На правах рукописи

Егорова Екатерина Юрьевна

Алюмосиликатные керамические материалы на основе природного сырья Сибирского региона

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск 2007 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент **Вакалова Татьяна Викторовна**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Козик Владимир Васильевич**

доктор технических наук **Шильцина Антонида Даниловна**

Ведущая организация:

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

Защита состоится **– 15 мая 2007 г. в 14^{30} час.** на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050 г., Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан **2007 г.**

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент Петровская Т.С.

Актуальность темы

Основные тенденции современного развития науки и техники предполагают использование керамических материалов с высоким уровнем функциональных свойств.

Перспективность алюмосиликатной керамики с муллитовой кристаллической фазой определяется ее повышенными механическими свойствами, огнеупорностью, термостойкостью, химической устойчивостью и др., что позволяет использовать ее в качестве высокотемпературного и химически стойкого материала.

В современных условиях, когда практически все высококачественные пластичные сырьевые материалы (каолины и беложгущиеся глины) оказались за пределами России, для развития технологий алюмосиликатной керамики особо значимой становится роль российского светложгущегося глинистого сырья, что обусловливает необходимость изыскания путей и возможностей рационального использования его в керамических технологиях, а также технологических приемов улучшения свойств традиционных глиносодержащих алюмосиликатных материалов.

Особую актуальность приобретает необходимость создания новых видов алюмосиликатной керамики более высокого уровня качества, что возможно за счет разработки новых композиций глинистого сырья с нетрадиционным непластичным природным силикатным сырьем и техногенными отходами. Решение указанных проблем может быть обеспечено в результате разработки системы способов и приемов целенаправленного управления процессами синтеза алюмосиликатных керамических материалов с комплексом необходимых эксплуатационных свойств.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: 1999 – 2004 г.г. «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе» и по договору-контракту с ФГУП «ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск, Красноярского края.

Объект исследования – алюмосиликатная керамика из природного сырья.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств алюмосиликатной керамики.

Цель работы

Разработка составов и технологии алюмосиликатных керамических материалов для цветной металлургии и керамических фильтров.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие ***задачи*:**

● обобщение накопленного экспериментального материала в области использования глинистого и непластичного сырья в технологии технической и огнеупорной алюмосиликатной керамики;

● исследование и анализ взаимосвязи особенностей вещественного состава и технологических свойств огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья Сибирского региона;

● оценка эффективности процесса сухого обогащения каолинового сырья;

● разработка составов и исследование свойств алюмосиликатной керамики с использованием псевдопластичного сырья со структурной пористостью породообразующего минерала (цеолитовых пород) и непластичного сырья армирующее-упрочняющего действия (волластонитовых и диопсидовых пород);

● регулирование пористости керамики введением грубозернистого узкофракционированного и тонкозернистого полидисперсного наполнителя;

● исследование процессов синтеза и спекания керамических материалов кордиерито-муллитового и муллито-кордиеритового составов на основе природного сырья;

● разработка составов и технологии технической и огнеупорной керамики на основе природного и техногенного сырья Сибирского региона.

Научная новизна

1. Установлено, что критериями оценки спекаемости глинистого сырья являются их минералогический (качественный и количественный состав породообразующей и примесной составляющих) и химический (корреляционная зависимость между кремнеземистым модулем SiO_2/Al_2O_3 и модулем кислотности $SiO_2/R_2O_3+RO+R_2O$) составы. В частности, особенности химико-минералогического состава глины, характеризующейся значениями SiO_2/Al_2O_3 = 2–3 и Мк = 2–2,5, обеспечивают ее спекание (с водопоглощением менее 2 %) при температурах более 1300°С (в случае огнеупорных беложгущихся глин), значения SiO_2/Al_2O_3=3,5–5 и Мк = 2,5–4,0 – при температурах 1200 – 1300°С (в случае тугоплавких светложгущихся глин), значения SiO_2/Al_2O_3 = 6,5–10 и Мк = 3,0–5,0 – при температурах менее 1100 °С (характерно для легкоплавких глин).

2. Установлено, что критерием выбора составов алюмосиликатных барьерных материалов для алюминиевых электролизеров является химический состав огнеупора (отношение Al_2O_3/SiO_2) и количество оксида натрия, поглощенного огнеупором из криолитоглиноземистого расплава (с содержанием Na_2O - 44,5%). В частности, в случае *кремнеземистых* барьерных материалов (Al_2O_3 – 23–28 %) вариации составов с отношением Al_2O_3/SiO_2 от 0,35 до 0,43 обеспечивают поглощение при температуре 1000°С от 13 до 28 % Na_2O с образованием в контактном слое вязких расплавов альбитового состава. Применительно к барьерным огнеупорам *глиноземистой* природы (Al_2O_3 – 32–42 %) с соотношением Al_2O_3/SiO_2 от 0,59 до 0,75 обусловливает низкотемпературное (при температуре 1050 ºС) поглощение Na_2O в количестве 28–30 %.

3. Установлено, что использование в составе керамической массы грубозернистого узкофракционированного наполнителя (волластонитовой и диопсидовой пород) размером (0,3–0,15), (0,2–0,15), (0,15–0,1) мм в количестве 50–60 % независимо от вида связующего компонента (пластичных глинистых или псевдопластичных цеолитовых пород) и способа формования изделий (из полусухих или пластичных масс) обеспечивает создание при температуре обжига 1000–1100 °С высокопрочных крупнопористых керамических структур с преобладающим размером пор 20–30 мкм. Роль волластонитовой и диопсидовой пород сводится к армирующе-упрочняющему действию сохраняющейся кристаллической фазы наполнителя с частицами неизометрического габитуса.

4. Применение при тех же условиях тонкодисперсного (с размером частиц менее 0,063 мм) полифракционного наполнителя способствует образованию однородных мелкопористых структур с размером пор 1–2 мкм. При этом присутствие тонкомолотых волластонитовой и диопсидовой пород, наряду с частичным сохранением их породообразующих минералов, обеспечивает протекание процесса синтеза анортита. При этом более активно процесс формирования анортита протекает в волластонитсодержащих массах по сравнению с диопсидовыми композициями.

Практическая ценность работы

1. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения высокоплотных барьерных огнеупорных материалов с различным соотношением Al_2O_3/SiO_2 (от 0,35 до 0,76) на основе композиций обогащенного каолина с природными (тугоплавкими глинами, кварцевым песком, нефелиновым сиенитом) породами и техногенными (техническим глиноземом) компонентами, что позволяет использовать их в двухслойной футеровке алюминиевых электролизеров, по составу и свойствам отвечающим требованиям к известным зарубежным аналогам. Установлено, что использование добавки спекающего и минерализующего действия (тугоплавкой глины и/или нефелинового сиенита) обеспечивает снижение температуры спекания алюмосиликатных масс для барьерных огнеупоров с содержанием Al_2O_3 более 36–38 % на 50–100 °С (с 1450 °С до 1400 - 1350 °С) за счет активации процесса жидкофазового спекания при сохранении их достаточной огнеупорности.

