

ФТОРАММОНИЙНАЯ ОБРАБОТКА ПРИРОДНОГО МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Ш.М. Шарафеев

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.М. Погребенков
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
 Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
 E-mail: sms4@tpu.ru

Введение. Исследования в области фтораммонийной обработки природного сырья являются актуальным направлением в комплексном природопользовании, работы в этой сфере в основном касаются вопросов переработки руд с целью получения чистых оксидов [1]. Особенностью использования гидродифторида аммония (ГДФА) является возможность удаления из руд примесного и структурного кремнезема, что позволяет регулировать фазовый состав синтезируемых на основе данного сырья материалов [2]. Частичное удаление диоксида кремния из структуры минералов представляет интерес в связи с тем, что подобное обескремнивание приводит к образованию систем, обладающих высокой степенью дефектности строения зерен материала. Это должно приводить к увеличению реакционной способности получившихся веществ в различных гетерофазных взаимодействиях. Одним из вариантов практического приложения данных исследований является синтез керамических пигментов, что обусловлено усиливающимся интересом к использованию в технологии керамических пигментов природного минерального сырья, а также исследованиями в области снижения температуры синтеза основных фаз данных материалов, что в общем случае позволяет значительно снизить себестоимость выпускаемой продукции [3].

Методика проведения работы. Выбор в качестве исходных материалов силикатов магния обусловлен их относительно высокой распространенностью в природе, высоким значением в технологии керамики и огнеупоров, а также их значительным многообразием. Для работы были выбраны минералы различного строения: форстерит, энстатит и тальк. Шихты (таблица 1) были рассчитаны в предположении взаимодействия ГДФА с кремнеземистой частью минералов с образованием фторосиликатов аммония по реакциям (1) и (2). Взаимодействие ГДФА с магниевой частью минералов описывается реакцией (3).

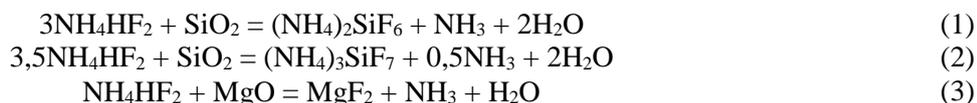


Таблица 1 – Составы шихт исследуемых систем

Форстерит Mg ₂ [SiO ₄]			Энстатит Mg ₂ [Si ₂ O ₆]			Тальк Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂		
№	Содержание минерала в шихте, мас.%	Содержание ГДФА в шихте, мас.%	№	Содержание минерала в шихте, мас.%	Содержание ГДФА в шихте, мас.%	№	Содержание минерала в шихте, мас.%	Содержание ГДФА в шихте, мас.%
Ф ₀	100,0	0,0	Э ₀	100,0	0,0	Т ₀	100,00	0,00
Ф ₁	89,2	10,8	Э ₁	85,4	14,6	Т ₁	81,6	18,4
Ф ₂	80,4	19,6	Э ₂	74,6	25,4	Т ₂	68,9	31,1
Ф ₃	73,3	26,7	Э ₃	66,2	33,8	Т ₃	59,6	40,4
Ф ₄	67,3	32,7	Э ₄	59,5	40,5	Т ₄	52,6	47,4
Ф ₅	62,2	37,8	Э ₅	54,0	46,0	Т ₅	47,0	53,0

Фторирование минералов проводилось при температуре 150 °С (температура плавления ГДФА 126 °С), сублимационная очистка продуктов от фторосиликатов аммония – при 350 °С. Шихты пигментов с содержанием оксида кобальта на прокаленный вес 5, 10, 15 и 20 мас.% готовились путем смешивания полученных материалов с раствором соли хромофора (кобальт азотнокислый шестиводный Co(NO₃)₂×6H₂O), суспензии обезвоживались при температуре 90 °С. Обжиг пигментов производился при температурах 1100, 1200 и 1300 °С с экспозицией 2 часа. Анализ образцов велся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, растровом электронном микроскопе JEOL JCM 6000 и приборе для синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Результаты. В результате фтораммонийной обработки минералов происходит их значительная деструкция. Наблюдается уменьшение и исчезновение основных пиков исходных минералов на рентгеновских дифрактограммах, причем с увеличением количества фторирующего агента в шихте степень аморфности увеличивается. Также происходит увеличение удельной поверхности материалов в 3-4 раза. Рентгенофазовый анализ обожженных образцов свидетельствует о том, что разрушение минералов значительно: фазовый состав материалов представлен в основном фазами форстерита, хондродита ($2\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]\times\text{MgF}_2$) и норбергита ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]\times\text{MgF}_2$), а также оксидом и фторидом магния.

