

К. т. н. **О. А. Белогурова** (✉), **М. А. Саварина**, **Т. В. Шарай**

ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты, Россия

УДК 666.765.66.043.2

СТАВРОЛИТОВЫЕ СЛАНЦЫ ДЛЯ МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КАРБИДИЗИРОВАННОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Ставролитовые сланцы наряду с кианитовыми широко развиты в центральной части Кольского полуострова. Кроме того, ставролит является отходом при электромагнитной сепарации кианитовых руд, поскольку относится к нежелательным примесям (высокое содержание железа). Использование этого сырья увеличивает значение Кейвских месторождений кианита как источника комплексных руд.

Ключевые слова: ставролитовый сланец, карбидизированные гранулы, жидкое стекло, лигносульфонат, муллитокремнеземистый теплоизоляционный материал.

Ранее нами проведено исследование теплоизоляционных материалов, полученных из шихты на основе карбидизированных гранул ставролитового концентрата, содержащей отход производства ферросилиция, алюмосиликатные полые микросферы и вермикулит [1].

В настоящей работе в качестве сырья рассмотрены ставролитовые сланцы. Ставролит в основном хаотически рассеян в сланце, кристаллы «плавают» в кварц-мусковитовом субстрате с примесью плагиоклаза, кианита, гётита (рис. 1).

Особенностью ставролита является зональность, исключительно четко проявляющаяся в большинстве кристаллов. Главные элементы зональности — ядро и две зоны 1-го рода. В них развита тонкая зональность 2-го рода. Ядро состоит из равномерно рассеянных микрокристаллов ставролита в крипстокристаллической смеси кварца с примесями рутила, ильменита и

графита. Микрокристаллы представляют собой двойные пакеты ромбических или псевдогексагональных пластинок ставролита, иногда с прослойками кварца. Размеры пластинок постоянны во всех ядрах и составляют в среднем 0,25 мм. Часть кристаллов, связанных с трещинами, растут в виде друз.

Усредненный минеральный состав ставролитсодержащего сланца, %: кварц 41, мусковит 9, плагиоклаз 28, ставролит 18, кианит 3, рутил 2, ильменит 2. Может присутствовать небольшое количество биотита, хлорита, пирротина, пирита, халькопирита, пентландита, молибденита, графита, ортита, циркона, апатита, эпидота.

Химический состав ставролитового сланца, мас. %: SiO₂ 62,92, TiO₂ 1,94, Al₂O₃ 23,36, Fe₂O₃ 1,84, FeO 1,84, MgO 0,56, CaO 0,78, Na₂O 2,13, K₂O 1,8, H₂O 2,21, (MnO, S, CO₂, Ni, Cu, Co, Zn, Pb, P₂O₅) < 0,1. Химический состав ставролита, определенный при помощи рентгеноспектрального микроанализа, мас. %: SiO₂ 27,69–28,71, Al₂O₃ 52,73–53,65, FeO 12,76–13,31, MgO 2,04–2,26, ZnO 0,07–0,13, MnO 0,09–0,13, сумма 96,58–97,25 [2].

При проведении данной работы из сланца частично удаляли кварц-мусковит-плагиоклазовую составляющую, по цвету отличающуюся от зерен ставролита.

Так как в исходном сырье будет содержаться повышенное количество SiO₂, были изучены свойства муллитокремнеземистых карбидизированных теплоизоляционных материалов на основе гранулированных ставролитовых сланцев с добавлением отхода производства ферросилиция или алюминиевой пудры.

Операции обработки сырья перед гранулированием с лигносульфонатом (ЛСТ) отработаны ранее на составах из кианитовой руды (табл. 1) [3, 4]. При гранулировании проводили восстановительный обжиг при 1350 °С с выдержкой 2 ч.