2. Разработаны составы и способы получения высококачественной пористой керамики как мономинерального (с муллитовой и кордиеритовой кристаллическими фазами), так и сложного фазового составов (с волластонитовой, диопсидовой, анортитовой кристаллическими фазами) с открытой пористостью 30–40 % и средним размером пор 2-3 мкм, что позволяет использовать их в качестве керамических мембран, а также крупнопористой керамики со средним размером пор 20–30 мкм (для фильтров и носителей катализаторов) и механической прочностью на сжатие от 30 до 70 МПа.

3. Разработаны составы и технология керамических материалов кордиерито-муллитового и муллито-кордиеритового составов с молярным соотношением структурообразующих фаз от 10 : 1 до 1 : 10.

Реализация результатов работы

Разработанная технология химически стойких и теплоизоляционных огнеупорных материалов на основе кампановского каолина для агрегатов цветной металлургии прошла промышленную апробацию на ФГУП «ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск, Красноярского края.

Разработанная пористая керамика прошла промышленное испытание в качестве носителя катализатора в лаборатории деструктивных методов переработки углеводородного сырья ОНТР ООО «Томскнефтехим», а также в ООО УНПП «ПИК», г. Томск.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и

международного уровней: Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2006 г.); IX, X международных научных симпозиумах им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2005 – 2006 г.г.); XII международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2006 г.); международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» (г. Москва, 2006 г.); электронном семинаре-совещании «Технология керамики и огнеупоров» (г. Белгород, 2006 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (г. Белокуриха, 2006 г.).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 13 работах, включая 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 145 наименований и приложений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 60 таблиц и 50 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе ***(Современные представления об особенностях процессов структуро- и фазообразования в алюмосиликатных керамических материалах)*** рассматриваются физико-химические основы получения алюмосиликатной керамики широкого спектра назначения: неформованных плотноспеченных керамических материалов для высокотемпературной изоляции в алюминиевой промышленности; пористой фильтрующей керамики для очистки воды, газовых выбросов, сточных вод и др.; керамических носителей катализаторов. Приводятся требования к пористой керамике и области ее применения. Анализируются особенности формирования структуры алюмосиликатной керамики с муллитовой кристаллической фазой на основе каолинов и каолинитовых глин; алюмосиликатной керамики на основе природного сырья с кордиеритовой кристаллической фазой и др. На основании проведенного анализа литературных данных обоснованы и сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе ***(Методология, методы исследования и характеристика исходного сырья)*** представлены основные сведения о применяемых в работе физико-химических методах исследований исходных сырьевых материалов и изделий на их основе: рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500 D и дифференциально-сканирующий калориметр), оптическая и электронная микроскопия (SEM «HITACHI S-570», РЭМ JSM-840 фирмы «Jeol»), ртутная порометрия (Micromeritics AUTO-PORE 9200) и др. Приводится и обосновывается структурно-методологическая схема исследований.

При характеристике объектов исследования анализируются основные физико-химические и технологические свойства пластичных (каолинитсодержащие глины различных месторождений Сибирского региона), превдопластичных (цеолитовые породы Сахаптинского месторождения) и непластичных (волластонитовые породы Алтайского края и диопсидовые породы Бурутуйского месторождения Иркутской области) сырьевых материалов.

<u>В третьей главе</u> ***(Комплексное исследование структурно-минералогических и технологических свойств глинистого сырья Сибирского региона)*** изложены результаты исследований светложгущегося глинистого сырья ряда месторождений Сибирского региона: огнеупорных глин Кайлинского (белая и серая разновидности) и Гурьевского месторождений Кемеровской области, каолина Кампановского месторождения и тугоплавкой глины Балайского месторождения Красноярского края.

По содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии обе кайлинские и балайская глины относятся к группе полукислого сырья (23,99, 23,44 и 19,36 % соответственно), в то время как кампановский каолин и гурьевская глина - к группе основного сырья с содержанием Al_2O_3 37,15 и 38,42 % соответственно (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав исследуемого глинистого сырья

Месторождение (шифр пробы)	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3 + TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	$\Delta m_{прк}$
Кайлинское: глина серая (1)	64,75	21,16	1,40	1,20	0,56	1,20	9,73
глина белая (2)	65,46	21,97	1,31	1,38	0,44	1,03	8,41
Гурьевское: глина (3)	51,22	34,68	1,04	1,13	1,25	0,94	9,74
Кампановское: каолин (4)	50,80	33,18	1,54	0,48	0,85	2,46	10,69
Балайское: глина (5)	67,08	17,65	2,17	2,78	0,50	1,01	8,81

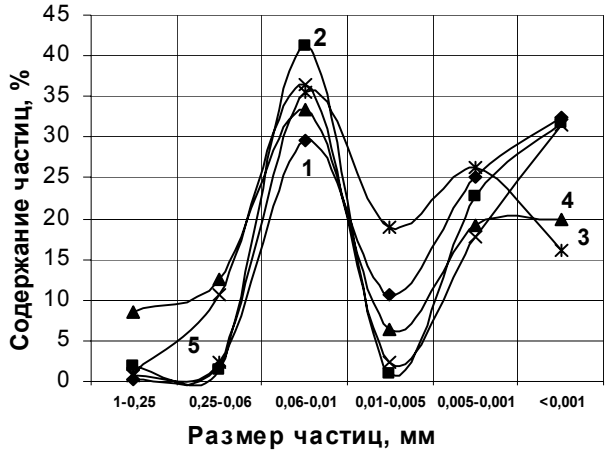

Рисунок 1 – Гранулометрический состав исследуемого глинистого сырья (по данным седиментационного анализа)

По гранулометрическому составу все исследуемые разновидности представляют дисперсное глинистое сырье с содержанием частиц размером < 0,01 мм более 40 % (рисунок 1).

По данным рентгенографической диагностики установлен полиминеральный состав глинистой составляющей всех исследуемых пород, представленный смесью каолинита, гидрослюды типа иллита в различных соотношениях с преобладанием минерала каолинитовой группы с наиболее ин-

тенсивными рефлексами при d_α/n=0,714 нм (001) и 0,356 нм (002). В качестве примеси во всех объектах обнаружены кварц, карбонаты, полевые шпаты (рисунок 2).

Сравнение исследуемых глин по количественному содержанию в них каолинита затруднено, так как на интенсивность рентгеновских рефлексов помимо концентрации фазы значительное влияние оказывают упорядоченность структуры каолинита и ориентация его чешуйчатых агломератов на поверхности образца.

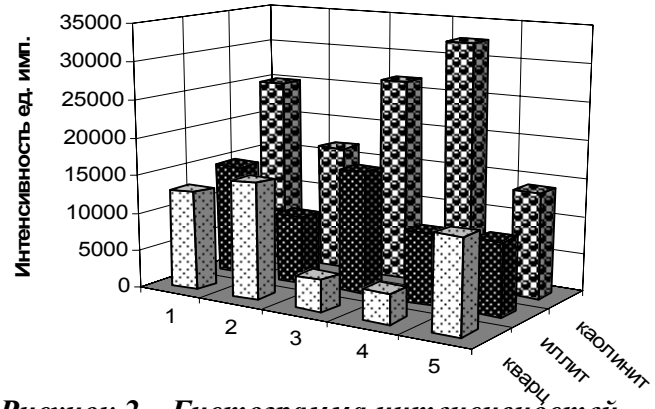

Рисунок 2 – Гистограмма интенсивностей рентгеновских рефлексов основных фаз в пробах исследуемого сырья: 1 - кайлинская серая, 2 - кайлинская белая, 3 - гурьевская глина, 4 - кампановкий каолин, 5 - балайская глина

Присутствие в исследуемых пробах гидрослюдистых минералов и кварца не позволило оценить степень упорядоченности кристаллической структуры каолинита по Хинкли ввиду недостаточной степени разрешения соответствующих рентгеновских рефлексов на дифрактограммах этих глин.

