption, durability, resistance to frost.

Введение

Требования к степени спекания, физико-механическим и эксплуатационным свойствам керамических строительных изделий возрастают, а возможность использования в массах плавней ограничивается определенными пределами, связанными с особенностями структурообразования и деформации систем глина – плавень. Активное влияние на процессы спекания керамических систем оказывают добавки различных минерализаторов. Эффективность использования фтора в силикатных системах отмечают многие исследователи и указывают на интенсификацию процессов структурообразования при термической обработке, на совершенствование кристаллизационных структур и обеспечение существенного повышения физико-механических показателей строительной керамики.

Добавка 1 % NaF увеличивает интенсивность эндотермического эффекта, обусловленного дегидратацией и удалением межслоевой воды, усиливает эффект, связанный с разрушением решетки каолинита и его дегидратацией, приводит к увеличению интенсивности диссоциации кальцита и смещению максимума соответствующего эндотермического эффекта в область более низких температур, а также существенно увеличивает степень дисперсности частиц дисперсной фазы, число их контактов. Массы с добавкой фторида натрия характеризуются значительной интенсивностью рефлексов муллита, что свидетельствует о росте его количества и совершенствовании морфологии кристаллов. Б. Лексе в своих многочисленных исследованиях по вопросу минерализации керамических масс указывает на повышение степени дефектности кристаллических решеток породообразующих минералов при введении в массы фторида алюминия [1].

Ускорение процесса спекания при совместном введении малых добавок Na_2SiF_6 и ПАВ отмечает Г. В. Куколев [1, 2]. Продукты диссоциации кремнефтористого натрия способствуют разрушению кристаллических решеток глинистых минералов, уменьшению размеров сиботаксических групп расплава путем разрыва связей Si–O–Si, что снижает его поверхностное натяжение и вязкость, повышает способность расплава к перекристаллизации твердых фаз. В результате изменяются кремнекислородные и алюмокремнекислородные комплексы, род и размеры которых определяются величиной атомарного отношения O/Si расплава и свойствами Me^{n+} [1]. С уменьшением величины O/Si и одновременно с ростом указанной энергии взаимодействия $\text{Me}^{n+} - \text{O}^{2-}$ увеличиваются размеры комплексов и число кислородных анионов вокруг Me^{n+} . Фтор играет роль кислорода, замещая последний. Практическим результатом работы исследователей в области применения фторидов в качестве минерализаторов строительной керамики явилась разработка составов масс с использованием как чистых оксидов – фторидов лития, бария и магния, криолита Na_3AlF_6 , так и отходов промышленности [2]. Среди наиболее часто применяющихся добавок в стеклах и стеклокристаллических материалах в порядке убывания их значения MeF , TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , ZnO , MeS . Накопленный экспериментальный материал и заводская практика позволяют считать фтор общепринятым интенсификатором варки стекла, а также катализатором кристаллизации стеклокристаллических материалов [1, 2]. Использование фторидов в качестве катализаторов кристаллизации основано на их способности – вызывать в стекле изменения, позволяющие при повторном нагревании выделять фторосодержащие зародыши, облегчающие кристаллизацию маточной фазы. Фтор вызывает деструкцию сетки стекла за счет разрыва связей Si–O–Si и появления ослабленных локальных связей Si–F, что, в свою очередь, приводит к понижению температуры плавления стекла и его вязкости [1].

Методика исследований

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». Термореологические свойства фторсодержащих добавок представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термореологические характеристики фторсодержащих минерализующих добавок

