

Д. т. н. Т. В. Вакалова (✉), к. т. н. В. В. Кравченко, к. т. н. В. В. Горбатенко

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.762.1.001.5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МУЛЛИТА В СМЕСЯХ КВАРЦПИРОФИЛЛИТОВОЙ ПОРОДЫ СО ФТОРИРУЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ

Установлено, что фтораммонийная обработка при 650 °С кварцпиропиллитовой (45 % пиропиллита и 53 % кварца) породы меняет традиционную схему синтеза муллита из метапиропиллита на синтез муллита из фторированного пиропиллита через стадии образования промежуточных продуктов в виде трифторида алюминия и топаза. Оптимальным соотношением кварцпиропиллитовой породы и гидрофторида аммония является 1 : 1,6, что обеспечивает при 1300 °С повышение выхода игольчатого муллита (с размером частиц 20–30 мкм в длину и 3–5 мкм в поперечнике) с 12 до 68 мас. % и содержание остаточного кварца не более 15–18 мас. %.

Ключевые слова: пиропиллит, гидрофторид аммония, фторирование, термообработка, синтез, фазообразование, муллит, топаз, корунд.

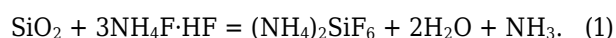
В настоящее время алюмосиликатная керамика с муллитовой кристаллической фазой находит широкое применение в различных отраслях науки и техники. Высокий уровень функциональных свойств алюмосиликатных керамических материалов определяется не только общим содержанием муллита, но и его структурно-морфологическим состоянием (призматической или игольчатой формой частиц).

Основная трудность при получении муллита из природного алюмосиликатного сырья — необходимость изыскания новых эффективных низкотемпературных способов синтеза муллита с целью получения муллитовой керамики с пониженным содержанием стеклофазы и формированием муллита неизометрического габитуса. В совокупности это обусловит улучшение эксплуатационных свойств такой керамики: химической стойкости, термостойкости, огнеупорности, механической прочности при обычной и высоких температурах.

Промышленный способ получения алюмосиликатной керамики из природного сырья с максимально возможным выходом муллита предполагает добавку глиноземсодержащего компонента для связывания кремнезема, выделяющегося при термодеструкции порообразующего минерала (пиропиллита, каолинита и др.), во вторичный муллит. Другим перспектив-

ным направлением повышения доли синтезируемого муллита может быть обогащение продукта обжига природного алюмосиликатного сырья с выделением кремнеземистой составляющей непосредственно в процессе синтеза муллита. Кремнеземистая составляющая может быть выделена как в виде свободного кварца, всегда имеющегося в природном сырье, так и в виде структурной составляющей алюмосиликатного минерала.

В этом отношении представляет интерес использование способа разложения силикатов под действием фтор-иона [1–3]. При этом наиболее удобным фторирующим агентом для вскрытия силикатных материалов являются фториды аммония, представляющие в нормальных условиях неагрессивные кристаллические вещества, которые при нагревании взаимодействуют с диоксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония по реакции



Способность к сублимации при 320 °С образующегося гексафторосиликата аммония позволяет эффективно удалять его (и, соответственно, избыточный диоксид кремния) из алюмосиликатной матрицы, обеспечивая тем самым возможность повышения выхода муллита. В настоящей работе в качестве природного алюмосиликатного сырьевого компонента использовали пиропиллитсодержащую породу месторождения Куль-Юрт-Тау (Республика Башкортостан).

Структурно-фазовые изменения пиропиллита при обжиге достаточно освещены в специализированной литературе [4–6], хотя приводимые данные о температурных интервалах существо-



Т. В. Вакалова
E-mail: vakalova@mail.ru

вания образующихся фаз довольно противоречивы. Общепризнан тот факт, что продуктами диссоциации пирофиллита являются муллит и кремнезем, образование которого негативно влияет на свойства алюмосиликатной керамики на основе пирофиллита.

Проведенные исследования физико-химических и технологических свойств пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау показали, что по химическому составу (табл. 1) в зависимости от содержания Al_2O_3 в прокаленном состоянии данная порода (согласно классификации на глинистое сырье) относится к группе кислого алюмосиликатного сырья (содержание Al_2O_3 в прокаленном состоянии менее 15 мас. %) с низким содержанием красящих оксидов (суммарное содержание Fe_2O_3 и TiO_2 в прокаленном состоянии менее 0,5 мас. %).