Согласно проведенной ИК-спектроскопии максимум полосы поглощения при 1100 $см^{-1}$ отчетливо выражен, что в совокупности с достаточной разрешенностью двух средних полос поглощения каолинита в области валентных колебаний его гидроксильных групп является качественным критерием высокой кристалличности породообразующего минерала (каолинита) в исследуемых глинах.

Сопоставительный анализ комплекса полученных данных свидетельствует о меньшей степени совершенства структуры каолинита в кайлинских глинах по сравнению с глинистым сырьем Гурьевского и Кампановского месторождений.

Практический опыт использования глинистых пород свидетельствует о влиянии степени упорядоченности основного глинообразующего минерала на некоторые физико-химические свойства глин.

Применительно к исследуемым глинам (таблица 2) высокие показатели пластичности и связности балайской глины, скорее всего, обусловлены высоким содержанием в ней тонкодисперсных гидрослюдистых минералов, в то время как основной причиной высокой пластичности гурьевской глины, по всей вероятности, является более высокое суммарное содержание глинистой составляющей, представленной смесью каолинита и гидрослюды.

Умеренная пластичность кампановского каолина при значительном содержании глинистой фракции (39 %) обусловлена преимущественно каолинитовой ее природой, в то время как умеренная пластичность кайлинских глин вызвана наличием в их тонкодисперсной части (< 5 мкм) наряду каолинитом и гидрослюдой примеси дисперсного кварца.

Степень упорядоченности структуры основного глинистого минерала влияет и на процесс муллитообразования при обжиге глинистого сырья.

Таблица 2 – Технологические свойства глинистого сырья

Шифр и свойства пробы	Кайлинское		Гурьевское	Кампановское	Балайское
	глина				
	серая (1)	белая (2)	глина (3)	каолин (4)	глина (5)
предел текучести, $W_{абс}$, %	36,3	37,4	53,7	33,0	38,2
граница раскатывания, $W_{абс}$, %	21,4	24,1	27,2	18,6	17,0
число пластичности	14,9	13,3	26,5	14,4	21,2
чувствительность к сушке, $К_ч$	0,6	0,7	0,4	0,6	1,0
воздушная усадка, %	6,4	6,7	6,0	5,7	8,2
связность, $\sigma_{сж}$, МПа	3,4	2,9	1,8	2,6	8,4

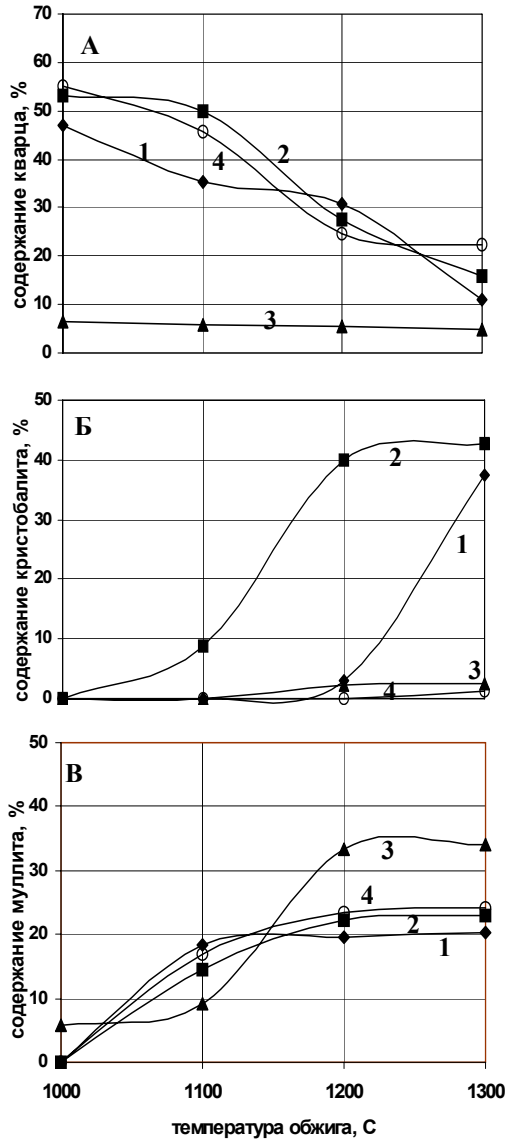

Рисунок 3 – Кинетика трансформации кварца (А) и накопления кристобалита (Б) и муллита (В) при обжиге исследуемого сырья: номер кривой соответствует шифру пробы

Результаты рентгенографического исследования показали, что основными кристаллическими фазами, фиксируемыми на дифрактограммах продуктов обжига всех проб глинистого сырья, являются муллит, кристобалит и остаточный кварц.

Установлено, что образование муллита в количестве 6 – 7 % при обжиге гурьевской глины фиксируется уже при температуре 1000 ºС и протекает через индукционный период в температурном интервале 1000 – 1100 ºС с последующим резким ускорением процесса синтеза в достаточно узком температурном интервале 1100 – 1200 ^{o}С, обеспечивая увеличение выхода муллита с 9 до 33 % (рисунок 3, В, кривая 3).

Для остальных глин процесс муллитообразования начинается в интервале температур 1000 – 1100 ºС, причем реакция протекает очень быстро в кайлинских глинах с образованием муллита от 60 (в пробе 2) до 90 % (в пробе 1) от его общего выхода в 20 – 22 %. Дальнейшее повышение температуры их термообработки с 1100 до 1300 ºС сопровождается не только накоплением муллита, но и совершенствованием его структуры и стабилизацией состава, о чем свидетельствует степень разрешения рентгеновского дуплета муллита (120) и (210).

Другой минералогической составляющей всех продуктов как низкотемпературного обжига глинистого сырья (1000–

1100 ºС), так и обожженных при более высоких температурах (1200 и 1300 ºС), является неперерадившийся примесный кварц, преобладающий в кайлинских глинах и кампановском глинистом сырье по сравнению с менее запесоченной, и поэтому более качественной гурьевской глиной. Резкое уменьшение содержания кварца при обжиге кайлинских глин (проба 1 и проба 2) в процессе обжига при температурах 1100–1200 °С связано с процессом трансформации его в кристобалит (особенно в тонкодисперсной части), что проявляется в появлении на соответствующих дифрактограммах интенсивных рефлексов кристобалита (рисунок 3, Б, кривые 1 и 2), в то время как снижение содержания кварца в обоженном при аналогичных температурах кампановском каолине обусловлено, скорее всего, процессами его растворения в образовавшемся к этому моменту силикатном расплаве, доказательством чему служит отсутствие либо крайне незначительное (на уровне следов) рентгенографическое проявление кристобалита.

