ПЛОТНОСПЕЧЁННАЯ АНОРТИТОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ МАГНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III)

Меженин А.В., Сергеев Н.П.

Научный руководитель младший научный сотрудник Ш.М. Шарафеев Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Анортит CaO·Al₂O₃·2SiO₂ может быть легко синтезирован как из смесей на основе природного кальцийсодержащего (кальцита, гипса, волластонита и других) и глинистого сырья, так и из техногенных отходов в виде зол, шлаков, шламов. Анортит отличается низкой теплопроводностью (3,7 Br/м·K) и коэффициентом термического расширения ($4,8\cdot10^{-6}$ C⁻¹) и высокой температурой плавления (1553 °C) [1]. Плотноспечённая анортитовая керамика может быть получена при достаточно низких температурах обжига (1150-1250 °C), имеет нулевую открытую пористость, высокую механическую прочность (200-300 МПа), низкую плотность (2,60-2,70 г/см³), достаточно высокую износо- и кислотостойкость, в связи с чем представляет интерес для получения аналогов распространённых строительных, конструкционных, теплоизоляционных материалов, пенокерамики, легких керамических проппантов.

Недостатком чисто анортитовой керамики без спекающих добавок является неудовлетворительная спекаемость, высокая пористость и низкая механическая прочность изделий. Известно, что введение оксида магния в состав анортитовой керамики приводит как к снижению температуры образования расплава при обжиге, так и к повышению прочности за счет образования шпинели $MgAl_2O_4$ [2], а оксид железа (III), часто присутствующий в виде примеси в природном и техногенном сырье, положительно влияет на физико-механические свойства стеклообразующих расплавов в системе $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ [3]. Совместное действие данных добавок на процессы спекания и свойства плотноспечённых керамических материалов с преобладанием фазы анортита является малоизученным, что обуславливает актуальность данного исследования.

Цель работы. Получение и исследование свойств плотноспечённых анортитовых керамических материалов на основе природного сырья со спекающими добавками MgO и Fe₂O₃.

Методика проведения работы. Для синтеза анортита в соответствии со схемой реакции (1) использовалась эквимолярная смесь обогащенного кыштымского каолина марки КАХ-1 и технического мела марки МТД-2 по ГОСТ 17498-72. В качестве добавок к исходной смеси вводились до 20 % мас. оксида магния, полученного прокаливанием при температуре 900 °C магния углекислого основного водного квалификации ЧДА по ГОСТ 6419-78, и оксида железа (III) для ферритов марки А по ТУ 6-09-563-85 в различных соотношениях.

$$Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot 2H_{2}O + CaCO_{3} \rightarrow CaO \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} + 2H_{2}O \uparrow + CO_{2} \uparrow$$
(1)

Приготовление исходных смесей производилось мокрым способом в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) при частоте 500 об/мин в течение 5 минут с последующим обезвоживанием в сушильной камере при температуре 115 °C. Термический анализ смесей проводился на синхронном термическом анализаторе STA 449F3 Jupiter (Netzsch, Germany) в корундовых тиглях со скоростью нагрева 15 °C/мин. Образцы в виде цилиндров 7×7 мм, дисков 12×3 мм и балочек 50×4 мм готовились полусухим прессованием на временной связке 5 % водного раствора поливинилового спирта при давлении порядка 80 МПа и подвергались обжигу в печи с карбидокремниевыми нагревателями при температурах 1200–1350 °C и выдержке 2 часа.

Открытая пористость и кажущаяся плотность образцов-дисков определялись методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 7025-91 на аналитических весах ME235S (Sartorius, Германия). Качественный рентгенофазовый анализ измельчённых до прохождения через сито 0,063 мм материалов выполнялся с использованием дифрактометра ДРОН-3М («Буревестник», Россия) и базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2 2004 года. Микроструктура материалов исследовалась при помощи электронного микроскопа JSM 6000 (Jeol, Япония). Предел прочности при сжатии образцов-цилиндров и при трехточечном изгибе образцов-балочек определялся на испытательном прессе ПГМ-100 МГ4 (Стройприбор, Россия).

Результаты. Теоретический трёхкомпонентный состав (с учётом потерь при прокаливании смеси мела и каолина) и свойства полученных материалов представлены на рисунке 1. Материал без спекающих добавок после обжига состоит из анортита, синтез которого протекает по твердофазному механизму при реакции между оксидом кальция и метакаолинитом с образованием промежуточных фаз геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и двухкальциевого силиката $2CaO \cdot SiO_2$ (отсутствуют в составе конечных материалов), и характеризуется неудовлетворительной спекаемостью (остаточная пористость более 32,5 %) при температурах обжига вплоть до 1350 °C.

