

КОНОВАЛОВА Ольга Александровна

**АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ОГНЕУПОРЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

**05.17.11 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2002 г.

Работа выполнена на кафедре Технологии силикатов Томского политехнического университета.

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Погребенков В.М.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и техники РФ

Бердов Г.И.

кандидат технических наук, доцент

Абакумов А.Е.

Ведущая организация: ОАО «НПО Восточный институт огнеупоров», г.Екатеринбург.

Защита состоится 15 октября 2002 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034 г., Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

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

Автореферат разослан 13 сентября 2002 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета,

кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

Актуальность темы

Одной из важнейших проблем, возникающих перед современными керамическими производствами, является создание конкурентноспособной продукции, как на основе традиционных сырьевых материалов, так и с привлечением ранее неиспользуемого сырья. Дефицит отечественных высококачественных глинистых пород обуславливает необходимость доисследования ранее разведанных месторождений глин и каолинов, а также вовлечения в производство нетрадиционного алюмосиликатного сырья. В последнее время пристальное внимание исследователей привлекает природный фторалюмосиликат - топаз, продуктом термической диссоциации топаза является игольчатый муллит, армирующий керамическую матрицу и, тем самым, улучшающий термомеханические свойства изделий. Кроме того, газообразные фторидные соединения, выделяющиеся в момент распада топазовой структуры, представляют интерес как минерализаторы в керамических массах. В России интерес к топазу возник с обнаружением в Кемеровской области золото-кварц-топазовых пород на месторождении «Копна». После флотационного отделения золота остаются топазовый и кварцевый концентраты, а также кварцтопазовый продукт с переменным соотношением кварца и топаза, представляющие интерес для целого ряда силикатных технологий, в частности, для получения алюмосиликатной керамики. В связи с этим комплексное использование топазовых пород в технологиях силикатных материалов является актуальным.

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках госбюджетной темы «Разработка технологических принципов и приемов нетрадиционного использования силикатного сырья Сибири в производстве стекломатериалов, твердеющих композиций и керамических материалов» и хоздоговоров с ЗАО «НПО Урское», Кемеровская обл.

Цель работы. Разработка составов и технологии алюмосиликатных огнеупоров с использованием природных топазсодержащих пород и продуктов их обогащения.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- проведение комплексных физико-химических исследований особенностей состава топазсодержащего сырья и процессов при его нагревании;
- прогнозирование свойств алюмосиликатных составов и областей их применения на основе изучения процессов фазообразования в системе «глина-топаз»;
- разработка составов алюмосиликатных огнеупоров общего и теплоизоляционного назначения на основе минерального сырья Сибирского региона.

Научная новизна.

- Выявлена зависимость характера протекания физико-химических процессов (синтез игольчатого муллита и инверсия кварца) при термической деструкции топаза в интервале температур 850-1350⁰С от минералогического состава (соотношения топаза и кварца) топазсодержащих пород.

Преобладание в составе породы топаза обеспечивает синтез игольчатого муллита совершенной структуры при температуре 1100°C. В случае преобладания кварца над топазом кварцевая составляющая выступает в качестве инициатора процесса синтеза муллита, облегчая зародышеобразование муллита и обеспечивая перестройку структуры топаза при более низкой температуре (850°C).

- Выявлено, что характер воздействия топаза на формирование кристаллических фаз в смесях с огнеупорной глиной определяется его количеством. Топаз в малых количествах (0,5-1,0%) действует как минерализирующая добавка, интенсифицирующая процесс формирования из каолинита муллита призматического габитуса. Топаз в больших количествах (более 2%) наряду с минерализирующим действием выполняет функцию кристаллообразующей добавки, обеспечивающей зародышеобразование муллита (при 2-14% топаза) или формирование муллита специфического игольчатого и волокнистого габитуса (при содержании топаза более 14%). Минерализирующий эффект добавок топаза в глине сводится к комплексному промотирующему действию выделяющихся при диссоциации топаза газообразных фторидов, активизирующих процесс образования как первичного (за счет увеличения дефектности промежуточных продуктов деструкции каолинита), так и вторичного (путем воздействия на реологические и реакционные свойства силикатного расплава) муллита.

- Установлен эффект снижения температуры начала синтеза муллита из топаза с 1100 до 850°C в случае тесного срастания топаза с сопутствующим кварцем. Предложена двухстадийная схема процесса термического разложения топаза.

- Установлено, что улучшение термомеханических свойств алюмосиликатной керамики при использовании топаза обусловлено как активизацией синтеза муллита из каолинита, так и формированием кристаллического сростка из игольчатого муллита, образующегося при термодеструкции топаза.

Практическая ценность работы. Установлена возможность комплексного использования топазовых пород с различным соотношением кварца и топаза для получения алюмосиликатных огнеупоров общего и теплоизоляционного назначения с высокими физико-механическими показателями.

Разработаны составы огнеупорных масс, в которых полная или частичная замена шамота на природное топазовое сырье обеспечит снижение себестоимости, в том числе за счет уменьшения температуры обжига.

Огнеупорная масса с применением топазосодержащего сырья в качестве спекающей добавки использована на Томском электроламповом заводе для изготовления нестандартных огнеупоров.

Апробация работы.

Диссертационная работа и ее отдельные части обсуждались на Международной научно-технической конференции «Геология и освоение недр», г. Томск, 2000, 2001 г., на Международной научно-технической

конференции «Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов», Екатеринбург, 2000 г., на Международном симпозиуме «KORUS – 2001», г. Томск, на Международном конгрессе «300 лет Уральской металлургии», г. Первоуральск – 2001 г.

Публикации. По материалам работы опубликовано 15 работ, в том числе 2 заявки на патенты.

Объем и структура диссертационной работы Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы и 30 рисунков.

Содержание работы:

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассматриваются состояние и перспективы развития огнеупорной промышленности в современных рыночных отношениях и проблемы, связанные с недостаточностью сырьевой базы; приводится аналитический обзор литературных данных по вопросам способов синтеза муллита; особенности формирования алюмосиликатной керамики при действии минерализаторов; специфика образования муллита из топаза.

Во второй главе приведены данные по исследованию используемого в работе глинистого и топазосодержащего сырья.

