Ли Мейтин¹, Ло Сюйдун^{1,2} (), Чжан Гуадун¹, Се Чжипэн², Чжао Линь³, Цзинь Хуэй-Ган¹

¹ Ляонинский технологический университет, факультет высокотемпературных материалов и магнезиальных ресурсов, г. Аньшань, Китай

² Университет Цинхуа, факультет материаловедения и инженерии, г. Пекин, Китай

³ Керамический институт Цзиндэчжэнь, факультет материаловедения и инженерии, г. Цзиндэчжэнь, Китай

УДК 666.762.32-127:666.368].001.5(510)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВСПЕНИВАЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО МАГНЕЗИАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Изготовлен пористый магнезиальный материал шликерным литьем из хвостов флотационного обогащения магнезита, плавленого оксида магния с добавками гексаметафосфата натрия, цитрата натрия и порошка α-Al₂O₃. Суспензию готовили с применением вспенивающего вещества — сульфата додецила натрия (sodium dodecyl sulfate — SDS) и декстрина, стабилизирующего пену. После отвердевания материал был высушен и спечен. Изучено влияние вспенивающего вещества на свойства суспензии, физические свойства и микроструктуру образцов после спекания. Результаты показали, что исследованная суспензия является псевдопластической жидкостью. По мере роста содержания вспенивающего вещества открытая пористость спеченных образцов увеличивается, а теплопроводность уменьшается. Количество агломератов снижается, причем они уменьшаются в размерах. Размер пор увеличивается, а гранулометрический состав и распределение пор по размерам становятся более равномерными.

Ключевые слова: хвосты флотационного обогащения магнезита, пористые магнезиальные материалы, суспензия, вспенивающее вещество, псевдопластическая жидкость.

лагодаря микропористой структуре, высо-Бкой пористости, низкой кажущейся плотности, проницаемости для газообразных и жидких веществ пористые материалы широко используются в качестве теплоизоляции, носителей катализатора, в биомедицине [1]. Легковесные теплоизоляционные материалы состоят в основном из кремния, шамота, боксита, корунда и муллита [2]. Магнезиальный материал широко используют в футеровке высокотемпературных печей [3], так как он обладает высокой огнеупорностью, низкой теплопроводностью, теплоизоляционными свойствами, повышенной устойчивостью к коррозионному воздействию щелочных газов на футеровку печей. Однако магнезит принадлежит к невозобновляемым ресурсам, добыча его ведет к истощению имеющихся запасов. В этой связи большие перспективы в качестве сырья для производства разных видов продукции имеют хвосты флотационного обогащения магнезита.

Пористые материалы изготовляют по различным технологиям: методом формирования

> ⊠ Ло Сюйдун E-mail: luoxudongs@aliyun.com

пор с помощью специального агента [4, 5], методом органического вспенивания [6, 7], золь-гель процессом [8], процессом гель-литья [9] и т. д. В настоящее время пористые теплоизоляционные материалы, применяемые в высокотемпературных тепловых агрегатах, производятся главным образом методом формования [10]. Преимущества этого метода понятны при рассмотрении размера пор с точки зрения закрытой пористости и низкой теплопроводности [11]. Самое главное в изготовлении магнезиального пористого материала методом вспенивания заключается в теоретическом понимании механизма вспенивания при использовании вспенивающего вещества и в определении его необходимого количества. Авторы настоящей статьи исследовали влияние добавки вспенивающего вещества на свойства суспензии, микроструктуру и стойкость образцов после спекания. Предложен улучшенный способ введения добавки сульфата додецила натрия (SDS) в смеси с декстрином в качестве вспенивающего вещества в состав образцов из хвостов флотационного обогащения магнезита и плавленого MgO.