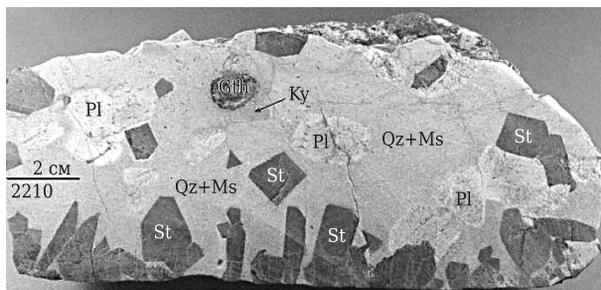


Рис. 1. Кристаллы ставролита St в субстрате из кварца Qz и мусковита Ms с примесью плагиоклаза Pl, кианита Ky, гётита Gth



О. А. Белогурова
E-mail: belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

Таблица 1. Последовательность операций при получении шихты для гранулирования

Гранулы	Сырье для гранул	Последовательность подготовки к гранулированию
СУ	Ставролит + углерод	Ставролит смешивали с частью углерода и ЛСТ, вылеживали, добавляли остаток углерода и ЛСТ, вылеживали и гранулировали
СУА	Ставролит + углерод + алюминиевая пудра	Ставролит смешивали с частью углерода и затворяли ЛСТ, добавляли алюминиевую пудру, вылеживали, вводили остаток углерода и гранулировали

Структурные исследования гранул выполняли на растровом электронном микроскопе LEO 420 фирмы «Karl Zeiss» (Германия), оснащенном энергодисперсионным спектрометром INCA

Energy 400 фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания). Морфология и внутренняя микроструктура карбидизированных гранул обоих составов приведена на рис. 2–4*.

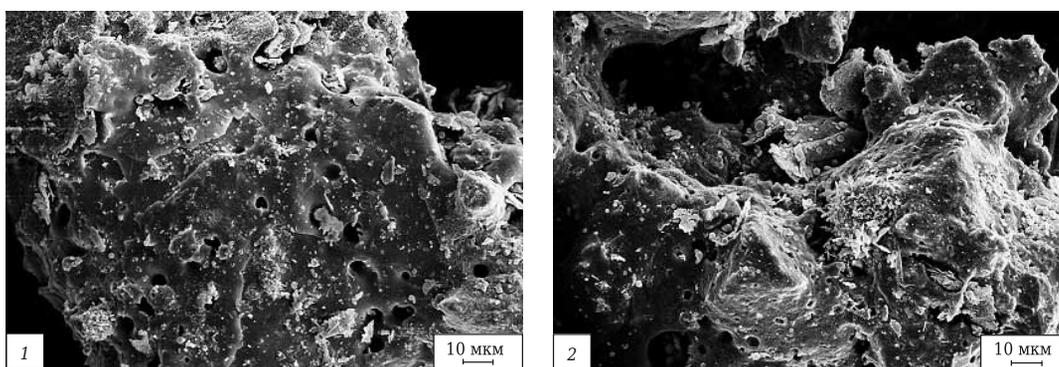


Рис. 2. Морфология поверхностной структуры карбидизированных гранул на основе ставролитового сланца и углерода (1) и ставролитового сланца, углерода и алюминиевой пудры (2)