При изучении свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий применялись химический анализ, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия и другие методы анализа

В качестве пластичного компонента алюмосиликатных масс использовались глины Трошковского (Иркутская обл.), Апрельского и Кайлинского (Кемеровская обл.) месторождений.

Установлено, что по совокупности физико-химических и технологических свойств трошковские (рыхлая и сухарная разновидности) и апрельская глины перспективны в технологиях шамотных изделий, как в связующей, так и в отощающей частях, а кайлинская – только для полукислых огнеупоров, либо в качестве глиносвязки в составах шамотных огнеупоров.

Согласно данным химического (табл.1) и рентгенофазового методов анализа в пробах фиксируется наличие только двух минералов – кварца и топаза. Природные (необогатенные) породы (Т1-Т5) можно классифицировать как кварцтопазовые с содержанием топаза до 35% (здесь и далее мас.%), породу с содержанием топаза до 60% – как топазовую породу (Т6), а проба с содержанием топаза 73% представляет собой тонкодисперсный (менее 0,088 мм) топазовый концентрат (ТК) - продукт флотационного обогащения топазосодержащей породы (табл. 2).

Таблица 1

Химический состав исследуемого алюмосиликатного сырья

| Сырье | Содержание оксидов, мас. % | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|--------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Δ m _{прк} |
| Глина трошковая (сухарная) | 50,90 | 36,49 | 2,54 | 0,96 | 0,39 | 0,36 | 0,16 | 9,01 |
| Глина трошковая (рыхлая) | 56,50 | 29,98 | 2,01 | 0,61 | 1,42 | 0,15 | 0,25 | 9,48 |
| Глина апрельская | 58,42 | 25,50 | 2,97 | 2,10 | 0,50 | – | 1,48 | 9,03 |
| Глина кайлинская | 64,33 | 19,27 | 2,02 | 1,43 | 1,54 | 0,51 | 0,91 | 9,09 |
| Кварц-топазовые породы | 94,06 | 3,48 | 1,22 | 0,72 | 0,52 | – | – | 0,42 |
| Т1 | 85,12 | 8,29 | 0,55 | 0,67 | 0,93 | – | – | 4,59 |
| Т2 | 82,94 | 10,20 | 0,79 | 0,70 | 0,10 | – | – | 5,27 |
| Т4 | 80,97 | 11,20 | 0,37 | 0,60 | 1,14 | – | – | 6,04 |
| Т5 | 75,94 | 15,70 | 0,79 | 0,20 | 0,70 | – | – | 7,49 |
| Топазовая порода (Т6) | 59,65 | 26,25 | 0,35 | 0,10 | 1,13 | – | – | 12,34 |
| Топазовый концентрат (ТК) | 40,98 | 34,98 | 2,36 | 1,14 | 1,20 | – | – | 19,08 |

Примечание: температура прокаливания топазового сырья -1350⁰С.

Таблица 2

Минералогический состав топазосодержащих пород, мас. %

| Минералы | Шифр проб | | | | | | |
|-----------------|-----------|------|------|------|------|------|------|
| | Т1 | Т2 | Т3 | Т4 | Т5 | Т6 | ТК |
| Топаз | 7,3 | 17,7 | 21,8 | 21,9 | 33,0 | 55,0 | 73,2 |
| Кварц | 90,8 | 80,3 | 77,0 | 74,9 | 65,7 | 42,0 | 21,5 |
| Другие минералы | 1,9 | 2,0 | 1,2 | 2,7 | 1,3 | 2,7 | 5,3 |

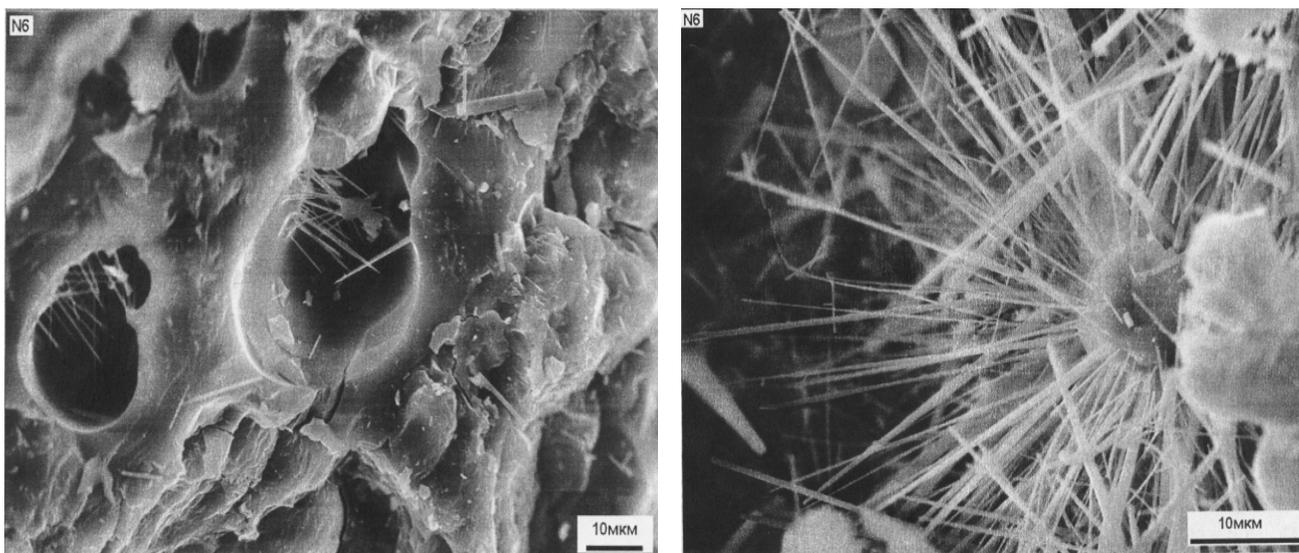
Специфика вещественного состава анализируемых топазовых пород месторождения «Копна», а именно повышенное содержание кварца, влияет на фазовый состав и свойства алюмосиликатных изделий и, следовательно, определяет тип формирующейся алюмосиликатной керамики.

