

## Секция 10

# КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Т.В. Вакалова, профессор

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Переход на производство инновационных материалов, отличающихся высокими эксплуатационными свойствами и повышающих качество продукции потребляющих их отраслей, является основным направлением современной отечественной силикатной промышленности.

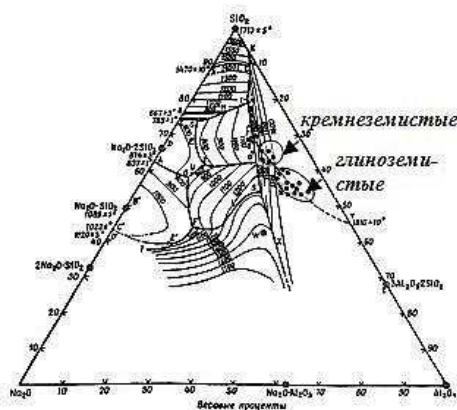


Рис. 1 Области составов СБС в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

испекающее и минерализующее действия, способствует снижению температуры спекания алюмосиликатных масс, используемых в технологии барьерных огнеупоров с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 36–38 % на 50–100 °C (с 1450 °C до 1400 - 1350 °C). Это происходит за счет активации процесса спекания, происходящего по жидкофазному механизму, при сохранении достаточной огнеупорности данных материалов [1].

Проблема повышения огнеупорности и термостойкости высокопористой керамики в последнее время приобретает особую значимость. Сочетание этих свойств с повышенной прочностью позволит значительно расширить области ее традиционного использования. Использование добавок армирующе-упрочняющего действия повышает прочностные характеристики пористых керамических материалов за счет неизометрического габитуса частиц кристаллической фазы, создающей игольчатый сросток в теле керамической матрицы, например, при использовании добавок волластонитовых пород. Другим путем повышения прочности высокопористой керамики может быть синтез такой кристаллической фазы непосредственно в теле керамической матрицы в однократном обжиге. Использование как природного, так и синтезированного волластонита имеет также большие перспективы для повышения качества керамических материалов, используемых для отсадки литейных агрегатов алюминиевой промышленности. Это связано с активной заменой в последнее время асбестосодержащих огнеупорных материалов, обладающих канцерогенными свойствами, на экологически чистые волластонитсодержащие керамические материалы. При этом улучшение эксплуатационных свойств футеровочных волластонитсодержащих материалов обеспечивается благодаря армирующему действию игольчатого габитуса его кристаллов, высокой термостойкостью и химической стойкостью минерала волластонита к расплавам алюминия.

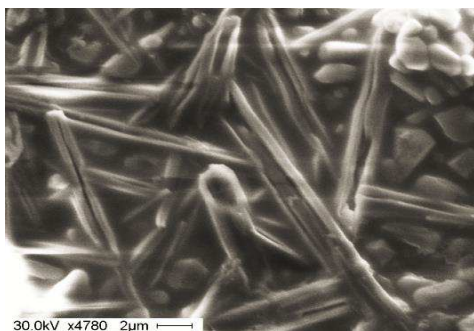


Рис. 2 Электронные микроснимки образцов из композиции микрокремнезема с мелом, обожженных при 1200 °C

На кафедре технологии силикатов и наноматериалов Национального исследовательского Томского политехнического университета активно ведутся научные исследования в области создания новых инновационных технологий современных огнеупорных, керамических и других силикатных материалов, включая огнеупорные керамические материалы для цветной металлургии. В частности, были разработаны огнеупорные барьерные материалы (сухие барьерные смеси) на основе огнеупорного глинистого сырья для алюминиевых электролизеров (рис. 1) с различным соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (от 0,35 до 0,76) на основе композиций обогащенного каолина с природными добавками (тугоплавкими глинами, кварцевым песком, нефелиновым сиенитом), а также с добавлением компонентов техногенного происхождения, таких как технический глинозем. Такое сочетание позволяет использовать эти составы в двухслойной футеровке алюминиевых электролизеров, которые по составу и свойствам отвечают требованиям, предъявляемым к аналогичным известным зарубежным материалам. Установлено, что использование добавки, оказывающей