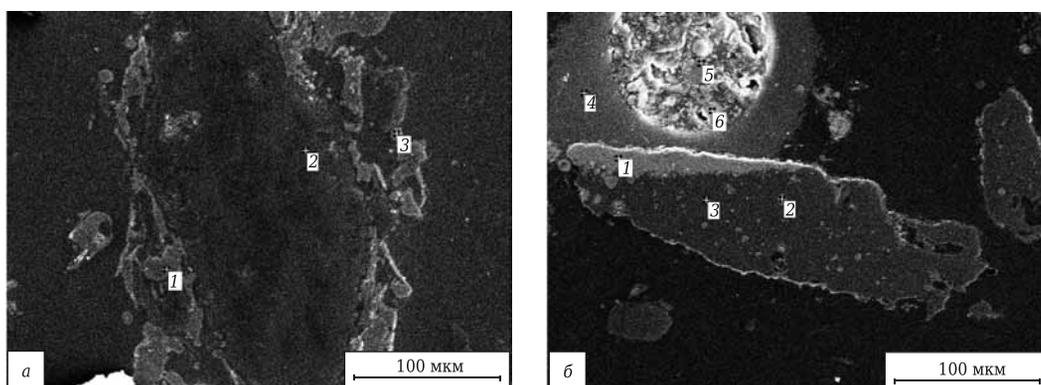


Рис. 3. Микрофотография внутренней структуры карбидизированных гранул (а, б) на основе ставролитового сланца и углерода: а — 1 — муллит, 2 — углерод, 3 — карбид кремния; б — 1 — карбид кремния, 2 — железо + карбид кремния, 3 — муллит, 4–6 — углерод

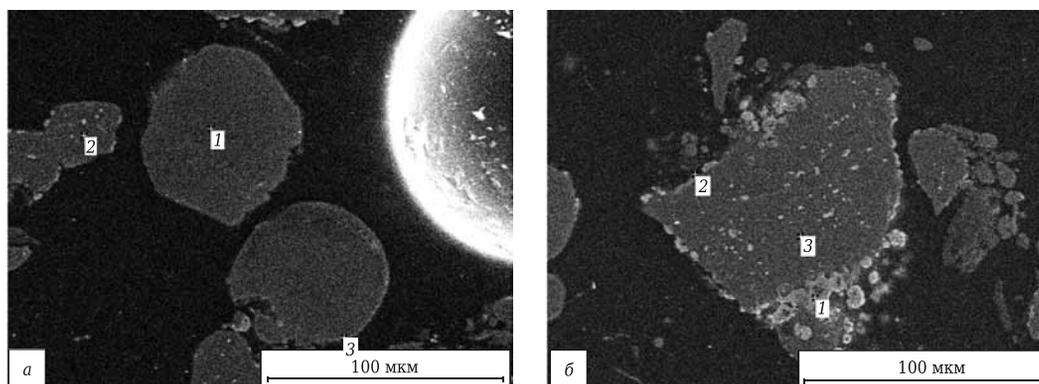


Рис. 4. Микрофотография внутренней структуры карбидизированных гранул (а, б) на основе ставролитового сланца, углерода и алюминиевой пудры: а — 1 — кристобалит, 2 — муллит + карбид кремния, 3 — карбид кремния; б — 1, 2 — железо; 3 — муллит

* Аналитик к. х. н. В. В. Семушин.

На рис. 5 представлена рентгенограмма гранулированного материала из ставролита, углерода и алюминиевой пудры после обжига при 1350 °С. Кроме линий муллита, карбида кремния и железа отмечены основные линии α-кristобалита и тридимита.

Для создания композиционных материалов на основе силикатных систем используют жидкое стекло, которое обладает способностью самопроизвольно отвердевать с образованием искусственного камня. Оно имеет низкую стоимость, не подвергается коррозии, не испаряет пожароопасных летучих компонентов и не ухудшает окружающую среду в процессе эксплуатации.

Структурную основу жидкого стекла составляют низкополимерные гидратированные кремнекислородные анионы. Главную роль при их твердении играют процессы дегидратации и полимеризации. Выделяется коллоидный кремнезем, который обволакивает поверхность зерен минерального заполнителя и, адсорбируясь на ней, связывает частицы в конгломерат. Дополнительный вклад в твердение могут вносить процессы взаимодействия заполнителя и жидкого стекла или нейтрализация щелочного компонента системы углекислым газом воздуха. На сегодняшний день механизмы фазо- и структурообразования при отверждении остаются дискуссионными, не выявлены взаимосвязи между анионной структурой жидкого стекла, микроструктурой формирующегося из него связующего и конечными свойствами композита.

Механическая прочность жидкостекольного композита определяется величинами прочности заполнителя, адгезионных контактов между заполнителем и связующим и самого связующего. Эффективными способами улучшения свойств жидкостекольных композитов с целью расширения области их применения являются изменение микроструктуры связующего, а также количественного соотношения компонентов шихты и ее гранулометрического состава.