При изучении физико-химических процессов, протекающих при нагреве как самого топаза, так и природной смеси его с кварцевой составляющей, были использованы топазовая порода Т6 с содержанием топаза 55%, а также кварцтопазовые породы с преобладанием кварца (Т3-Т5).

Установлено, что формирование муллита и инверсия кварца при нагревании от 850 до 1350⁰С с выдержкой не менее 1 ч зависят от содержания в породе топаза и кварца. В случае топазовой породы (Т6) с преобладанием топаза над кварцем обжиг вплоть до температуры 1350⁰С не обеспечивает полной трансформации топаза, о чем свидетельствуют присутствие на дифрактограммах продуктов термообработки рефлексов остаточного топаза и

сохранение в высокочастотной области ИК-спектра полос поглощения при 2840, 2920 и 3440 см^{-1} . Рентгенографически муллит в топазовой породе фиксируется только начиная с температуры 1100 $^{\circ}\text{C}$, что проявляется и в изменении спектроскопической картины продуктов термодеструкции топаза: исчезает или модифицируется целый набор полос поглощения, обусловленных разрывом или деформацией связей Si - O в кремнекислородном тетраэдре как топаза, так и примесного кварца, а также разрывом связей в островной структуре топаза между тетраэдрическими и октаэдрическими группами. Зарождающийся при 1100 $^{\circ}\text{C}$ муллит, судя по интенсивности и геометрии рентгеновских рефлексов, отличается совершенной кристаллической структурой. Повышение температуры обжига до 1350 $^{\circ}\text{C}$ значительно интенсифицирует процесс муллитообразования.

Результаты исследования структурно-морфологического состояния муллита подтверждают сведения о формировании при термическом разложении топаза муллита специфического (игольчатого) габитуса. На микрофотографиях продуктов обжига при температуре 1350 $^{\circ}\text{C}$ топазовой породы (рис. 1) видны поры округлой формы со сглаженными краями размером 10-30 мкм. Наблюдаемая сфероидация пор, очевидно, связана с переходом материала в термопластичное состояние при субсолидусных температурах.



х 500

х 1000

Рис. 1. Микроструктура продуктов обжига топазовой породы Т6 при температуре 1350 $^{\circ}\text{C}$

Поры заполнены кристаллами муллита в виде игл длиной 10 мкм и менее. Кристаллы муллита игольчатой формы длиной более 40-50 мкм наблюдаются и на поверхности образца. В обоих случаях нитевидная форма свободно выросших на поверхности зерна и в объеме поры кристаллов является убедительным признаком их парофазного происхождения.

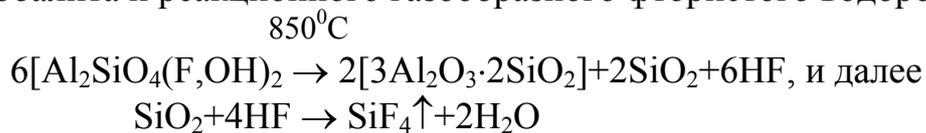
При термической диссоциации топаза в составе кварцтопазовых пород зафиксировано влияние кварцевой составляющей на образование муллита. В

случае доминирования кварца в фазовом составе породы он выступает в качестве инициатора процесса. Во всех кварцтопазовых породах, содержащих кварц от 77% (Т3) до 65% (Т5), в отличие от топазового концентрата, муллит фиксируется уже при температуре 850⁰С.

Причина такого активизирующего действия кварца состоит в микрогетерогенном строении использованных кварцтопазовых пород. Кварц и топаз в рудах данного месторождения находятся в сложных структурных взаимосвязях, в основном в виде изоморфных тонкокристаллических агрегатов с размером зерен 0,03-0,05 мм при характерных тонких срастаниях и взаимопрорастаниях этих минералов. В случае преобладания кварца над топазом микроучастки топаза оказываются заключенными в массиве кварцевой породы, и перестройка решетки может происходить как в объеме топазового зерна, так и на поверхности раздела топаз - кварц. Поскольку образующийся муллит имеет упаковку кислородных ионов, похожую на упаковку в кварце, зародыши муллита могут появляться на поверхности кварца, причем кислородная подрешетка на границе кварц-муллит остается почти непрерывной. Подобное сходство зарождающейся фазы (муллита) и фазы подложки (кварца) облегчает зародышеобразование, соответственно перестройка структуры топаза начинается при более низких температурах. Немаловажное значение для этого процесса имеют и газообразные компоненты при разложении топаза, поскольку газовая фаза – это среда для переноса вещества от одной частицы к другой.

Появление на дифрактограммах пород Т3-Т5 рефлексов кристобалита одновременно с зарождающимся при температуре 850⁰С муллитом указывает на то, что вторым продуктом разложения топаза наряду с муллитом является кристобалит. Резкое увеличение интенсивности соответствующих рентгеновских рефлексов кристобалита при температуре обжига более 1100⁰С обусловлено процессом трансформации в этих породах сопутствующего кварца.

Таким образом, на основании рассмотренных процессов предлагаются дополнения к общепринятому изображению реакции разложения топаза, согласно которым формирование конечных продуктов термодиссоциации топаза – игольчатого муллита и газообразного тетрафторида кремния – протекает через стадию образования промежуточных продуктов - кремнезема в виде кристобалита и реакционного газообразного фтористого водорода.



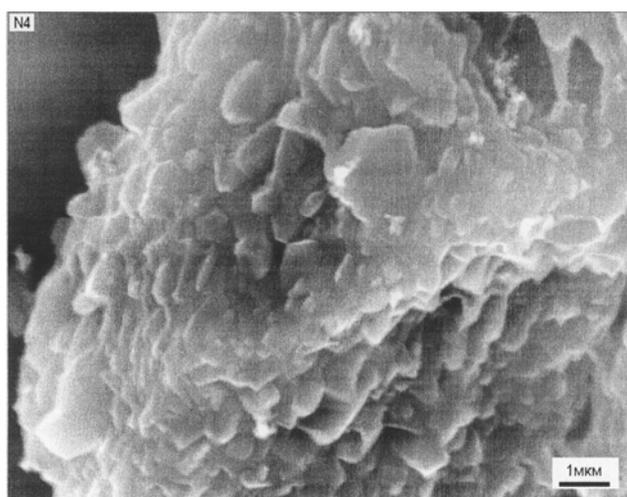
Эффект снижения температуры синтеза муллита из топаза в случае тесного срастания кварца с топазом позволяет зафиксировать промежуточную стадию разложения топаза при прерывании процесса в начальной его стадии (при температурах ниже 1000⁰С). В случае обогащенного топаза температура образования муллита повышается до 1100⁰С. Это приводит к наложению первой и второй стадий реакции, при этом накладывается маскирующий эффект трансформации сопутствующего кварца в кристобалит.