Полученные пигменты на основе форстеритового и энстатитового составов имеют слабоинтенсивную окраску, цвет меняется от оранжевого (из-за высокого содержания изоморфного железа) до розового, влияния содержания хромофора на фазовый состав образцов после обжига не наблюдается. Окраска пигментов на основе составов талька преимущественно фиолетовая (пурпурная), по мере увеличения содержания красящего оксида окраска становится более темной. Это свидетельствует о том, что ион кобальта в структуре образует октаэдрические и тетраэдрические координации в разной пропорции. Также возможно неполное вхождение ионов хромофора в решетку-акцептор с образованием фазы оксида кобальта (с различной степенью окисления), которая имеет темную окраску. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что оксид кобальта не оказывает существенного влияния на конечный фазовый состав при обжиге, однако происходит определенное изменение структуры образцов (рис. 1).

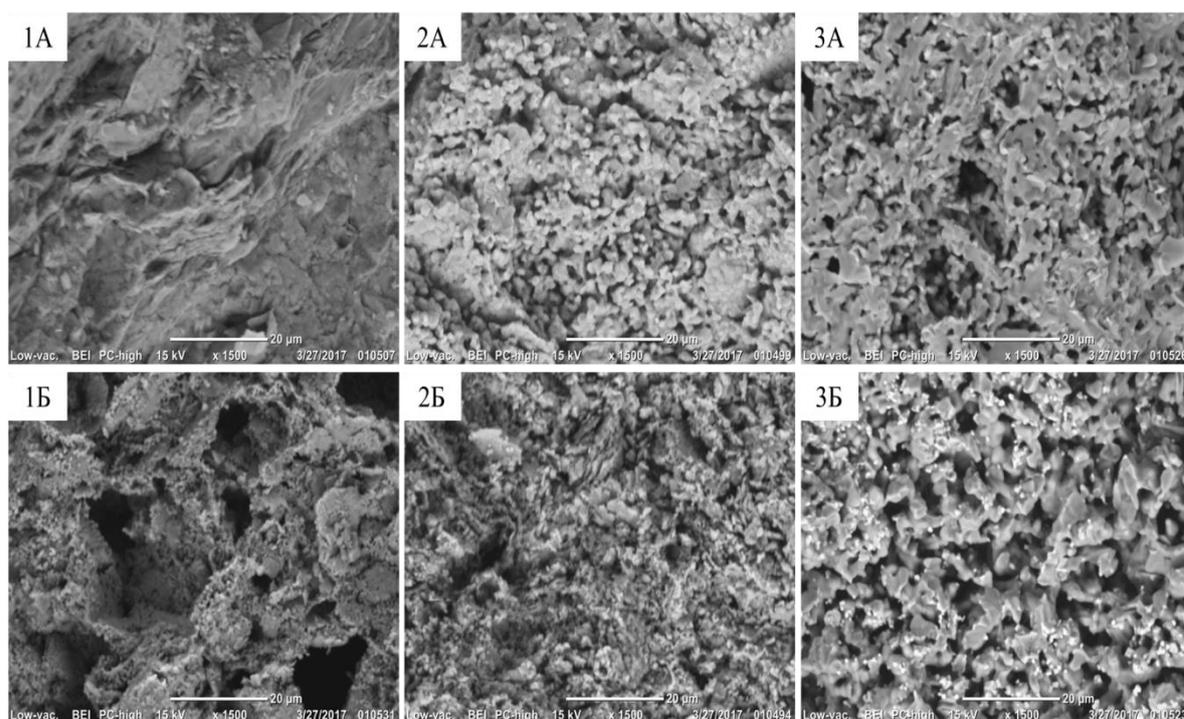


Рис. 1. Микрофотографии спеченных при 1200 °С образцов без хромофора (а) и с 10 % СоО (б) при увеличении 1500×. 1 – исходный тальк, 2 – состав Т₃, 3 – состав Т₅

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайденко Р.И. Фтораммонийное разделение многокомпонентных систем на индивидуальные оксиды: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Томск, 2008. – 21 с.
2. Демьянова Л.П. Фторидный способ переработки кварцсодержащего сырья Приамурья с получением высококремнистых продуктов: Автореф. дис. ...канд. тех. наук. – Благовещенск, 2009. – 24 с.
3. Седельникова М.Б. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья: монография. – Томск: Издательство ТПУ, 2014. – 262 с.