Снижение концентрации ионов OH⁻ стимулирует образование силоксановых связей, поэтому основной набор прочности материалов на жидком стекле происходит в результате обезвоживания системы.

Перевести систему с жидким стеклом в твердое состояние можно разными способами.

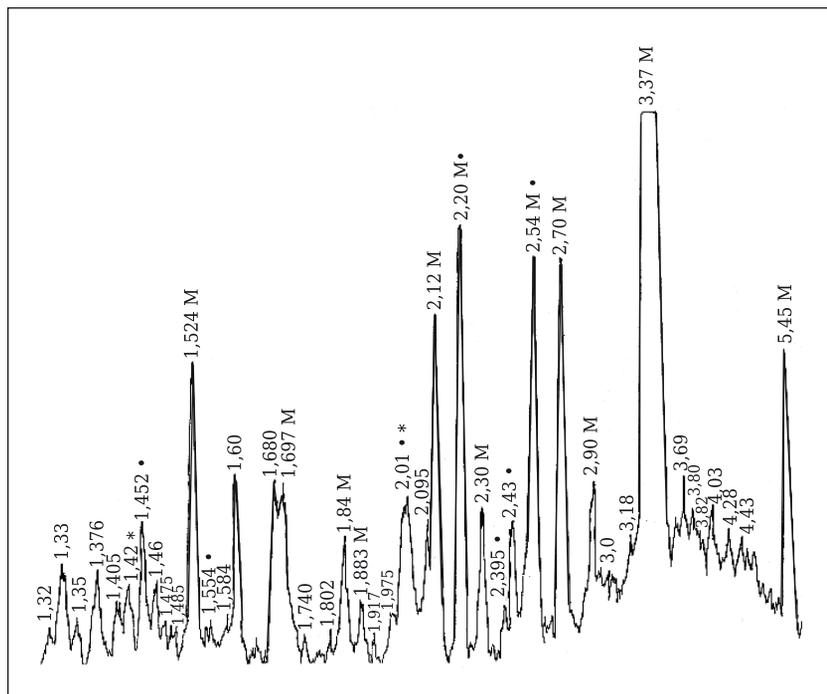


Рис. 5. Рентгенограмма карбидизированных гранул на основе ставролитового сланца: М — муллит; ● — карбид кремния; * — железо

Твердение происходит при потере влаги испарением при обычных температурах, потере влаги при нагревании выше 100 °С и введении специальных реагентов-отвердителей.

По нашим наблюдениям, дегидратация начинается при комнатной температуре, заметное обезвоживание происходит при 60–80 °С и завершается при температуре около 150 °С. Особое место среди отвердителей, повышающих модуль жидкого стекла, занимают гексафторсиликаты щелочных металлов. В соединениях кремний (аналогично углероду) 4-валентен. Однако, в отличие от углерода, кремний наряду с координационным числом 4 проявляет координационное число 6, что объясняется большим объемом его атома. Примером таких соединений являются кремнефториды, содержащие группу [SiF₆]²⁻.

Кремнефтористый натрий взаимодействует с жидким стеклом в результате химической реакции



Образующийся гель кремнекислоты Si(OH)₄ коагулирует и полимеризуется, вследствие чего происходит отвердевание жидкого стекла [5].

Кремнефтористый натрий взаимодействует с водой, входящей в состав жидкого стекла, по реакции



в результате чего уменьшается количество в композиции воды, способной превратиться в во-

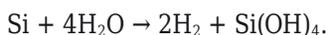
дяной пар при разогреве, что уменьшает содержание крупных пор в объеме материала, способствует увеличению его прочности и снижению теплопроводности.

Непосредственно после введения порошка Na_2SiF_6 в натриевое жидкое стекло происходит коагуляция силиката и гелеобразование вокруг поверхности зерна. Поэтому порошок гексафторсиликата натрия обычно предварительно смешивают с наполнителем, затем с жидким стеклом. Например, для нейтрализации всей щелочи, содержащейся в натриевом жидком стекле (силикатный модуль $n = 3$, плотность $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$), требуется около 16 % Na_2SiF_6 от массы стекла.