Оценка спекаемости глинистого сырья показала, что из анализируемого сырья глина Гурьевского месторождения (проба 3) и кампановский каолин (проба 4) относятся к глинистому сырью высокотемпературного спекания с температурой спекания выше 1300 ºС, в то время как балайская (проба 5) и обе кайлинских (пробы 1 и 2) глины представляют собой разновидность сильноспекающихся глинистых пород (с водопоглощением не более 2 %) среднетемпературного спекания с температурой полного спекания 1150 °С и 1300 ºС соответственно.

<u>Четвертая глава</u> ***(Разработка составов и технологии барьерных огнеупоров на основе продуктов обогащения кампановского каолина)*** посвящена проектированию составов и разработке технологии барьерных огнеупоров и сухих барьерных смесей для алюминиевых электролизеров на основе композиций кампановского каолина, обогащенного сухим и мокрым способами, с природными (тугоплавкими глинами, кварцевым песком, нефелиновым сиенитом) породами и техногенными (техническим глиноземом) компонентами.

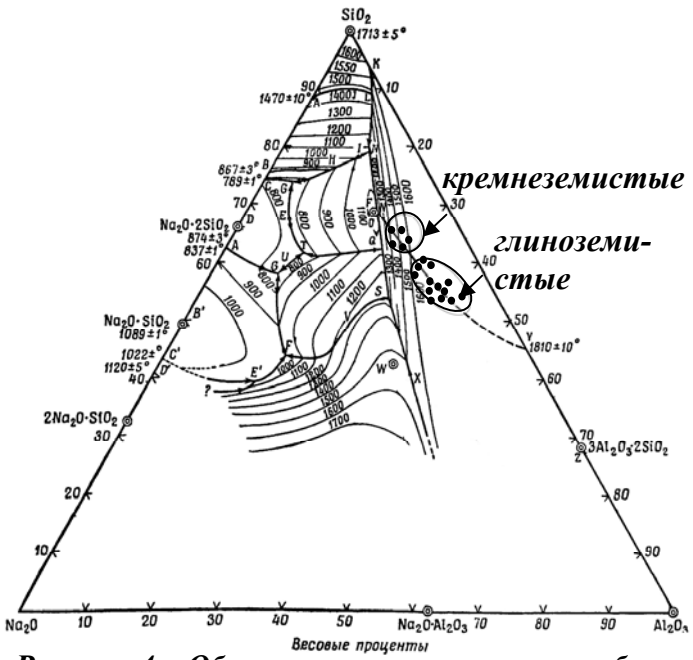

Рисунок 4 – Области составов масс разрабатываемых барьерных материалов в диаграмме состояния Na_2O-Al_2O_3-SiO_2

При разработке составов *глиноземистых* барьерных материалов (рисунок 4), аналогов СБС зарубежного производства типа Е - 50, Е-53, Е-55, MTDPR-1, которые в службе в алюминиевых электролизерах при взаимодействии с криолитоглиноземистыми расплавами способны поглощать до 30 % оксида натрия (рисунок 5) с образованием нефелина в равновесии со стеклофазой Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 (так называемые

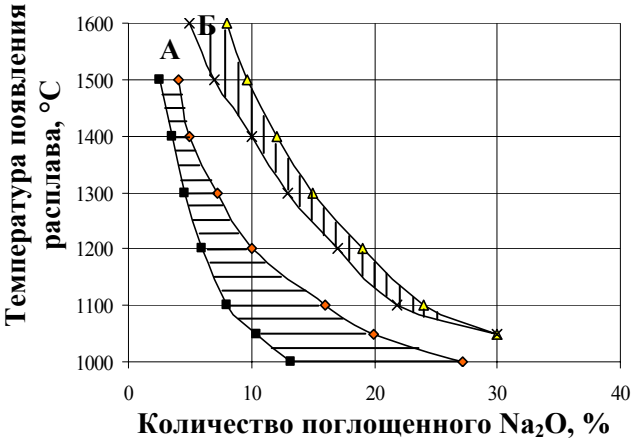

Рисунок 5 – Области варьирования температуры появления расплава в барьерных огнеупорах кремнеземистого (А) и глиноземистого (Б) составов в зависимости от количества поглощенного ими оксида натрия из криолитоглиноземистого расплава

нефелинобразующие барьерные огнеупоры), к обогащенному каолину с целью обеспечения необходимого общего содержания Al_2O_3 (до 35–42 %) добавлялся технический глинозем.

При разработке *кремнеземистых* составов типа MTDPR-2 и DBM, которые в службе при температуре 1000 °С способны поглощать от 13 до 28 % Na_2O с образованием альбита и очень вязкой равновесной стеклофазы, препятствующих проникновению расплава в нижние слои футеровки электролизера (альбитообразующие барьеры), к обогащенному каолину добавлялся кварцевый песок, измельченный до размеров менее 0,063 мм.

Поскольку сами продукты обогащения каолина-сырца плохо спекаются, а при добавке технического глинозема требуется еще более высокая температура обжига, оптимизация практических составов огнеупоров проводилась в направлении снижения температуры обжига композиций, обеспечивающей максимально возможную плотность обожженного материала ввиду того, что скорость физико-химических процессов между футеровкой и расплавом в алюминиевых электролизерах зависит не только от химического состава огнеупора, но и, в значительной степени, от его структуры, в частности от величины проницаемой пористости, удельной поверхности и преобладающего размера пор.

В качестве спекающего компонента опробовалась тугоплавкая балайская глина с температурой полного спекания 1150 °С в количестве, обеспечивающим в композициях с каолином требуемое содержание определяющих оксидов SiO_2 и Al_2O_3. Кроме того, для активации жидкофазового спекания высокоглиноземистых масс применялись добавки такого эффективного плавня как нефелиновый сиенит в количествах, не позволяющих существенно ухудшить огнеупорность композиций.

Поскольку одним из условий выбора *глиноземистых* барьерных материалов для службы в алюминиевых электролизерах является формирование нефелина в контактном слое при взаимодействии с криолитовыми расплавами и продуктами электролиза, предполагалось, что специально введенная добавка нефелинового сиенита послужит дополнением к общему содержанию нефелина, образующегося при службе барьера и, тем самым, благоприятно скажется на повышении криолитоустойчивости барьерного материала.

Компонентные составы керамических масс рассчитывались исходя из принципа обеспечения заданного химического состава массы (отношения массового содержания Al_2O_3 к SiO_2).

Оценка спекаемости разрабатываемых составов проводилась путем последовательных обжигов образцов пластичного формования в температурном интервале 1300 – 1450 °С. Из массива полученных данных были выбраны смеси оптимальных составов – аналогов зарубежных СБС (таблица 3).