ход эксперимента

Сырьевые материалы

Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 1. Материал хвостов флотаци-

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, мас. %

•						
Материал	SiO ₂	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\Delta m_{\rm прк}$
Хвосты флотационного	5,52	0,95	44,40	0,32	0,23	48,25
обогащения магнезита						
Порошок плавленого	0,70	1,40	97,05	0,80	-	0,30
магнезита						

онного обогащения магнезита был взят в полевых условиях. Удельная поверхность частиц материала 1,25 м²/г, средний размер зерен 16,75 мкм. Вспенивающее вещество было изготовлено путем вспенивания SDS $C_{12}H_{25}SO_3Na$ (97%) и декстрина ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ · H_2O . Гексаметафосфат натрия ($NaPO_3$) $_6$ (68%) использовали в качестве вещества для снижения количества необходимой воды, цитрат натрия $C_6H_5Na_3O_7$ · $2H_2O$ (99%) — в качестве дисперсанта, порошок α - Al_2O_3 — в качестве добавки.

Подготовка магнезиального материала

Составы материала (1#-5#) для проведения эксперимента представлены в табл. 2. Вспенивающий раствор был изготовлен путем смешивания SDS, декстрина и определенного количества дистиллированной воды в лабораторном стакане. Затем к вспенивающему раствору были добавлены гексаметафосфат натрия, цитрат натрия и порошок α-Al₂O₃; все перемешивали в течение 10 мин. Далее полученный раствор был перемешан с хвостами флотационного обогащения магнезита и плавленым MqO в лабораторной мешалке SJ-15 (1200 об/мин) в течение 20 мин; после этого процесс подготовки суспензии был завершен. Далее суспензия была немедленно разлита в формы размерами 150×150×150 мм. Материал отвердевал в формах в течение 48 ч при 60 °С. Затем образцы, извлеченные из форм, сушили при 110 °С в течение 48 ч. Пористый магнезиальный материал был изготовлен термообработкой в течение 6 ч при 1300 °С (процесс требовал медленного нагрева в диапазонах 500-600 и 800-900 °С).

Таблица	2.	Составы	образцов	для	проведения	
эксперимента, мас. %						

Материал	1#	2#	3#	4#	5#
Хвосты флотационного	44	44	44	44	44
обогащения магнезита					
Порошок плавленого	22	22	22	22	22
магнезита					
α-Al ₂ O ₃ (порошок)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Вспенивающее веще-	0	1	2	4	8
CTBO*					
Цитрат натрия	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Дистиллированная	25	25	25	25	25
вода					
Гексаметафосфат на-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
трия					
* Состоит из 50 мас. % SDS и 50 мас. % декстрина.					

Методики

Термообработку хвостов флотационного обогащения магнезита производили с применением прибора «LabsysEvo STA» (от 25 до 1450 °С при скорости нагрева 5 °С/мин). Вязкость суспензий пяти составов измеряли с помощью вращающегося вискозиметра марки NXS-11B. Стабильность и текучесть суспензии исследовали с помощью ζ-потенциального прибора (HYL-1080) для обнаружения потенциальной разницы между дисперсионной фазой суспензии и стабильным текучим слоем. Пористость и плотность образцов оценивали обычным методом, теплопроводность — с помощью анализатора термической константы с горячим диском («Hot-Disk thermal constant analyzer»). Макропористую структуру образцов после спекания исследовали с помощью полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа марки «Zeiss Σ IGMA» фирмы «Цейс», Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ хвостов флотационного обогащения магнезита

На основании данных по химическому составу хвостов (см. табл. 1) можно отметить, что в них содержится большое количество летучих веществ, которые могут образовывать множество структурных пор. Следовательно, необходимо провести всесторонний термический анализ хвостов. чтобы составить предварительное представление о системе нагрева пористого материала из спеченного MgO. На рис. 1 показаны графики теплового потока и потерь массы хвостов флотационного обогащения магнезита. При 500 °С наблюдается эндотермический пик. Кривая потерь массы указывает на высокую степень потери массы. При повышении температуры до 600 °C кривая потери массы становится плоской — температура разложения карбоната магния, содержащегося в хвостах, находится в пределах 500-600 °C, что соответствует тен-