Третья глава посвящена исследованию влияния добавок топаза на физико-химические процессы, протекающие в огнеупорных глинах, главным образом на процесс муллитобразования, фазовый состав и керамические свойства глин в интервале температур 1000-1350°C. С этой целью использовалась кварцтопазовая порода (Т5) с преобладанием кварца над топазом (66 и 33% соответственно) и топазовая порода (Т6), содержащая до 55% топаза и 43% кварца, в количествах 1, 2, 3, 5, 10, 20 и 25%.

Установлено, что влияние добавок топазсодержащего сырья на процессы фазообразования в огнеупорной глине определяется его минералогическим составом, в частности, соотношением в нем собственно топаза и кварца. Зафиксировано тормозящее действие повышенного содержания кварца, вносимого бедной топазом породой, на синтез муллита в каолиновой глине.

Характер действия собственно топаза на физико-химические процессы в каолиновой глине определяется его количеством. Топаз в малых количествах (0,5-1%) интенсифицирует процесс формирования муллита и кристобалита, что проявляется в снижении температуры их синтеза на 50-100°C (муллита – с 1100 до 1050°C, кристобалита – с 1100 до 1000°C), повышении выхода и совершенствовании структуры муллита.

На электронно-микроскопических снимках продуктов обжига при температуре 1350°C всех смесей с содержанием топазовой породы до 20% (до 11% собственно топаза) муллит представлен кристаллами четкого габитуса и огранения, преимущественно короткопризматической формы, размером от 0,5 до 1 мкм (рис.2, а). Увеличение количества вводимой добавки до 25% (в пересчете на чистый топаз - 14%) обеспечивает появление, наряду с призматическим, муллита явно выраженной игольчатой формы с размером кристаллов от 5 до 10 мкм (в некоторых случаях до 15 мкм), формирующегося при разложении топаза (рис. 2, б).



а) x 5000



б) x 500

Рис.2. Микроструктура продуктов обжига при температуре 1350° С трошковской глины с добавкой 20% (а) и 25% (б) топазовой породы

Установлено, что процесс синтеза муллита в исходных сырьевых материалах (глине и топазе) можно разбить на две стадии (рис.3).

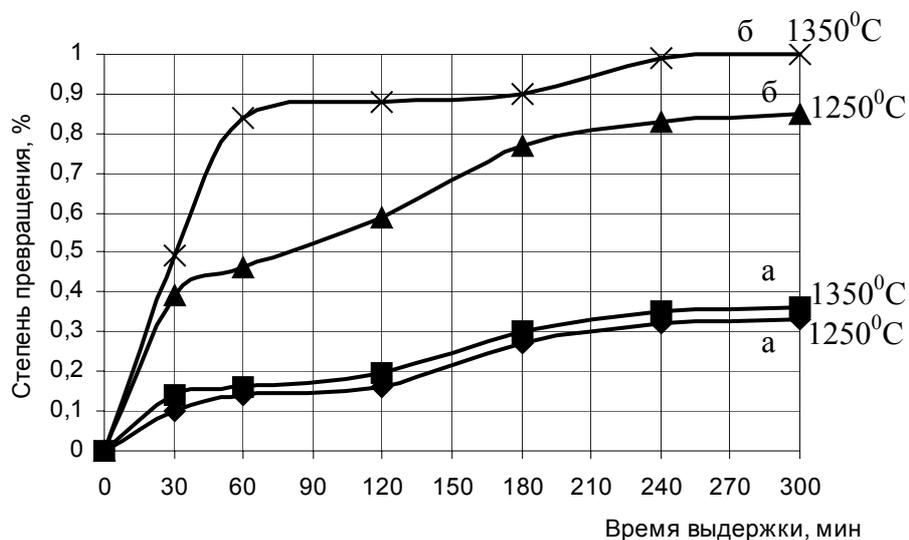


Рис. 3. Зависимость степени превращения вещества α от тепловой экспозиции при термообработке глины (а) и топазового концентрата (б)

На первой стадии продолжительностью до 1 ч реакция формирования муллита как в топазе, так и в глине протекает быстро, зависимость α от времени близка к экспоненциальной. Большая скорость протекания реакции при непродолжительном (в течение 1 ч) нагреве при температурах 1250 и 1350°C, обеспечивающая выход муллита 40-55% в глине и 60-85% в топазе относительно максимального при данной температуре выхода, объясняется интенсивным образованием зародышей муллита. На второй стадии, продолжительностью от 1 до 5 ч, реакция протекает медленней, что обусловлено длительностью диффузионных процессов в твердой фазе при нагреве топаза и перекристаллизации первичного муллита во вторичный через образовавшийся силикатный расплав при нагреве глины. В общем случае процессы формирования муллита в топазе происходят более интенсивно со значительно большими скоростями (согласно полученным значениям константы скорости реакции в 3 – 4 раза быстрее) и выходом муллита по сравнению с глиной при одних и тех же температурно-временных условиях синтеза (рис.4).