Таблица 3 – Основные эксплуатационные свойства разработанных барьерных материалов оптимального состава

Зарубежный аналог	Шифр состава	Содержание оксидов, мас.%		Температура обжига, ^{0}С	Свойства			
		Al_2O_3	SiO_2		водопоглощение, %	пористость каж, %	плотность каж, г/см^3	огнеупорность, °С
глиноземистые (нефелинообразующие)								
Е-50	1^1	42,28	53,26	1450	6,2	13,5	2,17	>1650
	1^1-с	42,84	54,80	1450	1,9	4,3	2,24	1550
Е-53	1^1	38,7	55,4	1450	5,6	11,3	2,17	>1650
Е-55	3^1	32,8	57,7	1400	3,6	7,8	2,19	1600-1625
MTDPR-1	5^1	39,8	54,7	1400	6,6	14,2	2,15	>1650
	5^1-с	37,2	53,8	1350	2,9	6,4	2,20	1500
кремнеземистые (альбитообразующие)								
MTDPR-2	9	28,9	64,5	1350	6,2	12,9	2,10	>1600
DBM	10	29,2	64,2	1350	3,1	6,7	2,16	1600

*Примечание: * - составы 1^1, 3^1, 5^1 - с добавкой спекающей глины, составы 1^1-с, 5^1-с – с добавкой нефелинового сиенита.*

Таким образом, проведенные исследования позволили рекомендовать комбинированную добавку спекающего и минерализирующего действия, способствующую снижению температуры обжига алюмосиликатных композиций на 50-100 °С и позволяющую получить огнеупорный керамический материал с водопоглощением менее 5 % при температурах обжига 1300–1450°С (в зависимости от типа барьерного огнеупора).

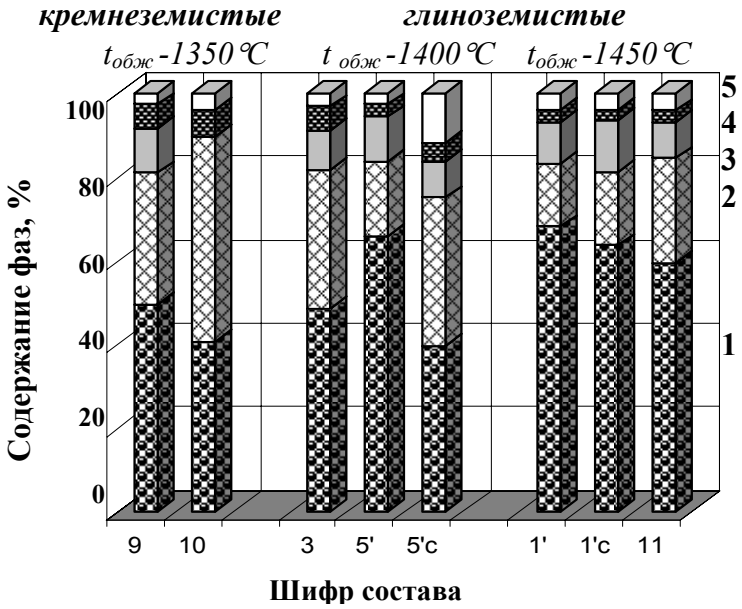

Рисунок 6 – Гистограмма фазового состава барьерных материалов: 1- муллит, 2- стеклофаза, 3- корунд, 4- кварц, 5- кристобалит

Определение фазового состава разработанных материалов проводилось количественным рентгеновским способом (рисунок 6).

Выявлено, что общее содержание муллита в глиноземистых (35–42 % Al_2O_3) составах в количестве от 38 до 62 % обеспечивается за счет синтеза первичного муллита из каолинита и вторичного муллита за счет частичного связывания кремнезема, вносимого с каолином, а

также выделяющегося при деструкции каолинита, добавкой технического глинозема. При этом оксид алюминия вступает в реакцию муллитообразования при температурах обжига 1400–1450 ^{o}C не более чем на 50–60 % от своего исходного содержания, остаток же трансформируется в корунд.

Оценка состояния пористой структуры барьерных материалов методом ртутной порометрии выявила одномодальность кривой распределения пор по размерам в образце из смеси *кремнеземистого* состава 10, что свидетельствует об ее однородности с преобладанием пор размером менее 1 мкм. Что касается характера распределения пор по размерам в образце *глиноземистой* смеси состава 1[1], то бимодальность кривой с максимумами для пор размером 0,5 мкм и 8 мкм указывает на размерную неоднородность его пористой структуры. Но в обоих случаях средний размер пор отвечает требованиям к барьерным материалам (не более 10 мкм).

Пятая глава ***(Физико-химические процессы формирования фазового состава и структурно-поверхностных свойств пористой керамики на основе каолинитсодержащего глинистого сырья Сибирского региона)*** посвящена вопросам разработки технологии пористых керамических материалов для фильтров и носителей катализаторов как мономинерального (с муллитовой и кордиеритовой кристаллическими фазами), так и сложного фазового состава (с волластонитовой, диопсидовой, анортитовой кристаллическими фазами).

Формирование структуры и свойств алюмосиликатной керамической матрицы сложного фазового состава, включая *муллитовую* кристаллическую фазу, проводилось с использованием в связующей части наряду с каолинитсодержащими глинами такого нетрадиционного связующего компонента с внутрикристаллической пористостью породообразующего минерала как псевдопластичная цеолитовая порода Сахаптинского месторождения, а в отощающей части в качестве основного компонента (наполнителя) использовали добавку армирующее-упрочняющего действия – волластонитовую породу Синюхинского месторождения и диопсидовую породу Бурутуйского месторождения.

Создание и регулирование строения порового пространства проводилось комбинацией традиционных способов воздействия на структуру керамических материалов: применением наполнителя армирующе-упрочняющего действия (волластонитовой породы) узкофракционного состава – (0,15–0,1), (0,2–0,15) и (0,3 – 0,15) мм; природой связки (глинистой и целитовой пород), соотношением связки (от 5 до 50 %) и наполнителя (от 50 до 95 %); использованием выгорающей добавки - лигнина (от 5 до 10 % сверх 100 %).

Использование *грубозернистого* узкофракционного наполнителя для создания пористой керамической структуры проводилось двумя способами.

Изготовление изделий *по полусухой технологии*, предполагающей раздельную подготовку компонентов керамической массы, осуществлялось путем прессования полуфабриката из порошкообразных масс с влажностью 6–7 % (на связке из глины) и 8–9 % (на связке из цеолитовой породы) под давлением 5–10 МПа.

Разработанная пористая керамика на основе грубозернистых узкофракционированных волластонитовых и диосидовых пород в комбинации с цеолитовой

породой отвечает требованиям по кажущейся пористости (30–40 %) и размеру пор (от 80–100 до 20–40 мкм, рисунок 7), значительно превосходит по прочности на сжатие (30–40 МПа против регламентируемой в 8–25 МПа в случае сквозной проницаемости) керамику аналогичного назначения из традиционного сырья за счет формирования игольчатого сростка.