Рис. 1. Тепловой поток и кривые потерь массы хвостов флотационного обогащения магнезита

денции теплового потока и кривых потери массы. На этой стадии карбонат магния достигает реакции разложения и выделяет некоторое количество диоксида углерода. Кроме того, в диапазоне от 800 до 900 °С кривая потерь массы демонстрирует некоторый уклон вниз — происходит разложение доломита, содержащегося в хвостах. Известно, что разложение карбоната кальция происходит при температуре примерно 850 °С. Судя по результатам термического анализа, магнезиальный пористый материал необходимо нагревать медленно в диапазонах от 500 до 600 и от 800 до 900 °С.

Влияние добавки вспенивающего вещества на свойства суспензии

Влияние вспенивающего вещества на вязкость суспензии при разной частоте вращения мешалки вискозиметра показано на рис. 2. Суспензия является системой, центрированной на пузырьках и поглощенных твердых частицах. SDS вводили в суспензию в качестве анионного поверхностно-активного вещества, благодаря чему можно значительно снизить поверх-



Рис. 2. Вязкость суспензии в зависимости от частоты вращения вискозиметра; цифры на кривых — содержание вспенивающего вещества, мас. %



Рис. 3. Влияние концентрации вспенивающего вещества на ζ-потенциал и pH суспензии

ностное натяжение раствора. Стабильность пузырьков была улучшена за счет воздействия газовой диффузии на поверхности. Кроме того, SDS абсорбировал электрический двойной слой на поверхности жидкой пленки и формировал пузырьки, благодаря чему увеличилась их удельная поверхность и улучшилась вязкость суспензии. В некотором диапазоне увеличение концентрации SDS ведет к ускорению поглощения молекулярного SDS на поверхности газ жидкость, в результате чего снижается поверхностное натяжение и усиливается воздействие вспенивания. При росте количества вспенивающего вещества от 4 до 8 мас. % вязкость суспензии возрастает очень значительно. Количество молекул SDS, поглощенных на поверхности жидкой пленки, достигает насыщения, и поэтому поверхностное натяжение раствора больше не снижается. Присутствие излишка SDS ведет к увеличению вязкости суспензии и уменьшает ее текучесть. Вспенивающий эффект снижается, и стабильность пены заметно ухудшается.

Поскольку наблюдается тенденция снижения вязкости при увеличении частоты вращения мешалки вискозиметра, можно отметить, что суспензия является псевдопластической жидкостью [12]. Определенная степень псевдопластичности способствует получению низкой вязкости вспенивающего вещества при воздействии поперечных сил и замедляет разрыв пленки из пузырьков. Таким образом можно улучшить стабильность пены. Кроме того, наличие поперечных сил может привести к разрушению сетевой структуры системы суспензии и к снижению вязкости [13]. Результаты анализа механизма действия декстрина показали, что декстрин способен быстро растворяться в водных растворах. Текущий макромолекулярный декстрин генерирует в водном растворе внутреннее трение большего размера, в результате чего возрастает вязкость. Между тем водородная связь между молекулами декстрина рвется по мере повышения температуры. Вязкость суспензии возрастает, а скорость рассасывания пленки снижается. Из анализа взаимосвязи вязкости суспензии с добавкой вспенивающего вещества видно, что большое количество вспенивающего вещества и низкая частота вращения мешалки вискозиметра благоприятны для стабилизации пены. Но излишне большой показатель вязкости неблагоприятен для шликерного литья.