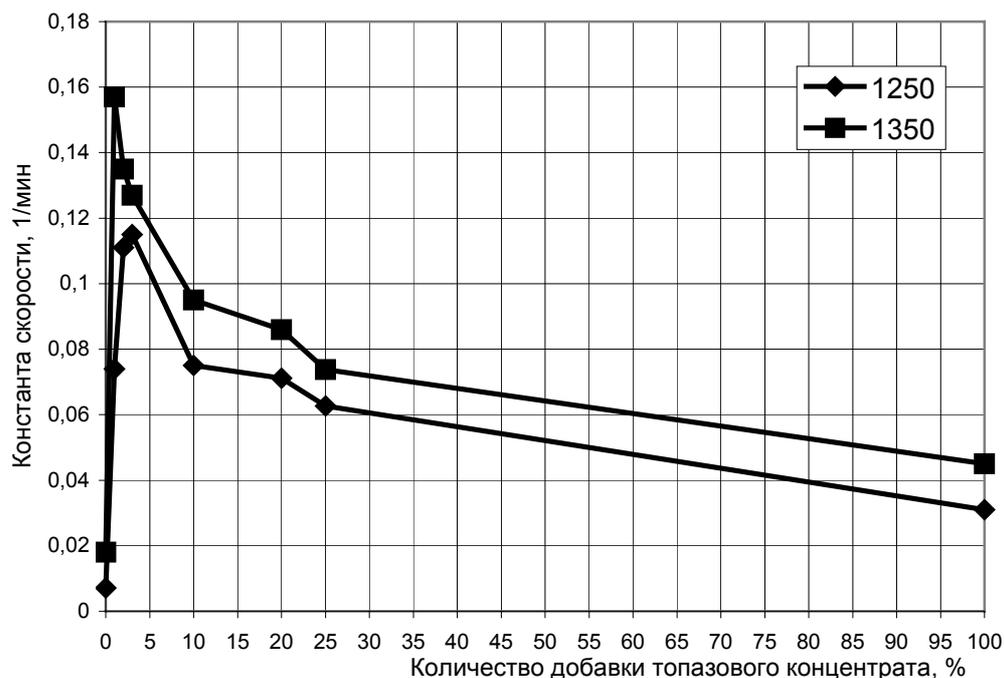


Рис. 4. Влияние добавок топазового концентрата на скорость реакции синтеза муллита в огнеупорной глине

Это обусловлено особенностями протекания физико-химических процессов при термической диссоциации топаза и каолинита и природой образующихся побочных продуктов. Формирование муллита в глине происходит в результате комплекса последовательно протекающих процессов с образованием целого ряда промежуточных продуктов – метакаолинита, шпинелевой и муллитоподобной фаз, лимитирующих скорость процесса муллитообразования в целом. При термодеструкции топаза близость структур разлагаемого минерала (островного топаза) и формирующегося продукта (островного муллита), а также выделяющиеся летучие фториды оказывают промотирующее действие на видоизменения в кристаллической структуре топаза, обеспечивая быстроту протекания процесса и активизируя синтез муллита.

Расчет энергии активации процессов синтеза муллита в огнеупорной глине в присутствии топаза показал, что введение топаза как в виде малых добавок (до 2% в пересчете на топаз), так и в более значительных количествах (от 2% до 14%) в огнеупорную глину обеспечивает резкое снижение (практически на порядок для небольших добавок и в 7- 8 раз для остальных) энергетического барьера, необходимого для осуществления реакции синтеза муллита, что позволяет говорить о промотирующем действии продуктов термораспада топаза в топохимическом процессе синтеза муллита из каолинита (рис.5).

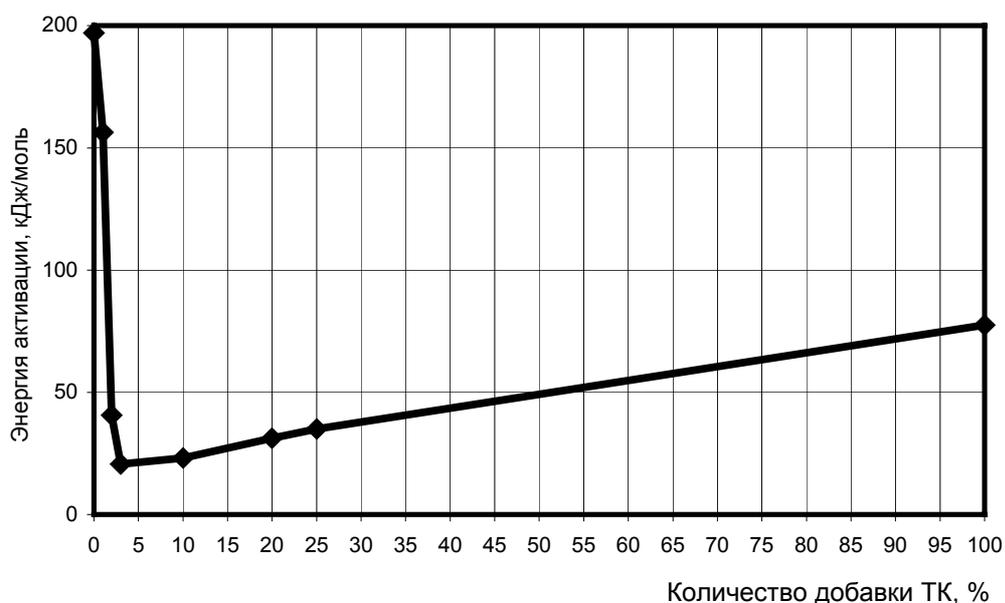


Рис. 5. Зависимость энергии активации реакции синтеза муллита в огнеупорной глине от содержания добавки топазового концентрата

Минерализирующее действие малых добавок топаза при кратковременном нагреве каолинита (до 1 ч) сводится к активационному действию выделяющихся при разложении топаза газообразных фторидов на формирование первичного муллита из каолинита. Появляясь гораздо раньше, чем начинается синтез первичного муллита, эти летучие активные фторидные соединения, омывая поверхность промежуточных продуктов термодеструкции каолинита и взаимодействуя с ними, увеличивают дефектность их поверхности и ускоряют, тем самым, процесс синтеза первичного муллита, поскольку топохимические реакции начинаются обычно не на всей поверхности исходного твердого вещества, а в отдельных точках, так называемых потенциальных центрах реакции, где связи данной частицы с ближайшими частицами ослаблены.

При увеличении содержания добавок собственно топаза более 2% увеличивается число активных центров реакции, что осложняет условия их дальнейшего роста и формирования новой фазы, в итоге возрастает энергия активации и снижается скорость муллитообразования по сравнению с действием малых добавок.