активную замену в последнее время асбестосодержащих огнеупорных материалов, обладающих канцерогенными свойствами, на экологически чистые волластонитсодержащие керамические материалы. При этом улучшение эксплуатационных свойств футеровочных волластонитсодержащих материалов обеспечивается благодаря армирующему действию игольчатого габитуса его кристаллов, высокой термостойкостью и химической стойкостью минерала волластонита к расплавам алюминия.

Проведенные исследования [2] показали, что синтез игольчатого волластонита (рис.2) в композициях реакционно-активного аморфного кремнеземистого сырья (диатомита, опоки и микрокремнезема) с известковым компонентом (мелом, известняком) обеспечивает получение химически стойкой к действию расплавам алюминия керамики волластонитового состава с плотностью 1,1 -1,7 г/см<sup>3</sup> и

механической прочностью на сжатие в 3 – 3,5 раза превышающей требования, предъявляемые к материалам для литейной оснастки.

Другим направлением научных исследований явилось создание высокопористых керамических материалов для промышленной теплоизоляции (на основе композиций диатомита со вспученными добавками), в том числе с волластонитовой связкой.

Известно, что до 85 % энергоносителей в странах с высоким уровнем развития промышленности расходуется при эксплуатации промышленных печей, а также энергетического оборудования и термического. Задача снижения объемов используемых энергоресурсов в энергоемких отраслях промышленности стоит необычайно остро и актуально. В этой связи изучали возможность получения по пластической технологии высокопористых керамических теплоизоляционных материалов на основе природного алюмосиликатного (глинистых пород) и кремнеземистого (диатомитовых пород) сырья и их композиций со вспученными вермикулитовыми и перлитовыми породами. В качестве связующего использовали огнеупорную и легкоплавкую глины Томской области, в качестве пороформирующего компонента --- диатомитовую породу Инзенского месторождения, вспученные вермикулит Татарского месторождения Красноярского края и перлит Арагацского месторождения.

При разработке технологии керамических материалов создание пористых керамических структур осуществлялось путем использования: а) основного сырьевого компонента с собственной высокопористой структурой – диатомитовой и цеолитовой пород; б) корректирующих природных и техногенных добавок пороформирующего действия – вспученных вермикулитовых и перлитовых пород; в) выгорающих добавок – древесных опилок; г) природных пластифицирующих добавок (тугоплавкой и легкоплавкой глин); д) комплексных временных технологических связок – водных растворов технического лигносульфоната, метилцеллюлозы, ортофосфорной кислоты, суперпластификатора СП-1.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности получения на основе композиций «диатомит – цеолит», «диатомит – вспученный перлит» и «диатомит – вспученный вермикулит» теплоизоляционных материалов, обладающих высокой прочностью при пониженной объемной массе. В частности, установлено, что добавки вспученных перлита и вермикулита в количестве 20 – 30 мас. % являются более эффективными порообразующими компонентами, чем добавка цеолитовой породы при аналогичном содержании, что обеспечивает получение по пластической технологии при температурах 950 – 1000 °С пористой керамики с объемной массой 0,6 – 0,8 г/см<sup>3</sup> и ниже, и механической прочностью с вермикулитовой добавкой до 5 МПа, с перлитовой – до 11 МПа.

В направлении повышения прочностных характеристик высокопористых керамических материалов на основе смесей диатомита со вспученными перлитом или вермикулитом предлагается создание в керамической матрице армирующего кристаллического сростка из частиц неизометрического габитуса. С этой целью исследовалось совмещение процессов синтеза в сформованном изделии новой кристаллической фазы упрочняющего действия (волластонита) за счет подшихтовки к диатомитовой породе природного кальцийсодержащего компонента (известняка, мела) и спекания изделий в однократном обжиге в интервале температур (1000 – 1200) °С. В совокупности это обеспечивает получение высокопористых керамических материалов с плотностью до 1,0 г/см<sup>3</sup> с пределом прочности при сжатии до 12 МПа, перспективных для промышленной теплоизоляции.