На рис. З показана взаимосвязь между ζ-потенциалом и pH суспензии. Видно, что ζ-потенциал суспензии снижается, а pH возрастает при увеличении количества вспенивающего вещества. Можно предположить, что концентрация анионного поверхностно-активного вещества возрастает по мере увеличения содержания вспенивающего вещества. Поверхностное натяжение раствора уменьшается,

50

вязкость суспензии увеличивается, а электростатическое отталкивание зерен друг от друга и С-потенциал в двойном электрическом слое снижаются. Между тем SDS ионизирует Na⁺ и $C_{12}H_{25}SO_{3}^{-}$ в водном растворе, $C_{12}H_{25}SO_{3}^{-}$ соединяется со свободным протоном, в результате чего возрастает концентрация ОН. Увеличение концентрации электролита в суспензии велет к сжатию двойного электрического слоя и снижению ζ-потенциала. Вязкость снижается по мере уменьшения электростатического отталкивания, поэтому стабильность пузырьков снижается. Более того, при введении добавки вспенивающего вещества в количестве 8 мас. % значительно уменьшается С-потенциал, что приводит к нестабильному вспениванию.

Влияние вспенивающего вещества на свойства и микроструктуру спеченных образцов

Из рис. 4 видно, что кажущаяся плотность образцов после спекания уменьшается по мере роста количества вспенивающего вещества: для пористости наблюдается обратная тенденция. Обнаружено, что количество пузырьков в суспензии растет по мере роста содержания добавки SDS, а пористость увеличивается по мере повышения количества пор при высоких температурах. Одновременно декстрин стабилизирует пузырьки в суспензии, благодаря чему в ходе процесса спекания в структуре материала поры образуются равномерно. При содержании вспенивающего вещества 1 мас. % пористость спеченных образцов составляла 62,89 %, а при увеличении его содержания до 2 мас. % пористость возросла значительно — до 68,97 %. Это можно объяснить тем, что пузырек является полидисперсной метаустойчивой структурой, которую легко разрушить. Скорость рассасывания жидкой пленки пены снижается в результате увеличения вязкости. Продление стабильности пены способствует росту срока ее существования. Текучесть полидисперсной метаустойчивой суспензии быстро снижается. И наоборот: по мере дальнейшего увеличения количества вспенивающего вещества стабилизирующее действие декстрина снижается, что приводит к vменьшению стабильности пены. То есть противовспенивающее действие более выражено, чем вспенивающее, а пористость спеченных образцов медленно увеличивается по мере роста количества добавки вспенивающего вещества.

При работе с магнезиальным пористым материалом особенно важными процессами являются срок схватывания и сушка, а обжиг дает гарантию приобретения этим материалом таких свойств, как прочность.

Возникновение прямых связей между зернами было завершено путем высокотемпературного спекания. Разложение хвостов флотационного обогащения магнезита обеспечило возникновение каркаса, образовавшегося после разложе-



Рис. 4. Влияние концентрации вспенивающего вещества на кажущуюся плотность и открытую пористость магнезиального материала

ния активного MgO в сочетании с α-Al₂O₃, что привело к объемному расширению при реакции in situ и, в свою очередь, создало условия для получения пористого магнезиального материала [14]. Кроме того, потери при прокаливании и разложение вспенивающего вещества и дисперсанта привели к возникновению некоторого количества пор, а добавка для снижения потребности в воде способствовала спеканию в процессе изготовления пористого магнезиального материала. Пористые материалы можно классифицировать как двухфазные системы, состоящие из твердого «скелета» и воздуха.

Теплопроводность материала можно использовать для описания процесса теплопереноса в двух системах [15]. На основании теории теплопереноса известно, что теплопроводность тесно связана с пористостью и пористой структурой в системе из периклазового твердого «скелета» и воздуха. По результатам исследований разных авторов можно утверждать, что пористые материалы являются материалами с «внутренними дырками» [11]. Взаимосвязь между теплопроводностью и пористостью спеченных образцов представлена в табл. З. Пористость некоторым образом влияет на теплопроводность. Внутри пор находится большое количество воздуха, а теплопроводность воздуха намного ниже теплопроводности твердого вещества. Когда содержание воздуха в материале увеличено, конвективная теплопередача между газообразными фазами интенсифи-