По мере развития процесса во времени расширяются функции продуктов разложения топаза. Процесс разложения топаза более термодинамически вероятный и более скоростной по сравнению с процессом разложения каолинита. Появляющийся первым муллит из топаза с одной стороны выступает в качестве центров кристаллизации вторичного муллита, с другой стороны, растворяясь в образовавшемся к этому времени силикатном расплаве, обеспечивает появление в нем сиботаксических групп, соответствующих составу муллита, ускоряя перекристаллизацию муллита. Этому также содействуют газообразные фториды, которые, частично растворяясь в расплаве, уменьшают ее вязкость и облегчают условия кристаллизации вторичного

муллита, снижают температуру его синтеза, повышают выход и улучшают структуру, тем самым активизируют процесс в целом.

Влияние летучих фторидов на совершенствование структуры как первичного (формирующегося до 1100-1200°C), так и вторичного муллита (при температурах более 1200°C) в глинотопазовых композициях прослеживается по данным рентгенофазового анализа. Наблюдается изменение интенсивности отражений дифракционных максимумов муллита, соответствующих значениям индексов плоскостей hkl (110), (210), (120), а также увеличение отношения глубины полосы R, разделяющей эти отражения, к их интенсивности (рис.6).

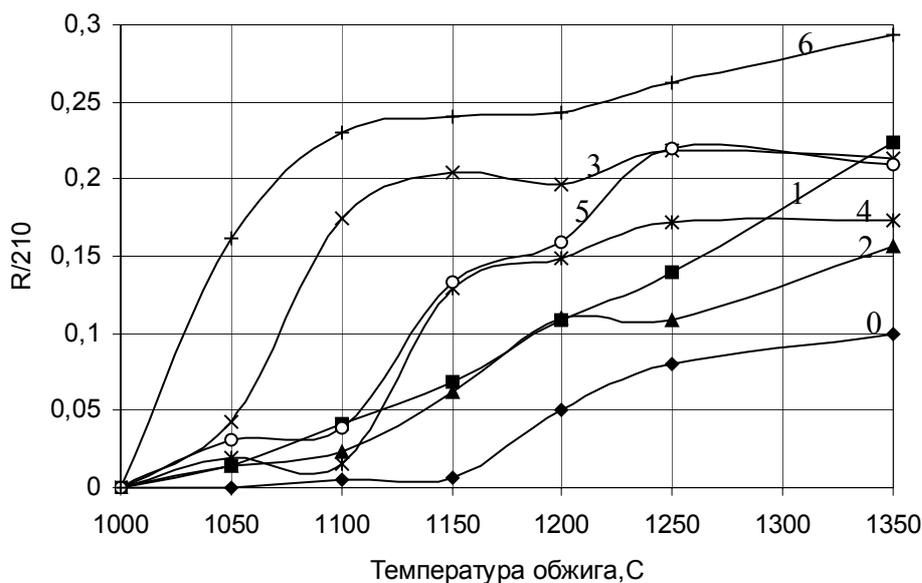


Рис. 6. Влияние добавок топазового концентрата 1 (1), 2 (2) 3 (3) 10 (4), 20 (5), 25% (6) на степень разрешения дифракционных рефлексов муллита (120) и (210) в каолинитовой глине (0)

Поскольку выделяющиеся при разложении топазовых пород газообразные соединения фтора создают серьезные технологические и экологические проблемы, в работе рассчитывалось их содержание в отходящих газах и рассматривались вопросы утилизации. Малые добавки топаза (0,5-1%) обуславливают присутствие соединений фтора в количествах до 0,050-0,060 г/м³, что превышает требования по предельно-допустимым выбросам (0,030-0,040) и требует их дополнительной очистки. Присутствие фтора до 5,5-6,0 г/м³ в дымовых газах в случае полной замены шамота в составах огнеупоров на топазовую породу определяет необходимость применения эффективных методов и приемов очистки отходящих газов. Это позволит одновременно решить экологическую задачу и повысить рентабельность процесса за счет превращения фтора в ценную товарную продукцию (кремнефтористую кислоту, а также различные фториды и кремнефториды).

В четвертой главе рассматриваются вопросы практического использования топазсодержащих пород в технологиях алюмосиликатных огнеупоров общего и теплоизоляционного назначения.

Основное внимание было уделено многоцелевому использованию исследуемого топазового сырья.

В составах алюмосиликатных огнеупоров *обычного назначения* (табл. 3) для активизации спекания глиносвязки масс с классическим шамотным отошителем использовался продукт флотационного обогащения топазовых пород - топазовый концентрат (ТК) в количествах 0,5-1,0% (в пересчете на собственно топаз), который с целью равномерного распределения по всему объему массы вводился при увлажнении совместно с глиняным шликером (составы серии О2).

Таблица 3

Компонентные составы масс и свойства изделий обычного назначения

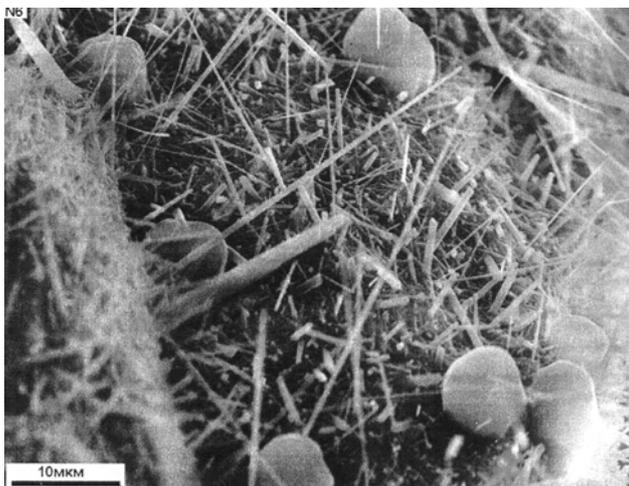
| Компоненты | Содержание компонентов в сериях составов, мас.% | | | |
|--|---|-----------|-----------|-----------|
| | О1 | О2 | О3 | О4 |
| глина трошковская (связка) | 30 | 19,5-34 | 20-35 | 30 |
| шамот из трошковской глины | 70 | 65-80 | - | - |
| кварцтопазовая порода Т5 | - | - | 65-80 | - |
| топазовый концентрат ТК | - | 0,5-1,0 | - | - |
| комплексный отошитель, в т.ч.: | - | - | - | 70 |
| шамот фракцией (3-0,5) мм | | | | 30-50 |
| топазовый концентрат ТК (<0,088 мм) | | | | 20-40 |
| Свойства изделий при температуре обжига 1350 °С | | | | |
| содержание Al ₂ O ₃ , % | 39,1 | 39,0-39,8 | 21,2-24,5 | 36,0-37,9 |
| пористость кажущаяся, % | 16,1 | 14,3-14,8 | 20,3-20,5 | 18,7-19 |
| объемная масса, г/см ³ | 2,06 | 2,06-2,08 | 1,94-1,98 | 2,03-2,04 |
| огнеупорность, °С | 1730 | 1730-1750 | 1750 | 1750 |
| термостойкость, (1300°С - вода), теплосмен | 6 | 7-8 | 9-10 | 11-13 |
| предел прочности при сжатии, МПа | 25 | 38-42 | 50-60 | 60-65 |