При температурах обжига до 1300 °C добавка Fe_2O_3 практически не участвует в твердофазных реакциях (сохраняется в материале в виде фазы гематита $\alpha - Fe_2O_3$) и лишь незначительно интенсифицирует спекание керамики (открытая пористость более 26 %), по-видимому, за счёт образования на первых стадиях синтеза анортита по схеме реакции (2) твердых растворов $2CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot SiO_2$ со структурой геленита. При температуре 1350 °C и содержании более 6 % мас. добавка Fe_2O_3 позволяет получать спечённую до нулевой открытой пористости керамику, что объясняется образованием жидкой фазы за счёт плавления при температурах 1340–1360 °C частной эвтектики между анортитом и гематитом. Максимальный предел прочности при сжатии полученных таким образом

материалов составляет 230–250 МПа, линейная усадка – порядка 12 %. Микроструктура материалов характеризуется наличием большого количества мелких закрытых пор размерами 5–20 мкм, зерен анортита (до 3 мкм), а также более крупных (5–7 мкм) зерен гематита.

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + xFe_2O_2 + 4CaO \rightarrow 2CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot SiO_2 + 2CaO \cdot SiO_2$$
(2)

Спекание материалов значительно интенсифицируется при введении более 6 % мас. MgO, что позволяет достигнуть нулевой открытой пористости уже при температурах обжига 1275-1300 °C. В составе данных материалов, помимо анортита, присутствуют фазы шпинели MgAl₂O₄ и форстерита Mg₂SiO₄, которые образуются при твердофазном взаимодействии метакаолинита с MgO по реакции (3), что приводит к появлению избыточного относительно стехиометрии анортита оксида кальция и появлению эвтектических расплавов в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ в количестве порядка 10–30 % мас., которые обеспечивают эффективное спекание материалов с участием жидкой фазы. Предел прочности при сжатии материалов снижается с 380–410 МПа до 120–290 МПа при увеличении содержания MgO с 6 до 12,5 % мас., что связано с образованием значительного количества стеклофазы при охлаждении расплава. Линейная усадка материалов составляет 12–15 %. Микроструктура керамики характеризуется наличием закрытых пор размером 10–50 мкм и плотноспечённого кристаллического сростка зёрен (размер менее 5 мкм), связанных друг с другом через прослойки стеклофазы.

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 5MgO \rightarrow MgAl_2O_4 + 2Mg_2SiO_4$$
 (3)



Рис. Температура спекания (а) и кажущаяся плотность (б) спечённых материалов: 1-4- составы материалов, исследованных при помощи синхронного термического анализа

Совместное введение добавок MgO и Fe₂O₃ позволяет получать плотноспечённую керамику при температурах обжига 1250–1300 °C. Наилучшую спекаемость демонстрируют материалы с содержанием MgO от 12,5 % мас. и Fe₂O₃ от 3 % мас., однако они имеют узкий интервал спекшегося состояния и при увеличении температуры обжига на 25 °C подвержены пережогу, в ряде случаев с полным расплавлением. Фазовый состав данных материалов представлен анортитом, стеклофазой и побочными фазами форстерита Mg_2SiO_4 , магнезиоферрита $MgFe_2O_4$, шпинели $MgAl_2O_4$ и твёрдых растворов $Mg(Al,Fe)_2O_4$, соотношение между которыми зависит от количества введённых добавок. При увеличении содержания MgO до 18 % мас. и более в составе материалов появляются также фазы, предположительно, диопсида CaMgSi₂O₆ и окерманита Ca₂MgSi₂O₇, которые, вероятно, являются продуктами взаимодействия MgO непосредственно с силикатами кальция на этапе синтеза анортита. Плотность и прочность материалов повышаются с увеличением содержания MgO. Предел прочности при сжатии для материалов состава 3 и 4 (рис. 1) составляет 113 и 127 МПа, для материалов состава 1 и 2 (рис.) – 102 МПа. Линейная усадка данных материалов составляет 16–18 %.

Данные синхронного термического анализа материалов состава 1–4 показывают, что при их обжиге при температурах 350–460 °C протекает процесс разложения каолинита, при 660–760 °C – разложения карбоната кальция, после чего следует стадия твердофазных взаимодействий между компонентами смеси с характерными эндотермическими пиками при температурах порядка 820 °C, 880 °C, 960 °C и 1020–1040 °C. Образование жидкой фазы, обеспечивающей спекание материалов, во всех случаях начинается при температурах 1150–1175 °C, что соответствует плавлению эвтектики «тридимит – псевдоволластонит – анортит» (1170 °C) в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂, и далее продолжается с характерными пиками при температурах 1210–1240 °C (эвтектики «двухкальциевый силикат – ферриты кальция – гематит» (1205–1226 °C) в системе CaO–Fe₂O₃–SiO₂).

СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Таким образом, совместное действие добавок MgO и Fe_2O_3 на спекание анортитовой керамики, по-видимому, заключается в образовании дополнительного количества расплава при обжиге за счёт плавления эвтектик в системе CaO-Fe₂O₃-SiO₂ при температурах 1205–1240 °C. Предполагается также, что форстерит и шпинель, образующиеся при взаимодействии MgO с метакаолинитом, связывают по схемам реакций (4) и (5) Fe_2O_3 в фазы магнезиоферрита и твердого раствора Mg(Al,Fe)₂O₄, что исключает его выделение в виде фазы гематита, негативно влияющей на механические свойства и химическую стойкость керамики.

$$Mg_{2}SiO_{4} + Fe_{2}O_{3} \rightarrow MgFe_{2}O_{4} + MgSiO_{3}$$
(4)

 $Mg_{2}Al_{2}O_{4} + xMgFe_{2}O_{4} \rightarrow (1+x)Mg(Al,Fe)_{2}O_{4}$ (5)

Литература

- 1. Fuertes V. et al. Engineered feldspar-based ceramics: A review of their potential in ceramic industry // Journal of the European Ceramic Society. 2022. T. 42. № 2. C. 307-326.
- Liu M., Guo J., Shao Y. Effects of CaO and MgO contents on the properties of lightweight aggregate produced from municipal solid wastes // Construction and Building Materials. – 2020. – T. 259. – C. 120398.
- 3. Ren X. et al. Effects of Fe2O3 content on microstructure and mechanical properties of CaO–Al2O3–SiO2 system // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. T. 25. № 1. C. 137-145.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЬНОГО КРЕКИНГА ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОКИСЛЕННОГО ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ Мержигот М.И.¹, Кривцов Е.Б.^{1,2}

Научный руководитель доцент Е.Б. Кривцов^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия ²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Истощение нефтяных запасов России за последние три года ускорилось практически вдвое [6], складывающаяся ситуация определяет необходимость более рациональной переработки добываемого нефтяного сырья. Наиболее высокие показатели глубины переработки нефти имеют НПЗ, обеспеченные установками гидрокрекинга остаточных фракций и гидрооблагораживания дистиллятов различного фракционного состава. Однако эксплуатация установок гидрокрекинга нефтяных остатков и вакуумных дистиллятов экономически оправдана только в составе крупных НПЗ. В связи с этим актуальным направлением исследований является разработка негидрогенизационных методов переработки вакуумных дистиллятов с повышенным содержанием серы, в частности высококипящих газойлевых фракций, сочетающих получение дистиллятных фракций с одновременным их обессериванием. Одним из перспективных подходов к переработке высокосернистых вакуумных газойлей является предварительное окисление, позволяющее перевести серосодержащие соединения в окисленные формы, что значительно снижает их термическую стабильность, с последующей термической обработкой [1-5]. При этом, сведения о свойствах и термической стабильности присутствующих в вакуумных дистиллятах серистых соединений и их окисленных форм в научной литературе описаны недостаточно подробно. В связи с этим, целью работы является установление закономерностей термической трансформации продуктов окисления высокосернистого вакуумного газойля.

В качестве объекта исследования выбран высокосернистый вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ (содержание серы 2,02 % мас.), содержание масел – 91,34 % мас., содержание смол – 8,55 % мас., содержание асфальтенов – 0,08 % мас.

Окисление вакуумного газойля проводили смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты (продолжительность окисления 90 мин, мольное отношение H_2O_2 :HCOOH=3:4, So: $H_2O_2 = 1:5$). Водную фазу удаляли декантацией. При разделении полярных и неполярных фаз адсорбционной хроматографией использовали гексан для неполярных (НП) и спирт-бензол для полярных продуктов (ПП), адсорбция производилась на прокаленном силикагеле. Крекинг полярных и неполярных продуктов проводился в реакторах объемом 12 см³ при температуре 450 °С, продолжительность составляла от 20 до 60 минут и для ПП от 60 до 150 для НП. Вещественный состав вакуумного газойля и продуктов крекинга устанавливали по стандартной схеме. Содержание асфальтенов в образце определяли «холодным» методом Гольде. Содержание масел и смол определялось последовательным элюированием на активированном силикагеле АСК: масла – н-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью в объемном отношении 1-1. НП на 95 % состоят из масел, ПП – на 95 % мас. из полярных соединений, по полярности соответствующим смолам исходного газойля. Фракционный состав определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Содержание бензиновой и дизельной фракции определяли на основании времен удерживания н-алканов (ундекана и генэйкозана). Определение содержания серы общей производилось в соответствии с ГОСТ Р 51947- 2002. Анализ сернистых соединений проводили метолом газо-жилкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором. Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР согласно ГОСТ Р 50.2.075-2010.