Термореологические характеристики	Наименование минерализатора			
	KF	NaF	Na ₃ AlF ₆	CaF ₂
Температура плавления, °С	846	997	975	1360
Экспериментальная температура растечения, T _{эксп.р.} , °С	896	1047	1025	1410
Вязкость при T _{эксп.р.} , Па·с	1,6	1,7	2,75	4,5
Поверхностное натяжение при T _{эксп.р.} , Н/м·10 ³	125	133	148	216
Работа когезии расплавов минерализаторов при T _{пл.} , Н/м·10 ³	260	284	310	440
Краевой угол смачивания расплавом минерализатора керамической сырцовой массы θ при T _{пл.} , град	64	75	81	106
Работа адгезии расплава минерализатора с керамической сырцовой массой W _а при T _{пл.} , Н/м·10 ³	180	175	172	155
Коэффициент растекания минерализатора S при T _{пл.}	70	101	124	277
Удельная растекаемость на обожженной керамической подложке ρ _к при T _{эксп.р.} , м ² /Г·10 ³	1,1	1	0,91	0,55
Удельная растекаемость на сырцовой керамической подложке ρ _{к.с.} при T _{эксп.р.} , м ² /Г·10 ³	3,1	3	2,8	1,5
Удельная растекаемость на металлической подложке ρ _{м.} при T _{эксп.р.} , м ² /Г·10 ³	7,9	7,2	6,4	4

Результаты исследований и их обсуждение

По основным термореологическим свойствам в период начала плавления (таблица 1) выявлен ряд активности фторсодержащих минерализаторов, располагающихся в следующем убывающем порядке: KF>NaF>Na₃AlF₆>CaF₂. В данной последовательности происходят: снижение удельной растекаемости минерализующих добавок на всех типах исследованных подложек, возрастание вязкости, поверхностного натяжения, когезии расплавов минерализаторов, повышение краевого угла смачивания и падение адгезии расплавов к керамической сырцовой подложке. Установлено, что добавка к каолину фторсодержащих минерализаторов с η=(0,6–6) Па·с приводит к ускоренному фазообразованию в продуктах обжига, о чем свидетельствует возросшая интенсивность экзотермического эффекта. Кроме того, минерализаторы переводят максимум процесса фазообразования в область более низких температур. Так, добавка CaF₂ сдвигает температуру экзотермического эффекта на 10°, добавки NaF, Na₃AlF₆ –на 20°. Характерным является тот факт, что добавки NaF и CaF₂ взаимодействуют с каолинитом и продуктами его разложения до температуры

максимального экзотермического эффекта, образуя твердые растворы с оксидами алюминия и кремния при 900 °С, и эвтектические расплавы друг с другом или с компонентами шихты. Реакции взаимодействия фторсодержащих минерализаторов с глинистым веществом при 985 °С, ввиду более низкой температуры их плавления, проходят между каолинитом, продуктами его распада и расплавами этих солей.

Доказана несостоятельность теории, по которой реакции протекают более эффективно всегда преимущественно с соединениями, имеющими наиболее низкую температуру плавления. Эффективность воздействия расплавов минерализаторов на процессы новообразований в керамическом черепке, характеризующиеся первым экзотермическим эффектом на термограммах, не совпадает с рядом активности минерализаторов по температуре плавления. Анализируя термограммы каолина с минерализующими добавками, имеющими температуру плавления ниже температуры первого экзотермического эффекта, по активности своего воздействия на данный процесс (по интенсивности пика и его максимальной температуре) минерализаторы могут быть расположены в ряд, в соответствии с их динамической вязкостью добавок при температуре плавления, что делает возможным объяснить степень активности минерализаторов в отношении к процессам, характеризующимся на термограммах первым экзотермическим эффектом в зависимости от их терморологических свойств, в частности, от динамической вязкости минерализаторов [3, 4]. По отношению к глинистому минералу монтмориллониту проведено сравнительное исследование поведения при нагревании бентонита и гидрослюдистомонтмориллонитовой глины, как без добавок, так и с добавками NaF, вводимыми в состав керамической массы по 1 % Na₂O. Введение добавок NaF приводит к увеличению интенсивности эндотермического эффекта с максимумом в 116 °С для бентонита и в 130 °С для глины и сдвигает процесс, обусловленный дегидратацией и удалением межслоевой воды из решетки монтмориллонита в область более низких температур на 15°. По отношению к гидрослюдистомонтмориллонитовой глине установлено значительное снижение температуры диссоциации CaCO₃ в присутствии минерализатора NaF и сдвиг зоны декарбонизации в область более низких температур, о чем свидетельствует смещение максимума эндотермического эффекта, соответствующего данному процессу и характеризующемуся максимальным пиком в 805 °С для глины.

