

Образцы в виде цилиндров использовались для получения значений объемной массы после обжига и значений предела прочности при сжатии, таблетки – для определения огневой усадки и водопоглощения после обжига. Результаты исследования приведены на рисунке 1.

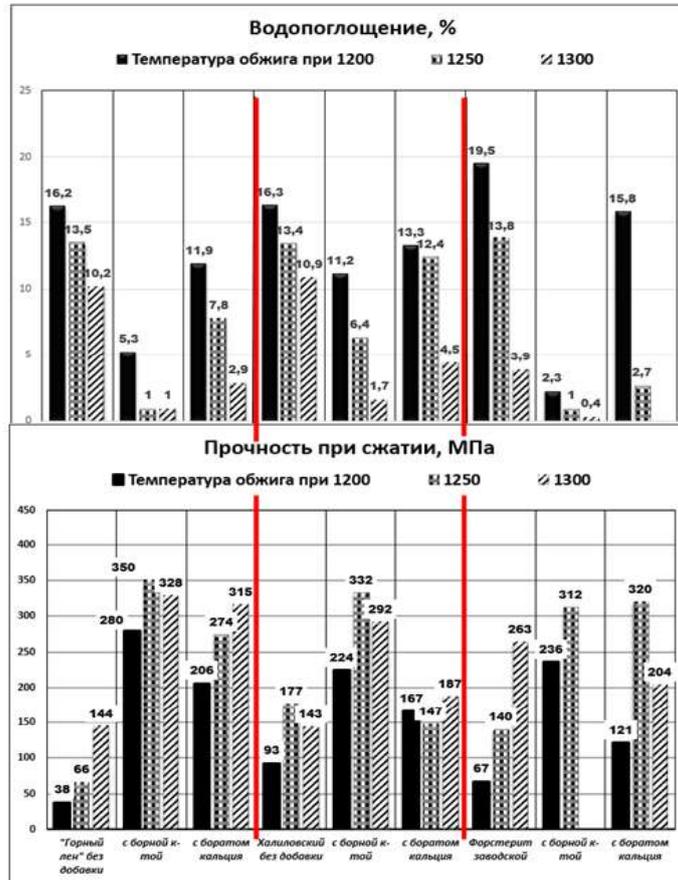


Рисунок 1 Влияние борсодержащих добавок на процесс спекания образцов из исследуемых масс в интервале температур 1200 – 1300 °С

Исследования влияния борсодержащих добавок на процесс спекания и упрочнения образцов на основе серпентинитовых пород показали, что введение обеих добавок (как борной кислоты, так и бората кальция), в целом, положительно сказалось на процессе спекания композиций из обоих серпентинитов. При этом выявлено, что интенсивность флюсующего действия борсодержащих добавок зависит от вида серпентинитов. В частности установлено, что наиболее активно борсодержащие добавки улучшают спекание серпентинита «Горный лен» во всем используемом температурном интервале (1200-1300 °С).

Если рассматривать влияние добавок на спекаемость орско-халиловского серпентинита, то прослеживается зависимость активности добавок от температуры предварительного прокаливания серпентинита: наибольшая спекаемость, судя по величине водопоглощения, характерна для образцов на основе серпентинита, прокаленного при 1300 °С по сравнению с серпентинитом, прокаленным при 1100 °С.

Сопоставление влияния вида используемых борсодержащих добавок на упрочнение прессованных образцов из исследуемых серпентинитов свидетельствует о более высокой эффективности действия борной кислоты по сравнению с боратом кальция.

ВАНАДИЙЦИРКОНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ЦИРКОНА

Ш.М. Шарафеев

Научный руководитель - профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Природный циркон – единственный цирконийсодержащий минерал, месторождения которого представляют промышленный интерес для добычи. Часть добываемого циркона используется в качестве сырья для производства огнеупоров и некоторых видов керамики, другая часть подвергается глубокой физико-химической переработке для получения металлического циркония, диоксида циркония, а также различных солей циркония. Однако циркон не имеет собственных месторождений: он содержится в относительно небольших количествах в

ильменит-рутиловых россыпях ($\text{FeO} \times \text{TiO}_2$, TiO_2), что обуславливает тот факт, что объемы выпуска цирконового концентрата в большой степени зависят от спроса на титаносодержащее сырье, что приводит к негативному влиянию на экономику предприятий, занимающихся выпуском изделий на основе цирконийсодержащих материалов. Для развития горнодобывающих комплексов необходимо дополнительно стимулировать спрос на цирконовый концентрат путем разработки новых технологий переработки циркона и получения цирконийсодержащих материалов [6].