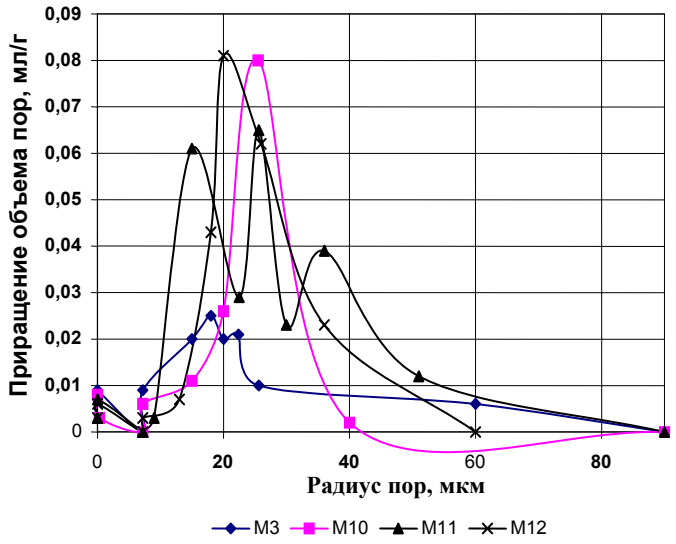

Рисунок 7 – Кривые приращения объемов пор по размерам в образцах полусухого прессования с грубозернистым фракционированным наполнителем, обожженных при температуре 1100 °С

Исследование процессов фазообразования в рассматриваемых составах свидетельствует об инертной роли собственно волластонита и диопсида в грубодисперсном (менее 0,3 мм) узкофракционированном состоянии в смесях с глинистыми составляющими при обжиге вплоть до температуры 1100 °С в отличие от тонкодисперсных (менее 0,063 мм) смесей глины и волластонита, в которых уже при температуре 1000 °С наблюдается образование анортита. Наличие кристобалита обусловлено процессами трансформации примесной кварцевой составляющей из волластонитсодержащей и глинистой пород и кристаллизацией аморфного кремнезема как продукта термической диссоциации глинистых и цеолитовых минералов. Роль цеолита в фазообразовании при температурах выше 1000 °С (1100–1150 °С и более) сводится к образованию аморфной (стекловидной) фазы. Повышенная прочность поризованной керамики реализуется за счет игольчатого габитуса частиц волластонита, армирующих керамическую матрицу и придающих материалу высокую прочность при большой пористости.

Применение полусухого способа формования не всегда обеспечивает формирование прочносвязанных пористых структур без явлений вымываемости грубозернистых частиц наполнителя в процессе службы такого керамического материала. Это связано, прежде всего, с тем, что в полусухих массах не обеспечивается создание условий для полного развития процессов коагуляционного структурообразования, как это имеет место в пластичных массах, поскольку уровень влажности масс недостаточен для перевода связующего компонента в пластическое состояние, а лишь обеспечивает определенную степень его набухания, что сказывается на ухудшении связности таких масс.

Использование *грубозернистого фракционированного* наполнителя (более 50–60 %) в составе *пластичных масс* обеспечивает, как и в случае полусухой технологии, получение высокопрочной крупнопористой керамики со средним размером пор 20–30 мкм.

Опробование *пластичной технологии* для пористой керамики из *тонкомолотых масс*, показало, что использование в связующей части керамических масс *глинистого сырья* (60 %) в комбинации с *диопсидовой* породой (35 %) не-

зависимо от температуры обжига обеспечивает формирование достаточно плотных (открытая пористость не более 23–27 %) и прочных керамических структур (прочность при сжатии – 57–70 МПа) за счет изометричности частиц диопсида, обеспечивающих плотную упаковку в процессе формования сырца, и спекания глинистой составляющей.

Частичная замена глины в составе тонкодисперсных (менее 0,063 мм) диопсидсодержащих (35 %) композиций глины (30 %) на *псевдопластичное сырье* с собственной структурной пористостью – цеолитовую породу, а тем более полное исключение ее (глины) в связующей части благоприятно отражается на формировании однородных и мелкопористых керамических структур с преобладающим размером пор 0,5–1 мкм и открытой пористостью на уровне 38–42 %. Высокая прочность обеспечивается путем цементации частиц наполнителя за счет спекания продуктов терморазложения глинистых и цеолитовых минералов.

Использование в отощающей части тонкомолотой полидисперсной *волластонитовой породы* (35–50 %) в смесях с глинистой составляющей (50–60 %) обеспечивает изделиям низкую величину усадки (от 3,2 до 5,7 % в зависимости от состава и температуры обжига), достаточную открытую пористость (от 30 до 38 %) в совокупности с высокой механической прочностью на сжатие (от 44 до 64 МПа) за счет образования в структуре керамики армирующего каркаса из игольчатых частиц волластонита (рисунок 8).

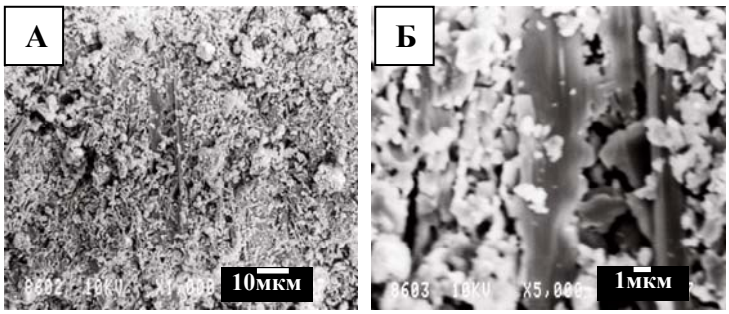

Рисунок 8 – Электронные микроснимки образцов волластонит (35%) – глинистого (65%) состава из пластичных масс с тонкомолотым (0,063 мм) наполнителем: А–х 1000,Б–х 5000

Зафиксировано образование в процессе обжига в интервале температур 1000–1100 °С как диопсидсодержащих составов, так и образцов с использованием в непластичной части волластонита, кристаллической фазы кальциевого алюмосиликата – анортита $CaAl_2(SiO_4)_2$, синтез которого протекает с увеличением молярного объема, вносящего свой вклад в разуплотнение керамической структуры и, как следствие, в увеличение пористости изделий.

Особое место в технологии получения фильтров и носителей катализаторов занимает получение керамики сложного фазового состава, в которой улучшенные характеристики многокомпонентного материала обеспечиваются комплексом индивидуальных свойств отдельных соединений, входящих в состав композиции.

Рассмотрение вопросов синтеза и спекания керамических масс *муллито - кордиеритового* состава с повышенными термо- и химической стойкостью и *кордиерито - муллитового* состава, которые наряду с присущей кордиериту высокой термостойкостью должны обладать свойственными муллиту повышенными термомеханическими свойствами, проводилось за счет вариаций компонентного состава керамических масс.

Проектирование составов керамических масс композиционных материалов системы «кордиерит – муллит» основывалось на расчетном способе, согласно которому установление содержания исходных компонентов в сырьевых смесях проводилось на основании теоретически задаваемого молярного соотношения между основными фазами – муллитом и кордиеритом в фазовом составе синтезируемой керамики. Например, в случае композиций *кордиерито-муллитового* типа – задавались варьированием молярного соотношения кордиерит: муллит от 10 : 1 до 1 : 1, что соответствует содержанию кордиерита в проектируемой двухфазной керамике от 93 до 58 %. Аналогичным образом рассчитывались составы композиций *муллито-кордиеритовой* природы (таблица 4).

Таблица 4 – Теоретический фазовый состав проектируемой керамики и компонентный состав талько-каолино-глиноземистой шихты

Шифр состава*	Теоретический фазовый состав керамики, %		Содержание сырьевых компонентов в шихте, мас. %		
	кордиерит	муллит	тальк	каолин	глинозем
кордиерито-муллитовые составы					
К1М0	100,0	0,0	39,5	47,1	13,4
К10М1	93,2	6,8	36,8	47,8	15,4
К5М1	87,2	12,8	34,6	48,2	17,2
К3М1	80,4	19,6	31,9	48,9	19,2
К2М1	73,3	26,7	29,0	49,4	21,6
К1М1	57,8	42,2	22,9	50,8	26,3
муллито-кордиеритовые составы					
М1К0	0,0	100,0	0,0	55,8	44,2
М11К1	7,3	92,7	4,4	54,9	40,7
М8К1	14,6	85,4	5,8	54,9	39,6
М5К1	21,5	78,5	8,5	54,0	37,5
М3К1	31,4	68,6	12,4	53,2	34,4
М2К1	40,7	59,3	16,1	52,3	32,0

В качестве исходных сырьевых материалов для синтеза муллита и кордиерита были выбраны тальк Онотского месторождения, обогащенный сухим способом кампановский каолин и обожженный технический глинозем в форме корунда.