Температура плавления минерализаторов NaF выше температуры диссоциации карбоната кальция CaCO₃, что дает основание предположить, что реакции взаимодействия между минерализатором и карбонатом кальция идут в твердой фазе с образованием твердых растворов, способствующих деформации кристаллических решеток реагирующих компонентов и повышению их реакционной способности. Образование твердых растворов

объясняется увеличением амплитуды колебания ионов Na^+ вокруг своего геометрического центра при 600–700 °С и близости величины его ионного радиуса к радиусу Ca^{2+} , что создает условия для внедрения иона Na^+ в кристаллическую решетку CaCO_3 , CaO [1, 2]. На термограммах сразу же после эндотермического эффекта диссоциации CaCO_3 обнаружены эндотермические эффекты при температуре 810 °С в массах с минерализаторами NaF , что может быть связано с появлением жидкой фазы при температурах ниже температуры плавления минерализатора, за счет образования легкоплавких эвтектик минерализатора и карбоната кальция. Это наблюдение вполне согласуется с данными Н. А. Торопова, указывающего на образование жидкой фазы в системе NaF-CaCO_3 при 400–600 °С [1]. Значительно больший по интенсивности пик эндотермического эффекта, связанного с появлением жидкой фазы у масс с содержанием NaF , характеризует более активный процесс ее образования, что связано с низкой вязкостью жидкой фазы, образованной минерализатором NaF в глине в период диссоциации кальцита и, как следствие, – увеличением количеством расплава за счет активизации процесса растворения в нем карбоната кальция. Установленное значительное уменьшение интенсивности пика эндотермического эффекта, связанного с диссоциацией кальцита в массе глины и NaF , вызвано перекрытием его экзотермической реакцией образования силикатов кальция, являющегося следствием прямого ускорения воздействия гидрослюды и монтмориллонита глины и содержащихся в них минерализаторов на диссоциацию карбонатов. Судя по приведенным выше данным, минерализующее действие ряда фторсодержащих веществ приводит к ускорению термических превращений в глинистых системах, повышению их реакционной способности, причем, эффективность воздействия минерализаторов на данные процессы находится в зависимости от реологических характеристик в температурном интервале обжига керамических масс. Сформулированные принципы оценки минерализаторов по их термореологическим свойствам позволили выбрать, проверить и рекомендовать перспективные отходы промышленности плавленого шпатовой подотрасли [2, 5]. Химический состав фторсодержащих отходов приведен в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав техногенных продуктов, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	F^{-1}	п.п.п.
«Хвосты» обогащения флюоритовых руд (калангуйские «хвосты» – Читинская обл.)	80,29	4,11	1,15	3,23	1,11	0,49	1,78	3,33	3,80
«Хвосты» обогащения флюоритовых руд	63,32	10,38	5,19	5,89	1,25	0,60	3,40	3,99	5,66

(кяхтинские «хвосты» – республика Бурятия»)									
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Отходы промышленности вводили в керамические массы в эквивалентных по содержанию низковязких минерализаторов соотношениях (1–2 % по катион-кислородному компоненту) с учетом минералогического состава отходов. В таблице 4 приведены составы масс с минерализаторами-отходами промышленности, вязкость минерализующего компонента в отходах в данном интервале температур и физико-механические свойства обожженных образцов. Исследования проведены по отношению к низкосортному глинистому сырью трех месторождений Сибирского региона. Как следует из приведенных данных (таблица 4), при эквивалентном содержании минерализующего компонента прочность обожженных образцов повышается с понижением вязкости комбинированного минерализатора. Добавка «хвостов» флотации флюоритовых руд в количестве 5–15 %, содержащих низковязкий комбинированный минерализатор с $\eta_{850-1050^{\circ}\text{C}}=(4,90-4,25)$ Па·с, приводит к повышению прочности образцов, обожженных при 1050 °С, на основе садовой глины – на 45 %, бадалыкской – на 45 %, анзевинской – на 37 %, а также снижает температуру обжига изделий на 50°. Наиболее интенсивное действие хвостов флюоритовых руд на процессе спекания керамических масс прослеживается с 1000 °С, что доказывает эффективность комбинированного минерализатора из CaF_2 , обладающего низкой динамической вязкостью ($\eta=4,5$ Па·с) при высокой температуре плавления (1360 °С) и полевых шпатов, обладающих высокой вязкостью ($\eta=10^8$ Па·с) при достаточно низкой температуре плавления (1100–1200 °С).