В настоящее время активно исследуются плазменные способы обработки цирконового концентрата с последующим разделением активированных компонентов системы с помощью фторидных реагентов [5]. Достоинством подобных технологий является возможность получать диоксид циркония высокой чистоты, при этом сопутствующими продуктами являются чистые оксиды РЗЭ, оксид кремния и оксид гафния. Данный способ является перспективной альтернативой существующим методам переработки циркона, в основе которых лежит предварительное его сплавление с щелочами при высоких температурах и последующая обработка солей цирконатов различными реагентами.

Практический интерес представляет использование частично обработанного гидрофторидом аммония (ГДФА) плазмодиссоциированного циркона (ПДЦ), поскольку при этом можно регулировать химический состав материала за счет удаления кремнезема и дополнительно активировать зерна диоксида циркония, поскольку в этом случае образуется фторид циркония [4]. Таким образом, можно получать разнообразные материалы в системе $\text{ZrSiO}_4 - \text{ZrO}_2$. Данная технология потенциально применима в технологии цирконовых пигментов [3].

Цель работы. Получение $\text{V} - \text{ZrSiO}_4$ пигментов на основе цирконового концентрата, распыленного в плазме и подвергнутого фторидной активации.

Методика проведения работы. В работе был использован продукт плазменной обработки природного цирконового концентрата марки КЦЗ, который измельчался до величины удельной поверхности, равной $7 \text{ м}^2 / \text{г}$, измеренной на ПСХ-2. В качестве фторирующего агента использовался гидрофторид аммония квалификации ч.д.а. по ГОСТ 9546-75. Составы шихт ПДЦ с ГДФА (приведены в таблице 1) рассчитывались согласно уравнению реакции (1).

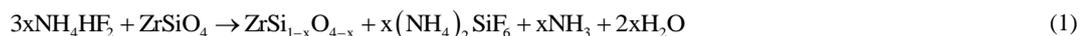


Таблица 1

Компонентные составы шихт для фторирования

| № | Значение x по уравнению (1), моль | Массовое содержание плазмодиссоциированного циркона, мас. % | Массовое содержание гидрофторида аммония, мас. % | Теоретическая формула продукта фторирования |
|-------|-------------------------------------|---|--|---|
| PDZ-0 | 0,00 | 100,0 | 0,0 | ZrSiO_4 |
| PDZ-1 | 0,05 | 95,5 | 4,5 | $\text{ZrSi}_{0,95}\text{O}_{3,9}$ |
| PDZ-2 | 0,10 | 91,4 | 8,6 | $\text{ZrSi}_{0,90}\text{O}_{3,8}$ |
| PDZ-3 | 0,15 | 87,7 | 12,3 | $\text{ZrSi}_{0,85}\text{O}_{3,7}$ |

Фторирование проводилось при температуре $180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Продукты фторирования измельчались в фарфоровой ступке, после чего производилась их термообработка при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ для сублимационной очистки нелетучих продуктов фторирования от гексафторосиликата аммония и остаточного непрореагировавшего фторирующего агента. Ванадий вводился в водную суспензию фторированного материала путем осаждения пентаоксида ванадия V_2O_5 из раствора метаванадата аммония NH_4VO_3 0,05М раствором азотной кислоты при $\text{pH} = 3 \dots 4$, расчет компонентных шихт (таблица 2) велся по уравнению реакции (2).

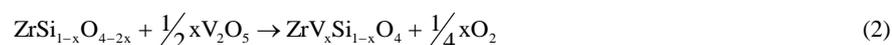


Таблица 2

Компонентные составы шихт для синтеза пигментов

| № | Теоретическая формула пигмента | Массовое содержание продукта фтораммонийной обработки, мас. % | Массовое содержание оксида ванадия (V), мас. % |
|---------|---|---|--|
| PDZ-0-1 | $\text{ZrSiV}_{0,05}\text{O}_4$ | 97,6 | 2,4 |
| PDZ-0-2 | $\text{ZrSiV}_{0,10}\text{O}_4$ | 95,3 | 4,7 |
| PDZ-0-3 | $\text{ZrSiV}_{0,15}\text{O}_4$ | 93,1 | 6,9 |
| PDZ-1 | $\text{ZrSi}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_4$ | 97,5 | 2,5 |
| PDZ-2 | $\text{ZrSi}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{O}_4$ | 95,1 | 4,9 |
| PDZ-3 | $\text{ZrSi}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{O}_4$ | 92,7 | 7,3 |

Результаты. Измельченный плазмодиссоциированный циркон представляет собой смесь кристаллического моноклинного диоксида циркония, а также аморфного кремнезема. При взаимодействии ПДЦ с ГДФА образуются гексафторосиликат $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и гептафторосиликат $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ аммония, а также в меньших количествах гептафтороцирконат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. Сублимационная очистка позволила эффективно удалить фторосиликаты аммония, при этом фтороцирконат аммония разлагается до ZrF_4 .