Образцы из масс кордиерито-муллитового составов (с преобладанием кордиерита) обжигались в температурном интервале от 1100 до 1300 ºС, образцы преимущественно муллитового состава – при температурах от 1400 до 1500 ºС с интервалом в 100 ºС и выдержкой при максимальной температуре 2 часа.

Степень развитости процессов фазообразования в рассматриваемых смесях муллитового и кордиеритового составов анализировалась рентгеновским методом.

Установлено, что в случае *кордиеритового* состава при минимальной температуре нагрева 1100 ºС среди промежуточных фаз (энстатита и муллита) в количественном отношении энстатит преобладает над муллитом (50 % и 15 % соответственно), а содержание зарождающегося кордиерита не превышает 7–8 %. Повышение температуры нагрева до 1200 ºС увеличивает выход кордиерита вдвое, в основном, за счет химического взаимодействия между энстатитом и корундом. К температуре нагрева 1300 ºС процессы минералообразования завершаются, обеспечивая выход кордиерита до 90 % с незначительным содер-

жанием промежуточного муллита (до 4 %) и кварца (до 3 %), при этом формируется однородная структура с кристаллами преимущественно изометрической формы размером от 0,5 до 1 мкм.

Анализ и сопоставление полученных данных количественного фазового состава *кордиерито-муллитовых* композиций с различным запланированным расчетным содержанием кордиерита свидетельствует о том, что по мере повышения теоретической доли муллита в расчетном составе кордиерито-муллитовых смесей их термообработка при температурах нагрева до 1200 °С обеспечивает ускорение процесса перерождения энстатита в кордиерит.

Что касается синтеза муллита как второй самостоятельной фазы в теоретическом составе биминеральных кордиерито-муллитовых композиций, то температура начала образования его в продуктах обжига рассматриваемых составов составляет 1300 °С. При этом синтез кордиерита протекает практически полностью в соответствии с теоретически заложенным, а выход муллита занижен на величину содержания остаточного, не вступившего в реакцию малоактивного корунда (рисунок 9).

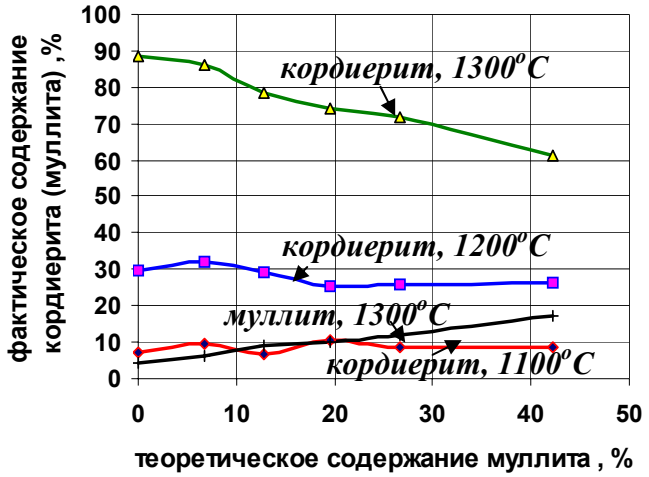

Рисунок 9 – Выход кордиерита и муллита в образцах кордиерито-муллитовых композиций на основе природного сырья

Рассмотрение процессов фазообразования в *муллитовых* (М1К0) и *муллито-кордиеритовых* композициях (М11К1 – М1К1) на основе талько-каолино-глиноземистых масс свидетельствует о том, что применительно к обжигу изделий из смеси *муллитового состава* М1К0 на основе каолина с подшихтовкой техническим глиноземом в стехиометрическом соотношении уже при температуре 1400 °С обеспечивается формирование муллита в количествах до 50 % и сохранение содержания остаточного корунда до 40–43 %. Дальнейший нагрев до температуры 1500 °С повышает выход муллита до 70–73 % и снижает содержание остаточного корунда до 22–25 %. Однако даже при температуре 1550 °С не достигается завершенность процесса синтеза, и в продукте обжига, наряду с образовавшимся муллитом, присутствует еще и остаточный, не вступивший реакцию корунд, и синтезированная керамика представляет собой муллито-корундовую разновидность с содержанием 85 % муллита и 15 % корунда.

В случае *муллито-кордиеритовых* композиций обжиг при температуре 1400 °С обусловливает реальный выход кордиерита практически равный расчетному (рисунок 10). Повышение температуры обжига до 1500 °С сопровождается плавлением ранее синтезированного кордиерита, резким ускорением процессов синтеза муллита и увеличением его выхода сверх теоретически заложенного в компонентных составах сырьевых смесей, что определяет вид синтезируемой при температуре 1550 °С керамики как муллито-корундовый.

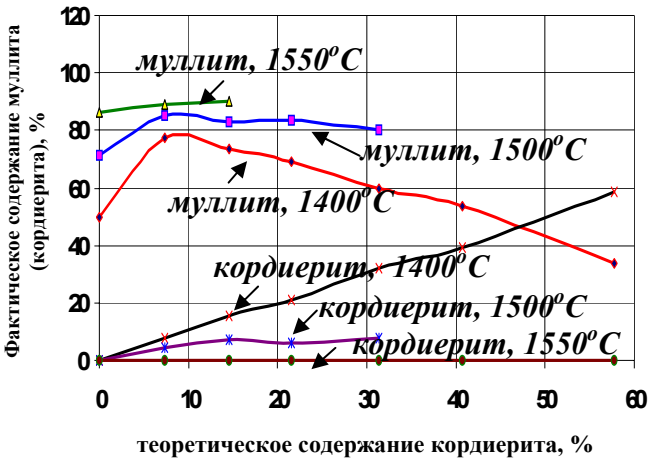

Рисунок 10 – Выход муллита и кордиерита в образцах муллито-кордиеритовых композиций на основе природного сырья

Особенности процессов фазообразования в смесях для получения керамических материалов ожидаемой кордиерито-муллитовой и муллито-кордиеритовой природы определяют и специфику процесса спекания образцов из данных смесей.

На основе *кордиерито-муллитовых* композиций получена при температуре 1300 °С поликристаллическая кордиерито-муллито-корундовая керамика с содержанием кордиерита 60–85 %, муллита 5–15 % и корунда 5–20 % с водопоглощением 4–8 %. В случае композиций *муллито-кордиеритовой* природы установлено, что при температурах 1500–1550 ºС формируется керамика практически чисто муллитового состава с незначительным содержанием корунда (не более 8 %) различной степени плотности: пористая керамика с водопоглощением 3–11 % и плотная с водопоглощением менее 1 % в зависимости от состава и температуры обжига.