Таблица 3. Составы масс с минерализующими добавками и физико-механические свойства обожженных образцов

Индекс масс	Количество и вид отходов, содержащих минерализующие компоненты, масс %	Содержание минерализатора по катион-кислородному компоненту, масс %	Вязкость минерализатора в интервале спекания, Па·с при 850–1050 °С	Прочность при сжатии, МПа при соответствующих температурах обжига, °С			
				900	950	1000	1050
на основе садовой глины							
1	-	-	-	9,6	12,4	18,4	20,6
2	«хвосты» флюоритовых руд 15	1	4,9-4,25	14,6	18,2	27,4	29,8
3	«хвосты» флюоритовых руд 5	0,3	4,9-4,25	13,2	17,0	27,9	29,0

на основе бадалыкской глины							
4	-	-	-	5,3	7,5	12,5	17,5
5	«хвосты» флюоритовых руд 15	1	4,9-4,25	10,3	12,2	17,0	22,1
6	«хвосты» флюоритовых руд 5	0,3	4,9-4,25	10	12,2	16,4	22,2
на основе анзебинской глины							
7	-	-	-	7,8	11,8	15,4	17,8
8	«хвосты» флюоритовых руд 15	1	4,90-4,25	12,9	17,3	21,4	24,5
9	«хвосты» флюоритовых руд 5	0,3	4,90-4,25	12,6	17,4	21,3	24,0

Низковязкий минерализатор, как было указано ранее, обладает хорошей смачивающей способностью и растворимостью относительно кремнезема, содержащегося в садовой глине в расплаве минерализатора, о чем свидетельствуют значительное снижение рефлексов кварца с $d/n=0,334$ нм и увеличение фона аморфной стеклофазы при угле дифракции 24° . В целом данный процесс увеличивает количество жидкой фазы при спекании керамических масс, что и предопределяет преимущество садовой глины, при введении в состав керамических масс на ее основе «хвостов» флотации флюоритовых руд.

Заключение

Экспериментально установлено, что минерализаторы с динамической вязкостью $\eta=(0,6-6,0)$ Па·с активизируют процессы формирования керамических дисперсных структур, начиная с процессов разрушения кристаллических решеток, диссоциации, полиморфных превращений минералов (в особенности кремнезема), образования жидкой фазы и формирования кристаллических фаз.

Выявлен оптимальный диапазон термореологических свойств низковязких минерализаторов, определяющий максимальное улучшение физико-технических свойств керамических изделий: вязкость $\eta=(0,6-3)$ Па·с, удельную растекаемость $\rho_{к.с.}=(5,9-2,8)\cdot 10^{-3}$ м²/г, поверхностное натяжение $\sigma_{ж}=(59-160)\cdot 10^{-3}$ н/м. Сформулированные принципы оценки минерализаторов по их термореологическим свойствам позволили выбрать, проверить и рекомендовать ряд перспективных отходов промышленности плавиковошпатовой подотрасли, содержащих комплекс низковязких ($\eta=(1,5-4,90)$ Па·с) минерализаторов.

Список литературы

1. Волконский Б. В., Коновалов Н. Ф., Макашов С. Д. Минерализаторы в цементной промышленности. – 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., Еромасов Р. Г., Васильева М. Н., Симонова Н. С., Таскин В. Ю. Фазовые превращения в системах полиминеральное глинистое сырье – примеси – минерализатор // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3; URL: www.science-education.ru/103-6206.
4. Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Таскин В. Ю., Аникина В. И. Влияние термореологических свойств минерализаторов на формирование керамических структур // Вестник СибГАУ. – Красноярск 2011. Выпуск 2 (35). – С. 174–179.
5. R. G. Eromasov, E. M. Nikiforova. Forecasting properties of facing construction ceramics on the base of industrial wastes. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 5 (2011). P. 547–556.

Рецензенты:

Пашков Геннадий Леонидович, д-р техн. наук, профессор, Член-корреспондент РАН, Советник РАН,. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.

Кузнецов Петр Николаевич, д-р хим. наук, в.н.с., лаборатории гидрометаллургических процессов. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.