Этот же топазовый концентрат опробовался в непластичной части взамен *тонкодисперсной фракции* шамота в эквивалентном отношении (табл.3) в составе комплексного отошителя (составы О4).

Классический *отошитель* в непластичной части алюмосиликатных масс как обычного (составы О3), так и теплоизоляционного назначения (составы серии Л1-Л4) полностью замещался природными (необогащенными) разновидностями топазовых пород - обедненной топазом кварцтопазовой породой Т2, содержащей не более 18% топаза (табл.4).

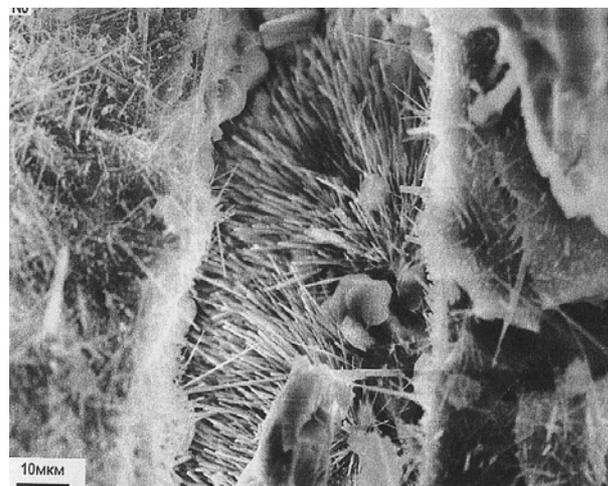
В случае огнеупоров общего назначения установлено, что улучшение термомеханических свойств шамотных изделий при введении топаза в количествах 0,5-1,0% в глиносвязку (табл.3) определяется действием газообразных фтористых продуктов диссоциации топаза, которые, являясь минерализаторами анионного типа, активизируют синтез (повышают выход и совершенствуют структуру) муллита призматического габитуса (рис.2,а).

Улучшение эксплуатационных характеристик огнеупоров как в случае применения в непластичной части тонкодисперсного топазового концентрата, так и при полной замене традиционного отошителя на кварцтопазовую породу, определяется комплексным влиянием продуктов термораспада топаза: промотирующим действием газообразных фторидов на процесс синтеза муллита из каолинита и формированием муллита игольчатого габитуса с длиной игл от 10 до 30 мкм, в отдельных случаях до 40-50 мкм (рис.7, 8) непосредственно из топаза, создающего кристаллический сросток и армирующего структуру изделия.



х 1000

Рис. 7. Микроструктура шамотного огнеупора состава 30% глиносвязки и 70% топазовой породы Т5



х 500

Рис. 8. Микроструктура шамотного огнеупора состава 30% глиносвязки и 70% комплексного отошителя (с подшихтовкой тонкодисперсным топазовым концентратом –40%)

Использование кварцтопазовых пород в отошающей части масс теплоизоляционного назначения показало, что полная замена искусственного дорогостоящего отошителя (шамота) на природное сырье – бедные кварцтопазовые породы с содержанием топаза до 20%, обеспечивает получение более дешевых легковесных полукислых огнеупоров с комплексом необходимых эксплуатационных свойств (табл.4).

Таблица 4

Компонентные составы масс и свойства изделий теплоизоляционного назначения

| Компоненты | Содержание компонентов в сериях составов, мас. % | | | |
|--|--|-----------|-----------|-----------|
| | Л1 | Л2 | Л3 | Л4 |
| глина трошковская (связка) | 32-40 | 20-40 | 32-40 | 40 |
| кварцтопазовая порода Т2 | 40-53 | 30-50 | 40-53 | 40 |
| опилки | 15-20 | - | - | - |
| уголь* | - | 20-35 | - | - |
| лигнин | - | - | 15-20 | - |
| лигнин и опилки (1:1) | - | - | - | 20 |
| Свойства изделий при температуре обжига 1350 °С | | | | |
| Содержание Al ₂ O ₃ , % | 20,4-24,6 | 17,3-23,9 | 20,4-24,6 | 23,9 |
| пористость кажущаяся, % | 60 - 68 | 35 - 45 | 43 - 58 | 65 - 70 |
| объемная масса, г/см ³ | 0,7 - 0,9 | 1,3 - 1,5 | 0,9 - 1,2 | 0,8 - 0,9 |
| огнеупорность, °С | 1660-1700 | 1640-1675 | 1660-1700 | 1650 |
| теплопроводность, λ, Вт/м·град | 0,40 | 0,69 | 0,63 | 0,43 |
| предел прочности при сжатии, МПа | 2,9 - 3,5 | 3,5 - 5 | 2,5 - 2,9 | 2,9 - 3,1 |

* полусухое прессование

Важную роль играет выбор порообразующих добавок. Применение опилок и лигнина перспективно в качестве эффективных выгорающих добавок, обеспечивающих кажущуюся плотность изделий менее 1 г/см³ с минимально необходимой прочностью.

Повышение температуры обжига более 1350°С, либо использование в связующей части более легкоспекающейся глины, чем трошковская, улучшают прочностные характеристики легковесов.

Использование в полусухих массах каменного угля в количествах 20-30% при содержании связки 40-30% обеспечивает достаточную прочность готовых изделий (более 3,5 МПа) при кажущейся плотности 1,3-1,5 г/см³.