Одним из важнейших направлений расширения областей применения алюмосиликатных керамики является создание высокоглиноземистых огнеупорных материалов на основе продуктов фтораммонийной обработки природного алюмосиликатного сырья – каолина и пирофиллита.

Известно, что количество муллита, образующегося в процессе обжига керамики на основе каолинов и огнеупорных глин, а также степень совершенства его кристаллов положительно сказываются на ее огнеупорных свойствах. Однако большое количество кремнеземосодержащей стеклофазы, которая также образуется при обжиге, как правило, полностью обесценивает все положительные свойства муллитовых образований. Поэтому представляет теоретический и практический интерес создание условий, благоприятствующих повышению доли кристаллической фазы в фазовом составе алюмосиликатной керамики на основе глин. Это возможно за счет удаления выделяющейся при разложении глинистых минералов кремнеземистой составляющей. В этом отношении представляет интерес использование способа разложения алюмосиликатов и извлечения кремнезема под действием фтор-иона, наиболее удобным и экологически безопасным фторирующим агентом для вскрытия силикатных материалов являются фториды аммония.

Проведенные исследования физико-химических процессов, которые протекают при обработке фтораммонием природного алюмосиликатного сырья (просьяновского каолина) добавками гидрофторида аммония (ГДФА) показали, что наибольший практический интерес с точки зрения обеспечения высокой огнеупорности и улучшенных термомеханических свойств алюмосиликатной керамики представляют смеси, фазовый состав продуктов фторирования которых представлен в основном муллитом, корундом или их комбинацией. Таким требованиям отвечают смесь с содержанием в стехиометрическом соотношении по муллиту каолина и ГДФА (1 : 0,9), смесь каолина с недостатком ГДФА (1 : 0,6) и смесь каолина с избытком ГДФА (1 : 1,1). Разработанные в результате исследований высокоглиноземистые керамические материалы на основе продуктов фторирования каолина представляют интерес с точки зрения их применения в качестве высокотемпературных теплоизоляционных изделий в защищенной промежуточной изоляции или в незащищенной рабочей футеровке промышленных печей, которая подвергается воздействию расплавов, а также механических ударов и истирающих усилий.

Литература

1. 1. Refractory ceramics for aluminum electrolyzes based on clay raw material / T. V. Vakalova, A. A. Reshetova // IFOST 2012 : The 7th International Forum on Strategic Technology, September 17-21, 2012, Tomsk / National Research Tomsk Polytechnic University (TPU)., 2012. – Vol. 1. – P. 100–106.
2. 2. Vakalova, T.V., Karionova, N.P., Pogrebenkov, V.M., Vereshchagin, V.I., Gorbatenko, V.V. Features of solid phase synthesis of wollastonite from natural and technogenic raw material//REFRACTORIES AND INDUSTRIAL CERAMICS. – V. 51, № 4, 2010. – P.295–301
3. 3. Pogrebenkova, V.V., Vakalova, T.V., Gorbatenko, V.V., Grekhova, M.V. Features of phase formation of mullite-corundum materials in mixtures of kaolin with a fluoriding component//GLASS AND CERAMICS.– Volume 51, Issue 3, November 2010. – P. 197–201.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ МЕСТНЫХ  
МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ КАЗАХСТАНА**

**Б. Адырбаев, К. Ибрагимжанов**

Научный руководитель доцент Т.А. Адырбаева

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, г.Шымкент,  
Республика Казахстан*