Для получения высокой прочности затвердевшей структуры целесообразно использовать жидкие стекла с повышенной плотностью. Ионы щелочного металла при высыхании геля и позднее обладают довольно высокой подвижностью и мигрируют по поверхности кремнезема, образуя в отдельных пустотах сростки кристаллов соли. Оставшийся кремнезем с уходом ионов натрия приобретает водостойкость [6].

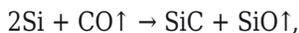
Существует ряд других технологических факторов и условий, которые могут оказать интенсифицирующее воздействие на процессы твердения и структурообразования жидкостекольных композитов. Эффективно увеличение удельной поверхности компонентов шихты, что приводит к дефектам в кристаллической структуре, аморфизации зерен и, соответственно, возрастанию реакционной способности сырья.

Известно, что порошок кремния, а также силициды железа и ряда других металлов иногда используют для отверждения жидкостекольных смесей, поскольку кремний медленно вытесняет водород из воды и переходит в форму гидратированного кремнезема, повышая модуль жидкого стекла:



Составы шихты для получения муллитокремнеземистой теплоизоляции, кроме гранул СУ и СУА (см. табл. 1), включали отход производства ферросилиция (ОПФ) или алюминиевую пудру.

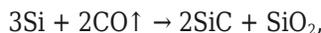
Основной составляющей ОПФ является кремний, который способствует образованию в поровом пространстве карбида кремния в результате реакционного спекания при взаимодействии с монооксидом углерода:



$$\Delta G_{298}^0 = -58876 + 298 \cdot 7,133 = -56750,366 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -66,1 - 103,3 + 110,524 = -58,876 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 16,61 + 211,46 - 2 \cdot 18,83 - 197,543 = -7,133 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$



$$\Delta G_{298}^0 = -807992 + 298 \cdot 370,496 = -697584,192 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -2 \cdot 66,1 - 896,84 + 2 \cdot 110,524 = -807,992 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 16,61 + 47,86 - 3 \cdot 18,83 - 2 \cdot 197,543 = -370,496 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

В качестве источника порообразующих газов использованы соли аммония. Связка — жидкое стекло без добавок и с введением гексафторсиликата натрия.

Для прохождения процесса дегидратации связующего и разложения газообразователей были выбраны следующие условия: первичная сушка при комнатной температуре в течение 2 сут, затем термообработка при 60–355 °С в течение 3 ч. Обжиг теплоизоляционного материала при 1200 °С с выдержкой 2 ч. Зависимость прочности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из ставролитовых сланцев от состава шихты и газообразователя показана на рис. 6.

Были рассмотрены составы шихты с введением смеси газообразователей, свойства образцов приведены в табл. 2. Введение в шихту для полу-

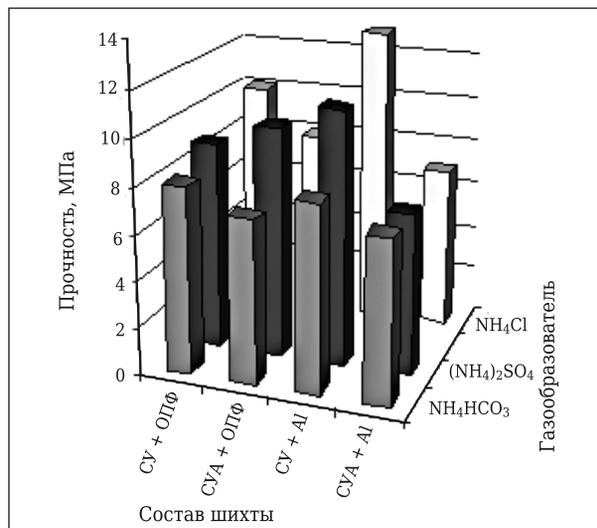


Рис. 6. Зависимость прочности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца от состава шихты и газообразователя

