

На снимке видны нитевидные кристаллы (это нитрид алюминия) и отчетливо фиксируется некоторая часть стекловидных образований (прозрачные пленки между частицами). Энергодисперсионный анализ этих областей показывает, что состав стекла близок к кордиеритовому, обогащенному глиноземом. При последующей термообработке активированных шихт, в которые введены сожженные смеси, эти метастабильные фазы кристаллизуются сами и являются центрами кристаллизации вновь синтезируемого кристобалита. Уже после обжига при температуре 1200 °С рефлексы кристобалита на рентгенограмме образца с 0,5 масс.% добавки становятся доминирующими. Одновременно синтезируется муллит (рис.2).

Добавки, полученные при горении металломинеральных смесей, вводились в количестве 0,5; 1 и 1,5 масс.% в исходные минеральные смеси. Как показано на графиках рисунка 3, введение добавок СВ синтеза реально активирует синтез кордиерита.

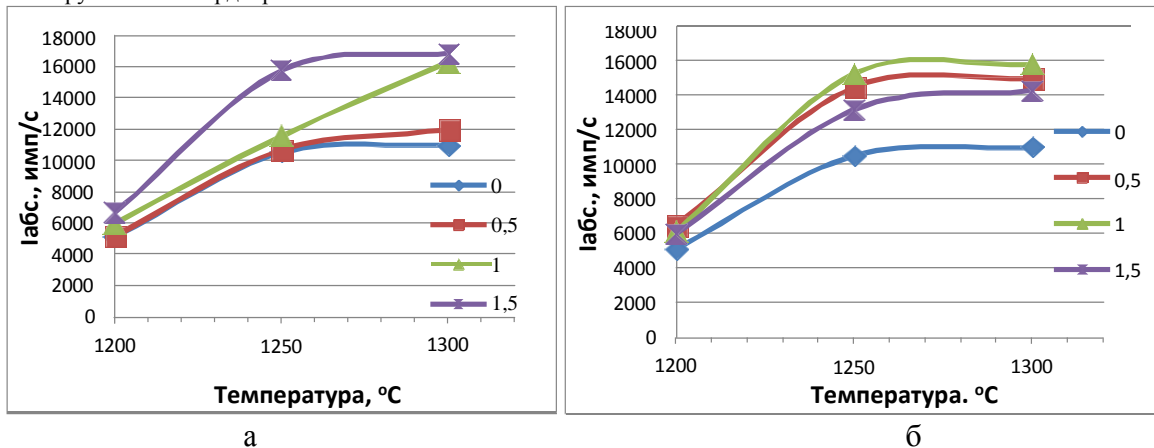


Рис.3 Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита (0,845нм) состава В1 от содержания активирующей добавки 2.0(а) и 2.1 (б) и температуры термообработки

Следует отметить, что эффективность синтеза зависит и от исходного состава сжигаемой активирующей добавки: в случае увеличения, в её составе нанопорошка алюминия максимальный эффект достигается при введении меньшего количества добавки в сырую минеральную смесь.

Литература

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск: Изд. СО РАН. – 1999.
2. Дятлова Е.М, Миненкова Г.Я., Колонтаева Т.В. Интенсификация спекания муллит-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов. //Стекло и керамика. 2000. – №12. – С.24-27.
3. Орданьян С.С., Васильева А.М., Степаненко Е.К. Термостойкая керамика на основе муллит-кордиерит и муллит-сподумен.//Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №11. – С.24-27.
4. Хабас Т.А., Мельников А.Г., Ильин А.П.. Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения.// Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – №11. – С.14-19.

ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ ПРИ ФТОРАММОНИЙНОЙ ОБРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ

Ш. М. Шарафеев

Научный руководитель, профессор В. М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время, активно исследуются процессы химического взаимодействия природного сырья с различными фторирующими агентами (плавиковой кислотой, фторидом аммония, гидрофторидом аммония и другими). Технология фтораммонийной обработки получила широкое применение, поскольку обладает рядом преимуществ, среди которых можно выделить относительно невысокую температуру протекающих процессов, а также простоту разделения продуктов фторирования [1 – 8].

Изучены и описаны процессы фтораммонийной обработки отдельных природных минералов и горных пород. Работы в данной области, в основном, посвящены получению материалов при переработке отходов горнодобывающих производств [3, 6], активации руд и химически инертных концентратов для облегчения их вскрытия [2, 9], регулированию фазового состава керамических материалов, кристаллической основой которых являются силикатсодержащие минералы, входящие в состав природного сырья [1, 5].

Результаты по изучению фтораммонийного разложения силикатов различной структуры показали, что кинетика процессов фторирования зависит от структуры исходного минерала [4]. В современной кристаллохимии отмечаются различия в закономерностях строения кристаллических решеток силикатов в зависимости от размеров катионов, входящих в состав минералов, поэтому для выявления закономерностей процессов фторирования целесообразно проводить данные исследования на группе минералов, имеющих

сопоставимые размеры катионов в решетке. В работе рассмотрены процессы, протекающие при фтораммонийной обработке группы природных силикатов магния, включающей в себя в себя минералы островного (форстерит), цепочечного (энстатит) и слоистого (талък) строения.