Выводы по работе:

1. Характер протекания процессов фазообразования при термической деструкции топаза в интервале температур 850-1350°С определяется особенностями химико-минералогического состава природного топазсодержащего сырья. Преобладание в составе породы кварца над топазом инициирует процесс синтеза муллита, облегчая зародышеобразование муллита, и способствует перестройке структуры топаза при более низкой температуре по сравнению с породой, где преобладает топаз (850°С и 1100°С соответственно). Игольчатый и волокнистый габитус муллита, образующегося при разложении

топаза, свидетельствует о существенной роли парогазового массопереноса в формировании муллита и определяет его перспективность в различных композиционных материалах благодаря армирующей роли кристаллического сростка.

2. Влияние добавок топазсодержащего сырья на структурообразование в огнеупорной глине в интервале температур 1000-1350⁰С зависит от его минералогического состава - соотношения в породе топаза и кварца. Установлено тормозящее действие повышенного содержания кварца на процесс муллитообразования в каолиновой глине. Действие собственно топаза на физико-химические процессы в огнеупорной глине определяется его содержанием. Топаз в малых количествах (0,5 - 1,0%) интенсифицирует процесс формирования муллита призматического габитуса, повышает выход и снижает температуру его синтеза на 50 - 100⁰С.

3. Зависимость влияния добавок топазсодержащего сырья от их минералогического состава и концентрации на физико-химические процессы, протекающие при нагревании каолинита, определяет области практического применения такого сырья в композициях с огнеупорными глинами.

Малые количества (0,5-1,0% в пересчете на топаз) топазового концентрата или богатых (более 50%) топазом пород рекомендуются в составе глиносвязки для технологии алюмосиликатных огнеупоров с классическим (шамотным) отощителем. Улучшение функциональных свойств керамики достигается за счет активизации процессов муллитообразования и спекания глиносвязки.

4. Использование топазсодержащего сырья в больших количествах рекомендуется для алюмосиликатных огнеупоров с отощителем либо полностью из топазового сырья, либо с подшихтовкой его к традиционному шамоту. Получение огнеупоров типа шамотных возможно при использовании топазовых пород с преобладающим содержанием топаза (более 50 %). Для огнеупоров типа полукислых рекомендуется применение кварцтопазовых пород с содержанием топаза не менее 13-15 %. Для высокоглиноземистых огнеупоров или керамики необходимо использование топазового концентрата и предварительный синтез муллита в герметичных аппаратах типа высокотемпературных реакторов. Улучшение эксплуатационных характеристик изделий обусловлено игольчатым габитусом кристаллов формирующегося муллита

Выражаю большую благодарность за помощь в работе доценту кафедры технологии силикатов ТПУ Вакаловой Татьяне Викторовне.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Черноусова О.А., Тонких О.В., Мицук О.А., Вакалова Т.В. Исследование химико-минералогического состава некоторых глин Сибирского региона, как огнеупорного сырья. /Сб. науч. тр. «Перспективные материалы, технологии, конструкции» – Красноярск, 1999 – Вып. 5.– С. 95-96.

2. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Хабас Т.А., Черноусова О.А., Агеенко Н.Ф. Минеральное сырье сибирского региона в технологиях алюмосиликатных огнеупоров. //Матер. Всеросс. науч.-практич. конф. «Комплексное освоение месторождения «Копна». – Кемерово, 1999. – С.30-33.
3. Вакалова Т.В., Верещагин В.И., Хабас Т.А., Черноусова О.А. Перспективы использования минерального сырья Сибирского региона в технологиях огнеупорных материалов. //Матер. международ. конф. «Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов» – Екатеринбург /Вестник УГТУ, 2000. – №1– С.26-28.
4. Черноусова О.А., Зимина Т.А. Исследование влияния топаза на процессы муллитобразования в огнеупорной глине. //Тр. 4-ого Международ. симпозиума им.ак. Усова М.А. «Проблема геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 552-553.
5. Вакалова Т.В., Черноусова О.А., Хабас Т.А. Исследование процессов фазовых превращений в топазсодержащих керамических массах. /Сб. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – Т. 1. – С.35-37.
6. Вакалова Т.В., Черноусова О.А. О возможности использования топазсодержащего сырья в керамических технологиях. //Матер. регион. научно-практ. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2000. –С. 72-74.
7. Черноусова О.А., Вакалова Т.В. Влияние топаза на процессы муллитобразования в огнеупорной глине. //Матер. международ. науч.-практич. конф. «Химия – 21 век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2000. – С.98.
8. Вакалова Т.В., Верещагин В.И., Черноусова О.А. Перспективы расширения сырьевой базы Сибири для алюмосиликатной керамики. /Сб науч. статей науч-тех. конф. «Полифункциональные материалы». – Томск: Изд. ТГУ, 2001. – С.110-114.
9. Вакалова Т.В., Верещагин В.И., Черноусова О.А., Хабас Т.А. Голованов В.М. Особенности процессов фазообразования в огнеупорных глинах в присутствии топаза. //Стекло и керамика. – 2001. –№4 – С. 13-17.
10. Vakalova T. V., Chernousova O.A., Habas T.A., Venukova G.A. Features of mullite synthesis in fireclays on addition of natural topaz components. /The 5th Korea-Russia international symposium on Science and technology (KORUS), Tomsk, 2001 – С. 191-193.
11. Черноусова О.А. Исследование системы глина – топаз рентгеновским методом и ИК-спектроскопией. /Тр. 5 –ого Международ. науч. симпозиума «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск, 2001. – С.670.
12. Заявка № 2001106980 Шихта для изготовления шамотных огнеупоров. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Черноусова О.А., Голованов В.М. МПК С 04 В 33/22. Приоритет от 15.03.01.
13. Заявка № 2001125838 Шихта для изготовления шамотных огнеупоров. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Черноусова О.А., МПК С 04 В 33/22. Приоритет от 21.09.01.

14. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Черноусова О.А. Структурно-фазовые превращения при обжиге нового керамического сырья - топазсодержащих пород. //Стекло и керамика. – 2002. – №5. – С. 24-27.
15. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Черноусова О.А. Новый сырьевой материал для алюмосиликатной керамики огнеупорного и технического назначения. //Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – №7. – С.54-58.