Таблица 2. Физико-технические свойства образцов на основе гранулированных ставролитовых сланцев

Показатели	Шихта на основе гранул и ОПФ		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}$
<i>Гранулы СУ из ставролита и углерода</i>			
Плотность, кг/м ³	1050	1080	1150
Пористость, %	58	57	56
Прочность, МПа	3	3	4
<i>Гранулы СУА из ставролита, углерода и алюминиевой пудры</i>			
Плотность, кг/м ³	865	1020	1010
Пористость, %	66	59	60
Прочность, МПа	1	3	3

чения теплоизоляционных материалов достаточно большого количества жидкого стекла приводит к увеличению спекаемости образцов, в результате чего невозможно получить более низкую плотность и высокую пористость.

Основными путями снижения содержания жидкого стекла в композициях являются:

- повышение стабильности состава и показателей свойств жидкого стекла;

- улучшение качества заполнителя, прежде всего с позиций содержания пылевидных фракций;

- применение специальных приемов активации поверхности зерен заполнителя, обеспечивающих проявление высокопрочных адгезионных контактов на границе жидкое стекло – кремнезем;

- оптимизация технологических приемов приготовления смесей с позиций обеспечения полного и своевременного взаимодействия компонентов смеси (последовательность введения компонентов, способ введения и др.);

совершенствование агрегатов для обеспечения тщательного смешивания компонентов смеси при низком содержании жидкого стекла и низкой влажности смеси;

- повышение текучести смеси с жидким стеклом при использовании смачивающих и диспергирующих ПАВ, которые снижают поверхностное натяжение жидкости, способствует равномерному распределению связующего на частицах заполнителя, вследствие чего можно значительно снизить содержание в смеси силиката натрия.

Поверхностно-активные добавки бывают гидрофильно-пластифицирующие, гидрофобно-пластифицирующие и микропенообразующие. Как правило, это вещества органического происхождения, растворимые в воде, на поверхности зерен заполнителя и продуктах гидратации образуют тонкие пленки, влияющие без ухудшения качества на свойства цемента и процессы его твердения.

Гидрофильно-пластифицирующей добавкой являются ЛСТ, которые улучшают смачивание частиц заполнителя водой. При этом ослабляются силы взаимного сцепления между частицами, повышаются пластичность и подвижность смеси.

Известно применение ЛСТ в качестве пластифицирующей добавки в бетонные и растворные смеси для увеличения их подвижности или уменьшения жесткости, а также для снижения расхода цемента [7]. Кроме того, ЛСТ применяют как связующее в литейном производстве [8].

В качестве перспективной модифицирующей добавки для создания композиционных материалов на жидком стекле были рассмотрены технические лигносульфонаты, которые оказывают существенное воздействие на процессы твердения и структурирования жидкостекольных композиций, повышают прочностные показатели материала. Введение в состав жидкого стекла лигносульфонатов с повышенными молекулярными массами

приводит к получению тонкопористой структуры формирующегося геля, высоких водонепроницаемости и прочности материала, достижению повышенных эксплуатационных показателей.

Лигносульфонат может способствовать регулированию размера пор и повышению однородности их распределения в объеме материала. Кроме того, ЛСТ нейтрализует избыточную щелочность композиции, вследствие чего снижается тепловыделение и уменьшается температура разогрева композиции, выделение в ней водяного пара. В результате этого повышается однородность распределения пор в объеме образца и уменьшается их средний размер, что ведет к снижению теплопроводности материала и увеличению его прочности.

Были исследованы теплоизоляционные материалы на комбинированной связке из жидкого стекла с отвердителем и лигносульфоната. Соотношение жидкое стекло : ЛСТ — 75 : 25, 70 : 30, 65 : 35, 60 : 40. Исследованы свойства образцов, состоящих из карбидизированных гранул (см. табл. 1), алюминиевой пудры и (или) алюмосиликатных полых микросфер (АСПМ).