Цель работы. Изучить влияние строения кристаллических решеток природных силикатов магния на процессы деструкции, происходящие при их фтораммонийной обработке.

Методика проведения работы. В предположении, что в результате реакции минералов с гидрофторидом аммония (ГФА) должно образоваться промежуточное соединение состава $MgO \cdot 0,25SiO_2$ в результате обескремнивания структуры с образованием гексафторсиликата аммония (ГФСА) [3, 5, 8], были рассчитаны компонентные составы шихт по соответствующим уравнениям реакций (таблица 1).

Таблица 1

Составы шихт исследуемых систем

Реакция	Содержание ГФА в шихте, масс. %
Талък $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O + 9,75NH_4HF_2 \rightarrow 3(MgO \cdot 0,25SiO_2) + 3,25NH_3 + 7,5H_2O + 3,25(NH_4)_2SiF_6$	59,5
Энстатит $MgO \cdot 4SiO_2 + 4,5NH_4HF_2 \rightarrow MgO \cdot 0,25SiO_2 + 1,5NH_3 + 1,5H_2O + 1,5(NH_4)_2SiF_6$	56,1
Форстерит $2MgO \cdot 4SiO_2 + 1,5NH_4HF_2 \rightarrow 2(MgO \cdot 0,25SiO_2) + 0,5NH_3 + H_2O + 0,5(NH_4)_2SiF_6$	37,8

Сырьевые материалы взвешивались на аналитических весах, тщательно растирались в ступке и помещались в корундовый тигель конической формы. Реакция минералов с ГФА проводилась с участием жидкой фазы (температура плавления ГФА – 126°C), для этого смесь выдерживалась 60 минут в безградиентной печи при температуре 150°C с последующей термической обработкой при 350°C для удаления образующегося ГФСА (температура сублимации 320°C). Для изучения минералообразования в процессе нагрева производился обжиг в печи с выдержкой при температурах 1100, 1200 и 1300°C.

Результаты. На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов после стадии сублимации ГФСА в сравнении с рентгенограммами образцов исходных минералов.

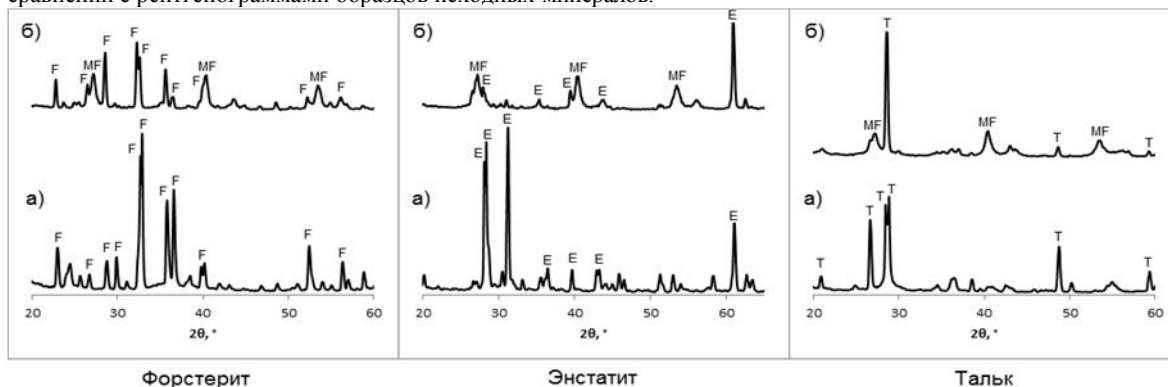
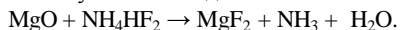


Рис. 1 Рентгенограммы образцов исходных минералов (а) и образцов после сублимации ГФСА (б)
MF - фторид магния, F – форстерит, E – энстатит, T – талък

В первую очередь стоит отметить появление кристаллической фазы фторида магния, что свидетельствует о взаимодействии ГФА с магниальной частью минералов по реакции:



Наблюдается уменьшение и размывание основных рефлексов исходных минералов, что говорит о разрушении их первоначальной кристаллической структуры. Форстерит в большей мере устойчив к действию фторирующего агента по сравнению с талъком и энстатитом (что согласуется с результатами работы [4]).

На рисунке 2 представлены рентгенограммы образцов после обжига. В целом наблюдается закономерность образования в конечной системе фаз форстерита (как конечного продукта разрушения исходных структур) и фазы оксида магния. Это свидетельствует о том, что в процессе фтораммонийной обработки преобладает взаимодействие фторирующего агента с кремнекислородной частью минерала, в результате упорядочивания дефектной структуры при обжиге избыточный оксид магния кристаллизуется в отдельную фазу. Стоит отметить образование в результате обжига фазы норбергита $2MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 4MgF_2$ – представителя относительно редких в природе силикатов островного строения группы гумита. Анализ диаграммы состояния системы $MgO - MgF_2 - SiO_2$ свидетельствует об образовании в системе легкоплавких эвтектик, что подтверждается анализом продуктов обжига при увеличении температуры.