Таблица 3. Свойства спеченных образцов с различным содержанием добавки вспенивающего вещества

Понорололи	Образец с содержанием добавки, мас. %						
показатели	без добавки	1	2	4	8		
Открытая пори- стость, %	60,65	62,89	68,97	71,71	71,65		
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,318	0,310	0,246	0,174	0,178		

цируется. В общем, теплопередача в пористых материалах в основном базируется на теплопроводности. Конвекционная теплопередача в газообразной фазе почти совсем не влияет на теплопроводность материалов [16, 17]. Следовательно, по мере увеличения содержания вспенивающего вещества открытая пористость спеченных образцов повышается, а теплопроводность снижается. При содержании вспенивающего вещества 4 мас. % теплопроводность образцов мала и составляет всего лишь 0,174 BT/(м·K).

На рис. 5 показано сечение поверхности излома образцов разных составов. В микроструктуре среза образца состава 1# наблюдается некоторое количество локальных агломератов. Количество локальных агломератов снижается, их размеры уменьшаются, а пористость увеличивается по мере роста содержания вспенивающего вещества. При его содержании 4 мас. % образцы приобретают однородность и относительно хорошую степень дисперсности. Видны вкрапления пор на фоне периклазовой фазы. Это указывает на то, что мелкие пузырьки сформировались вокруг частиц, имеющихся в суспензии, при добавлении вспенивающего вещества. Расстояние между частицами увеличилось, а площадь соприкосновения уменьшилась. Видно, что размеры пор в изломе уменьшаются по мере роста количества вспенивающего вещества. В результате образования излома на внутренних стенках больших пор образуются маленькие округлые поры. Образование крупных пор связано главным образом с добавкой вспенивающего вещества, а маленькие поры — результат выгорания органических соединений и скоплений частиц. При «схватывании» суспензии, ее высушивании и обжиге исходная структура частиц сохраняется. Согласно уравнению Лапласа давление пузырьков в суспензии

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{R},$$

где ΔP — дополнительное давление, возникающее в результате поверхностного натяжения; P_1 и P_2 — соответственно внутреннее и внешнее давление в пузырьке; γ — поверхностное натяжение; R — радиус пузырька.

Таким образом, поверхностное натяжение в растворе снижается по мере роста количества вспенивающего вещества. Уменьшается также дополнительное давление, генерируемое поверхностным натяжением на искривленной поверхности. Внутреннее давление оказывается выше, чем сумма Δ*P* и давления окружающей среды. Жидкая пленка расширяется, и радиус пузырька увеличивается. Размер пор после обжига при высокой температуре повышается по мере роста количества вспенивающего вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вспенивания с применением вспенивающего вещества был изготовлен магнезиальный пористый материал, содержащий SDS в смеси с декстрином. Материал обладает высокой пористостью (62,89-71,71 %), низкой теплопроводностью (0,174-0,310 Вт/(м·К)) и равномерным распределением пор по размерам. Изготовленная суспензия относится к псевдопластическим жидкостям. Сформованные образцы необходимо медленно нагревать в диапазонах от 500 до 600 и от 800 до 900 °С. Поверхностное натяжение в растворе снижается по мере увеличения количества вспенивающего вещества. Уменьшается также и ζ-потенциал, а вязкость возрастает. Открытая пористость спеченных образцов увеличива-



Рис. 5. Микроструктура образцов составов 1#-5# (см. табл. 2) после спекания

52

ется, а теплопроводность снижается по мере роста содержания вспенивающего вещества. Количество локальных агломератов уменьшается, их размеры также снижаются. Размер пор увеличивается, причем поры равномерно распределяются вокруг зерен периклаза. Кроме того, излишнее содержание вспенивающего вещества приводит к быстрому снижению вязкости, заметному уменьшению вспенивающего

Библиографический список

1. Corbin, S. F. Engineered porosity via tape casting, lamination and the percolation of pyrolyzable / S. F. Corbin, P. S. Apté // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. - Vol. 82. - P. 693.