Синтез пигментов в отсутствие минерализатора. Для обжига приготовленные шихты помещались в тигли, порошки вручную уплотнялись и закрывались крышкой для увеличения выхода V-циркона [2]. С точки зрения фазового состава полученные материалы представляли собой смесь твердого раствора $\text{V}-\text{ZrSiO}_4$ с небольшим количеством моноклинного диоксида циркония. При увеличении температуры обжига зеленый цвет пигментов становится более интенсивным (таблица 3), что связано с увеличением растворимости ионов ванадия в решетке циркона, а также более полной его кристаллизацией. Темная коричнево-зеленая окраска предположительно обусловлена образованием небольшого количества твердого раствора $\text{V}-\text{ZrO}_2$, имеющего оранжевый цвет, поскольку после промывания пигмента растворами щелочей и кислот изменения окраски не происходит [1].

Таблица 3

Цвет пигментов после обжига (в отсутствие минерализатора)

| № | Температура обжига, °С | | | | | |
|---------|------------------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| | 750 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 |
| PDZ-0-1 | св. салатовый | салатовый | салатовый | салатовый | зеленый | зеленый |
| PDZ-0-2 | св. зеленый | зеленый | зеленый | зеленый | зеленый | зеленый |
| PDZ-0-3 | бурый | бурый | бурый | зеленый | зеленый | зеленый |
| PDZ-1 | св. салатовый | св. салатовый | салатовый | салатовый | салатовый | зеленый |
| PDZ-2 | кор.-зеленый | кор.-зеленый | кор.-зеленый | зеленый | зеленый | темно-зеленый |
| PDZ-3 | кор.-зеленый | кор.-зеленый | кор.-зеленый | кор.-зеленый | темно-зеленый | темно-зеленый |

Синтез пигментов в присутствии минерализатора. В качестве минерализатора использовался NaF, который вносился в шихту в количестве 5 % от массы смеси. Смешение минерализатора и шихты производилось в лабораторной вибрационной мельнице FRITSCH pulverisette 23. При синтезе пигментов при температуре 750 °С наблюдается образование бирюзового (т.н. «Turkish blue» в англоязычной литературе) цвета материала (таблица 4), однако при больших температурах обжига синий цвет сменяет оливковый и зелено-коричневый, что может быть связано с тем, что при более высоких температурах действие NaF положительно сказывается на образовании не только $\text{V}-\text{ZrSiO}_4$, но и $\text{V}-\text{ZrO}_2$.

Таблица 4

Цвет пигментов после обжига (в присутствии минерализатора)

| № | Температура обжига, °С | | |
|---------|------------------------|--------------|--------------|
| | 750 | 1100 | 1200 |
| PDZ-0-1 | св.-бирюзовый | бирюзовый | оливковый |
| PDZ-0-2 | св.-бирюзовый | сине-зеленый | кор.-зеленый |
| PDZ-0-3 | бирюзовый | оливковый | кор.-зеленый |
| PDZ-1 | св.-бирюзовый | бирюзовый | оливковый |
| PDZ-2 | бирюзовый | оливковый | кор.-зеленый |
| PDZ-3 | темно-бирюзовый | оливковый | кор.-зеленый |

Таким образом, использование продуктов фтораммонийной обработки плазмоактивированного цирконового концентрата в качестве основного сырьевого материала в технологии $\text{V}-\text{ZrSiO}_4$ пигментов позволяет синтезировать синие и зеленые пигменты с различными цветовыми характеристиками, зависящими от степени фторидной активации ПДЦ, количества вводимого хромофора, температуры обжига и наличия минерализатора в системе.

Литература

1. Tartaj P. et al. Preparation of Blue Vanadium-Zircon Pigments by Aerosols Hydrolysis // Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – Vol. 78. – № 5. – P. 1147 – 1152.
2. Tojan M. Synthesis of a Blue Zircon Pigment // Dyes and Pigments. – 1988. – Vol. 9. – P. 221 – 232.
3. Snyders E. et al. The effect of milling and percentage dissociation of plasma dissociated zircon on the colour of Pr-yellow and V-blue zircon pigments // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26. – P. 1599 – 1603.
4. Шарафеев Ш.М. Синтез бадделеитоцирконовой керамики из активированного гидрофторидом аммония сырья // Новые материалы и перспективные технологии: сборник материалов IV междисциплинарного научного форума с международным участием, Т.3, г. Москва. – Москва: ООО «Буки Веди», 2018. – С. 366 – 369.
5. Смороков А.А. Фтораммонийный метод переработки циркона // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции, г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 196 – 197.
6. Ларичкин Ф.Д. и др. Циркон: ресурсы, рынки, перспективы // Цветные металлы. – 2013. – № 11. – С.14 – 17.