В целом химически стойкие материалы и изделия предназначены для службы в условиях воздействия агрессивных сред – кислот, щелочей, газов и др. Они должны обладать химической, механической и термической стойкостью, влаго- и газонепроницаемостью. Эти изделия широко применяются в химической, металлургической, горно-обогатительной, гидролизной, целлюлозно-бумажной, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Химически стойкой керамикой принято называть керамику, которая также обладает способностью противостоять длительному воздействию различных химических веществ в жидком или газообразном состоянии. По установившейся терминологии керамические изделия, хорошо противостоящие действию кислот или щелочей, называют «кислотостойкими» или «щелочестойкими». Из числа керамических материалов малой растворимостью в кислотах обладают обожженные тугоплавкие и огнеупорные разновидности глин, где формируется специфическая твердая фаза – муллит, являющийся единственным и устойчивым при высоких температурах соединением  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Муллит как важный компонент данной искусственной технической продукции в основном и определяет кислотостойкость изделий. Чем выше содержание муллита в изделии, тем больше будет его кислотостойкость.

Перечень химических веществ, воздействующих на химически стойкую керамику в производственных процессах, огромен. Условия применения данной керамики также отличаются большим разнообразием, как по природе химического вещества, так и по его концентрации, температуре и другим параметрам.

Кроме глинистой керамики хорошей кислотостойкостью обладают фарфор и полупарфарфор, муллитокорундовые и корундовые материалы, некоторые магниевые минералы типа стеатит, форстерит, кордиерит, а также циркон и двуоксид циркония, шпинель и ряд других материалов на минеральной основе. Однако очень большая потребность химической и других отраслей промышленности в кислотоупорных материалах вынуждает ориентироваться при выпуске массовых изделий на наиболее доступное и дешевое природное сырье [3].

По мнению ряда исследователей, проблема изыскания качественного сырья для производства кислотоупоров является одной из важнейших и в России и в Казахстане. Данная проблема может быть решена путем применения некондиционного и нетрадиционного сырья, вовлечением в производство неиспользуемого или ограниченно используемого силикатного и техногенного сырья.

В странах СНГ большая часть хорошо изученных и известных месторождений основных видов тугоплавких и огнеупорных глин находится на территории России и Украины, где в свое время и были сосредоточены предприятия химически стойкой керамики.

В Казахстане химически стойкая керамика пока не выпускается. Дефицит покрывается поставками из России и Украины, что создает определенные неудобства и влечет за собой значительные транспортные расходы. Однако изучению отечественной минерально-сырьевой базы для производства химически стойкой керамики не уделялось должного внимания. Между тем на территории Казахстана, в том числе и в Южно-Казахстанской области имеются весьма перспективные месторождения и проявления глинистого сырья, тугоплавких и химически стойких силикатных минеральных образований и других, пригодных для технологической переработки в рассматриваемом производстве [1].

В Южно-Казахстанской области известны следующие месторождения огнеупорных и тугоплавких глин: Ленгерское, Келтемашатское, Каскасуйское, Мумбаканское, Баганалы. Тугоплавкие глины названных месторождений являются аналогом Ангреских каолинов. Для них характерна огнеупорность от  $1300^{\circ}C$  до  $1700^{\circ}C$ , высокое содержание железа (ср. от 4% до 7%) и низкое содержание  $Al_2O_3$  (от 20% до 28%).

В тефрито-базальтах и их туфах, представляющих промышленные тела, а также лейцититах широко развиты дайки базальтов, эссексит порфиринов, андезит-трахитовых порфиринов и других мощностью от 0,3 до 1 м и более (12,6 % полезной толщи), не влияющих на качество сырья. Физико-механические свойства тефрито-базальтов и их туфов: плотность  $2,0 \text{ г/см}^3$ , предел прочности при сжатии 47,6-195,8 МПа; лейцитита: предел прочности при сжатии 115,9-195,8 МПа. Модули кислотности пород – 3,6.

Среди кварцитов особое значение для технологии силикатов имеют кристаллические кварциты и так называемые «сливные» (или аморфные) кварциты Грунчбулакского месторождения. Структура породы –