2. *Tang, F. Q.* Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity / *F. Q. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi* [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 341.

3. *Capek, J.* Efffect of sintering conditions on the microstructural and mechanical characteristics of porous magnesium materials prepared by powder metallurgy / *J. Capek, D. Vojtěch //* Mater. Sci. Eng. C. — 2014. — Vol. 35. — P. 21.

4. *Eva, G.* Porous alumina ceramics prepared with wheat flour / *G. Eva, P. Will, Z. Zuzana* [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2871.

5. **Yang, G. C. C.** Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramics membrane substrates / G. C. C. Yang, C. M. Tsai // Desalination. — 2008. — Vol. 233. — P. 129.

6. *Mao, X.* Porous ceramics with Tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation / *X. Mao, S. Wang, S. Shimai* // Ceram. Intern. — 2008. — Vol. 134. — P. 107.

7. *Wang, X.* Effects of surfactants on the microstructure of porous ceramic scaffolds fabricated by foaming for bone tissue engineering / *X. Wang, J. M. Ruan, Q. Y. Chen //* Mater. Res. Bull. — 2009. — Vol. 44. — P. 1275.

 Marek, P. Gelcasting of alumina foams using agarose solutions / P. Marek // Ceram. Intern. — 2008. — Vol. 34. — P. 661.

9. *Liu, X. L.* Study on the preparation and properties porous Al_2O_3 ceramics by gelcasting / *X. L. Liu, H. F. Yin, Y. Ren* [et al.] // Bull. Chinese Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 27. — P. 1162 (in Chinese).

действия и стабильности суспензии, а также к снижению пористости и размеров пор. С учетом сказанного можно сделать вывод, что оптимальное количество вспенивающего вещества составляет 4 мас. %.

* * *

Проведение исследования финансировалось Национальным фондом науки Китая (№ 51402143).

10. **Rodriguez**, **R**. Synthesis and characterization of HAp-based porous material / *R*. *Rodriguez*, *M*. *Estevez*, *S*. *Vargas* [et al.] // Mater. Lett. — 2009. — Vol. 63. — P. 1558.

11. **Qu, W. M.** Synthesis and application of foaming agent for light-weight insulating materials / W. M. Qu, S. J. Li, C. Z. Yang [et al.] // Refractories. — 2011. — Vol. 45. — P. 443 (in Chinese).

12. *Gong, L. L.* Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation / *L. L. Gong, Y. Wang, X. Cheng //* Porous Mater. — 2014. — Vol. 21. — P. 15.

13. *Lu, C. L.* Shear thinning behavior of fume silica suspensions / *C. L. Lu, W. K. Peng, W. J. Yuan* [et al.] // J. Chin. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 42. — P. 296.

14. Park, H. C. Grain growth in sintered MgAl₂O₄ spinel / H. C. Park, Y. B. Lee, K. D. Oh [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. - 1997. - Vol. 16. - P. 1841.

15. *Nait-Ali, B.* Thermal conductivity of highly porous zirconia / *B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem* [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26. — P. 3567.

16. *Zivcova, Z.* Thermal conductivity of porous materials alumina ceramics prepared using starch as a poreforming agent / *Z. Zivcova, E. Gregorvoá, W. Pabst* [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 347.

17. *Wei, G. S.* Thermal Conductivity of Xonotlite insulation materials / *G. S. Wei, X. X. Zhang, F. Yu* // Intern. J. Thermophysics. — 2007. — Vol. 28. — P. 1718. ■

Получено 13.03.16 © Ли Мейтин, Ло Сюйдун, Чжан Гуадун, Се Чжипэн, Чжао Линь, Цзинь Хуэй-Ган, 2017 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



21-26 мая 2017 г.

г. Вайколоа, США (Гаваи)