Синтезирована серия материалов с переменным массовым содержанием основных компонентов шихты (гранулы СУА 80–95, алюминиевая пудра 5–7, АСПМ 5–15, Na_2SiF_6 4–6). При подготовке к формованию часть шихты увлажняли жидким стеклом и ЛСТ, затем вводили гексафторсиликат натрия, перемешивали и заливали оставшуюся часть связки.

Для прохождения процесса дегидратации связующего были выбраны следующие условия: первичная сушка при комнатной температуре в течение 3 сут, затем термообработка при 80 °С в течение 2 ч. Обжиг теплоизоляционного материала при 1200–1300 °С. В результате термообработки произошло увеличение объема образцов в диапазоне 1,09–1,21 %.

На рис. 7–9 представлены зависимости плотности и увеличения объема образцов от состава комбинированной связки, температурного режима обжига, количества в шихте алюмосиликатных полых микросфер и кремнефтористого натрия.

Отмечено, что введение 15 мас. % АСПМ привело к уменьшению объема, т. е. к спеканию образцов из шихты с содержанием 6 мас. % кремнефтористого натрия, в отличие от образцов из шихты с 4 мас. % Na_2SiF_6 . Обжиг при 1350 °С некоторых составов не изменил тенденцию к увеличению объема образцов, хотя и в меньшей степени. Показатели плотности находятся в диапазоне 0,81–0,97 г/см³.

Анализ экспериментальных данных показал, что применение в качестве связки модифицированного лигносульфонатом жидкого стекла привело к уменьшению плотности образцов без использования в составе шихты источников поробразующего газа. Наименьшей плотностью обладают материалы, в составе шихты которых,

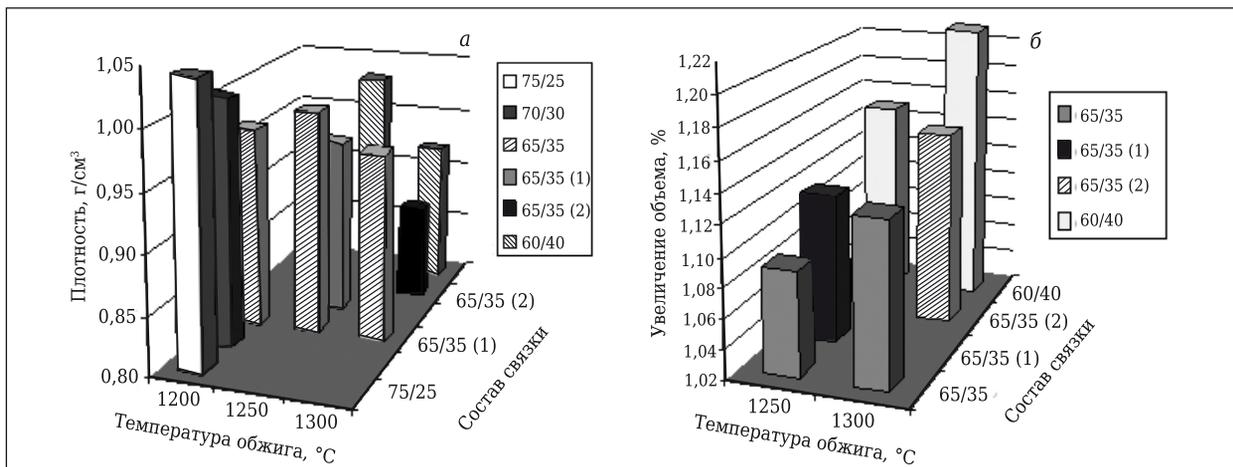


Рис. 7. Зависимость плотности (а) и увеличения объема (б) образцов муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца от состава связки (указано соотношение жидкого стекла и ЛСТ) и температуры обжига: 1 — шихта не содержит алюмосиликатных полых микросфер; 2 — в шихте присутствуют алюмосиликатные полые микросферы