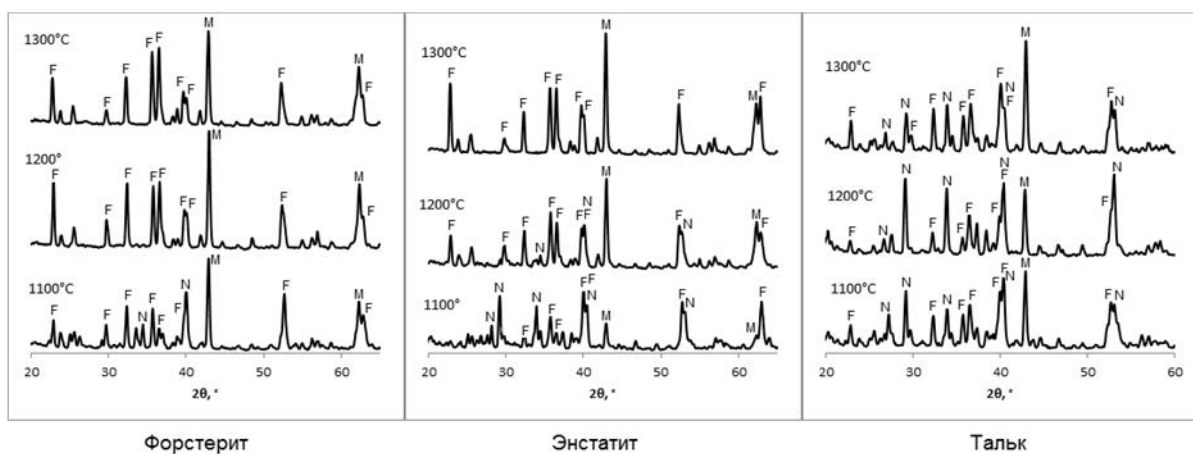


Рис. 2 Рентгенограммы образцов после высокотемпературного обжига
М – оксид магния, F – форстерит, N – норбергит

Результатом взаимодействия минералов с ГФА является слабоупорядоченная дефектная структура неопределенного химического состава, отчасти сохраняющая структурные мотивы исходных минералов. В ходе реакции происходит не только обескремнивание исходных силикатов магния, но и взаимодействие ГФА с магниевой составляющей минерала. В процессе высокотемпературного обжига образовавшийся фторид магния вступает во взаимодействие с образованием островных силикатов группы гумита.

Литература

1. Использование топазового сырья в технологии алюмосиликатных огнеупоров / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, В.В. Горбатенко и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – № 9. – 2007. – С. 42 – 46.
2. Исследование процесса активации упорных урансодержащих руд аммонийно-фторидными растворами / М.А. Гулюта, В.А. Андреев, А.С. Буйновский и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324, № 3. – С. 53 – 59.
3. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом / Л.П. Демьянова, А.С. Буйновский, В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 77 – 81.
4. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидродифторидом аммония / Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапташ, Е.Б. Меркулов, В.Ю. Глуценко // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2002. – Т.5. – С. 1465 – 1471.
5. Погребенкова В.В. Синтез муллитокорундовых материалов из природного алюмосиликатного сырья по фторидной технологии и получение высокоглиноземистой керамики на их основе: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук // ТПУ. – Томск, 2010. – 194 с.
6. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова и др. // Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25, № 3. – С. 66 – 74.
7. Смороков А.А. Фтораммонийный метод переработки циркона // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции. – Томск, 2015. – С. 196 – 197.
8. Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония / А.С. Федин, Ф.А. Ворошилов, А.С. Кантаев, О.А. Ожерельев // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т.323, № 3. – С. 23 – 27.

КИСЛОТОУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А. С. Шульженко

Научный руководитель, доцент И. Б. Ревва

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Химически стойкими называют материалы, способные в течение длительного времени противостоять действию жидких или газообразных активных химических веществ. Наиболее распространенными химическими агентами являются кислоты или щелочи, поэтому керамические материалы, хорошо противостоящие этим веществам, называют кислотостойкими и щелочестойкими или в более широком смысле – кислотоупорами.

Керамические кислотоупорные материалы характеризуются способностью в течение длительного времени противостоять воздействию жидких коррозионных сред. Традиционно они используются для строительства трубопроводов, газоходов, футеровки аппаратов на химических предприятиях. Отличительной особенностью таких материалов является – невысокая пористость и низкие значения водопоглощения. В промышленных масштабах выпускаются кислотоупорные плитки, трубы, кирпичи и фасонные изделия.

Для производства керамических кислотоупорных материалов и изделий используют огнеупорные и тугоплавкие глины, различающиеся по гранулометрическому и минералогическому составу.