ВЫВОДЫ

1. Особенности гранулометрического состава исследуемого огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья (содержание глинистых частиц более 50 %), химического состава (кремнеземистый модуль SiO_2/Al_2O_3 изменяющийся от 2,5 до 6,5 и модуль кислотности $SiO_2/R_2O+RO+R_2O_3$ – от 2 до 4,5), преимущественно каолинитовый и каолинито-гидрослюдистый тип тонкодисперсной части, умеренная и средняя пластичность, малая чувствительность к сушке, способность к полному спеканию (с водопоглощением не более 2 %) при относительно невысоких температурах (1150 – 1300 °С) определяют его перспективность в технологиях тонкой керамики со светлоокрашенным черепком и спеченных алюмосиликатных огнеупоров.

2. Получение на основе продуктов сухого обогащения кампановского каолина плотноспеченных (с кажущейся пористостью не более 5 %) барьерных огнеупорных материалов полукислого состава с содержанием Al_2O_3 23–28 % (соотношение Al_2O_3/SiO_2 – 0,35–0,43) при температуре обжига не более 1300 – 1350 °С возможно путем использования добавки тугоплавкой спекающейся глины в количестве до 30 %.

3. Достижение высокоплотного состояния барьерных материалов глиноземистых составов (с содержанием Al_2O_3 35–42 %) обеспечивается использованием комбинированной добавки спекающего и минерализующего действия (смесь тугоплавкой глины – 20–30 % и нефелинового сиенита – 10 %), способствующей снижению температуры спекания алюмосиликатных композиций на 50–

100 °С (с 1450°С до 1400–1350 °С), что позволяет получить огнеупорный керамический материал с водопоглощением менее 5 %.

4. Независимо от способа изготовления пористой керамики (по полусухой или пластичной технологии) использование в составе массы грубозернистого узкофракционного наполнителя с неизометрической формой минералов (игольчато-волокнистого волластонита и короткостолбчатого диопсида) в сочетании с глинистой и /или псевдопластичной породой с внутрикристаллической пористостью породообразующих минералов (цеолитовой породы) в связующей части обеспечивает создание крупнопористой высокопрочной керамики со средним размером пор от 20 до 30 мкм, кажущейся пористостью 30–40 % и прочностью на сжатие 30–40 МПа.

5. Использование в отощающей части керамической массы тонкомолотых полидисперсных (с размером частиц менее 0,063 мм) волластонитовой и диопсидовой пород в комбинации со связующим глинистой или цеолитовой природы обеспечивает формирование однородно- и мелкопористых керамических структур со средним размером пор 2–3 мкм, открытой пористостью от 30 до 38 % в совокупности с высокой механической прочностью на сжатие от 45 до 65 МПа.

6. Установлено, что обжиг при температурах 1500–1550 ºС изделий муллито-кордиеритовой природы на основе талько-каолино-глиноземистых масс обеспечивает формирование керамики практически чисто муллитового состава с незначительным содержанием корунда (не более 8 %) различной степени плотности: пористой керамики с водопоглощением 3–11 % и плотной с водопоглощением менее 1 % в зависимости от состава и температуры обжига.

На основе кордиерито-муллитовых композиций разработаны составы поликристаллической кордиерито-муллито-корундовой керамики с содержанием кордиерита 60–85 %, муллита 5–15 % и корунда 5–20 % с водопоглощением 4–8 % при температуре обжига 1300 °С.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. **Егорова, Е.Ю.** Пористая керамика для носителей катализаторов на основе природного алюмосиликатного сырья /**Е.Ю. Егорова,** Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 7. – С. 30 – 37.

2. Вакалова, Т.В. Огнеупорные барьерные материалы для алюминиевых электролизеров на основе обогащенного кампановского каолина / Т.В. Вакалова., В.И. Верещагин, **Е.Ю. Егорова** и др //Новые огнеупоры. – 2006. – № 11. – С. 36 – 40.

3. Вакалова, Т.В. Структурно-минералогические особенности и технологические свойства светложгущегося сырья Сибирского региона /Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, **Е.Ю. Егорова** // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 12. – С. 34 – 40.

4. Вакалова, Т.В. Пористая керамика для носителей катализаторов с использованием нетрадиционного сырья /Т.В. Вакалова, **Е.Ю. Егорова** //Технология керамики и огнеупоров: семинар-совещание, 14 – 15 ноября 2006 г. – Белгород, 2006.

5. Ревва, И.Б. Пористые керамические материалы с использованием зольных отходов /И.Б. Ревва, Т.В. Вакалова, **Е.Ю. Егорова** //Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: Материалы Международной научной конференции: в 2 т. – Томск, 11 – 16 сентября 2006 г. – Томск: Изд. ТПУ, 2006 – Т. 1. – С. 117 – 119.

6. **Егорова, Е.Ю,** Исследование возможности получения сухих барьерных смесей на основе каолина-сырца Кампановского месторождения /**Е.Ю. Егорова,** А.А. Решетова //Проблемы геологии и освоения недр: Труды IX Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова – Томск, 11 – 15 апреля 2005 г. – Томск: Изд. ТПУ, 2005. – С. 723 – 724.

7. **Егорова, Е.Ю.** Характеристика основных химико-технологических свойств минерального сырья Сибирского региона для пористой керамики //Проблемы геологии и освоения недр: Труды IX Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова – Томск, 11-15 апреля 2005 г. – Томск: Изд. ТПУ, 2005. – С. 722 – 723.

8. **Егорова, Е.Ю.** Перспективы использования волластонитовых пород в технологии керамических фильтров и носителей катализаторов / **Е.Ю. Егорова,** Т.В. Вакалова //Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: Материалы Международной научной конференции: в 2 т. – Томск, 11 – 16 сентября 2006 г. – Томск: Изд. ТПУ, 2006- Т. 1. – С. 53 – 54 .

9. Ревва, И.Б. Теплоизоляционные материалы из минерального сырья и техногенных отходов / И.Б.Ревва, Т.В.Вакалова, **Е.Ю.Егорова** //Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Сборник докладов – Белокуриха, 31 мая – 2 июня 2006 г. – М.: ФГПУ ЦНИИХМ, 2006. – С. 56 – 63.

10. **Егорова, Е.Ю.** Исследование химико-минералогического состава светложгущегося сырья Урало-сибирского региона //Проблемы геологии и освоения недр: Труды VIII международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых – ТПУ, 7-10 апреля 2004 г. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – С. 863 – 865.

11. **Егорова, Е.Ю.** Утилизация зол ГРЭС в технологии керамического кирпича /**Е.Ю. Егорова,** Н.А. Айкина //Химия и химическая технология в XXI веке: Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов – Томск, ТПУ, 11-12 мая 2006. – Томск: Изд. ТПУ, 2006. – С. 3.

12. **Егорова, Е.Ю.** Разработка составов пористой керамики для носителей катализаторов //Ломоносов-2006: Материалы международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам – М., МГУ, 12 - 15 апр. 2006 г. – М.: МГУ, 2006- Т. 2. – С. 71

13. **Егорова, Е.Ю.** Пористая керамика на основе алюмосиликатного сырья Сибирского региона //Современные техника и технологии: Труды XII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых – Томск, 27 – 31 марта 2006 г. – Томск: Изд. ТПУ, 2006 – Т. 1. – С. 398 – 400.