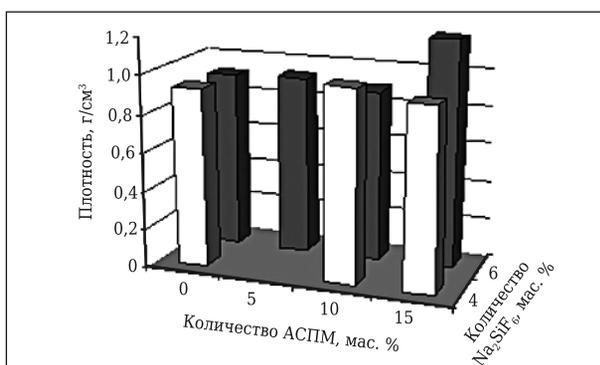


Рис. 8. Зависимость плотности муллитокремнеземистого теплоизоляционного материала из карбидизированного ставролитового сланца от количества кремнефтористого натрия и АСПМ. Соотношение жидкое стекло : ЛСТ в связке 60 : 40, количество алюминиевой пудры 5 мас. %

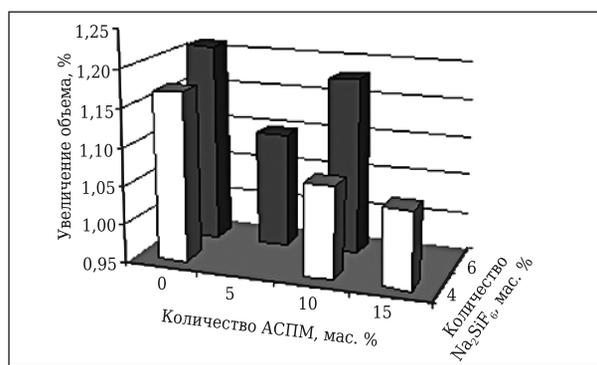


Рис. 9. Увеличение объема образцов муллитокремнеземистых теплоизоляционных материалов в зависимости от количества кремнефтористого натрия и АСПМ. Соотношение жидкое стекло : ЛСТ в связке 60 : 40, количество алюминиевой пудры 5 мас. %

кроме карбидизированных гранул и алюминиевой пудры, имеются алюмосиликатные полые микросферы.

Библиографический список

1. **Белогурова, О. А.** Муллитокордиеритовые теплоизоляционные материалы из ставролита / *О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 2. — С. 45–49.
2. **Белогурова, О. А.** Heat-insulation mullite-cordierite materials made from staurolite / *О. А. Belogurova, N. N. Grishin* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 64–68.
3. **Нерадовский, Ю. Н.** Зональность ставролита из кристаллических сланцев Больших Кейв, Кольский полуостров / *Ю. Н. Нерадовский, Ю. Л. Войтеховский* // Тр. Карельского научного центра РАН. — 2012. — № 3. — С. 110–121.
4. **Белогурова, О. А.** Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кянитовой руды / *О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин* // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 31–36.
5. **Белогурова, О. А.** Carbided heat insulation materials from kyanite ore / *О. А. Belogurova, N. N.*

Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 26–30.

4. **Белогурова, О. А.** Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кянитовой руды Кейвского месторождения / *О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 7/8. — С. 72–77.
5. **Тарасова, А. П.** Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / *А. П. Тарасова*. — М. : Стройиздат, 1982. — С. 16, 17.
6. **Казанцева, Л. К.** Формирование источника поробразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH / *Л. К. Казанцева* // Стекло и керамика. — 2012. — № 10. — С. 37–42.
7. Пособие по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий (к СНиП 3.09.01–85). — М. : Стройиздат, 1989. — 11 с.
8. **Борсук П. А.** Жидкие самотвердеющие смеси / *П. А. Борсук*. — М. : Машиностроение, 1979. — С. 87–94. ■

Получено 11.06.15
© О. А. Белогурова, М. А. Саварина,
Т. В. Шарай, 2015 г.