По минеральному составу исследуемая пирофиллитовая порода представляет собой кварцпирофиллитовую разновидность с преобладающим содержанием кварца (53,3 мас. %) над пирофиллитом (45,5 мас. %). Причем породообразующий минерал (пирофиллит) находится в агрегированном состоянии, главным образом во фракциях 0,25–0,063 мм. Это подтверждает сведения о том, что в природе пирофиллит встречается в виде пластинчато-лучистых скоплений, в то время как кварцевый компонент породы — в



Рис. 1. Электронный микроснимок пирофиллитовой породы. $\times 5000$

крупных фракциях с размером частиц от 1 до 0,25 мм и частично во фракции 0,25–0,06 мм.

Применение электронной просвечивающей микроскопии показало, что исследуемая порода сложена пластинчатыми изометрическими частицами размером от 2 до 10 мкм (рис. 1).

Данные дифференциально-сканирующего калориметрического (ДСК) анализа (рис. 2) исследуемой пирофиллитовой породы указывают на многостадийность процесса его дегидратации. В частности, удаление химически связанной воды из структуры пирофиллита начинается при 450–460 °С, что обусловлено потерей воды

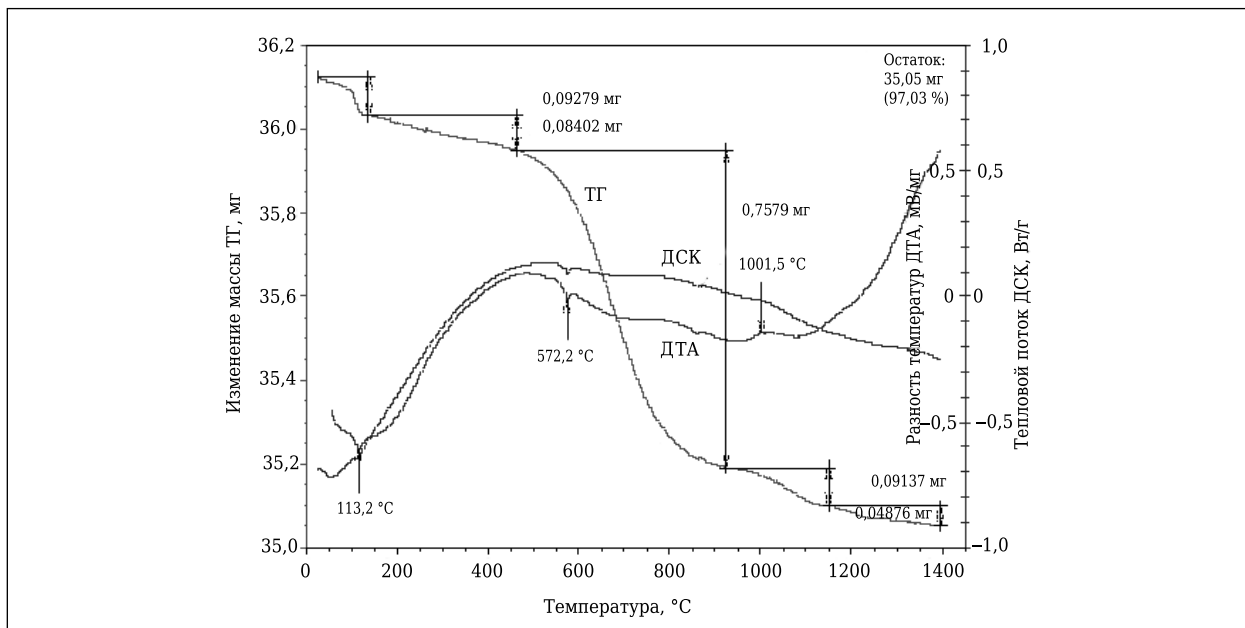


Рис. 2. Кривые термического анализа пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау

Таблица 1. Химический состав пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау

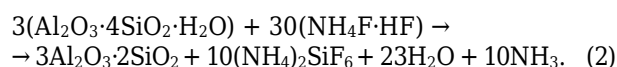
Состояние	Содержание оксидов, %									$\Delta m_{\text{прк}}$, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	
Воздушно-сухое	83,76	12,85	0,13	0,33	0,08	0,12	0,17	Сл.	0,16	2,40
Прокаленное	85,82	13,17	0,13	0,34	0,08	0,12	0,17	Сл.	0,16	–

более мелкими и дефектными частицами минерала. Дегидратация основной массы пирофиллита протекает в температурном интервале от 500 до 800 °С. Такой широкий интервал дегидратации пирофиллита в отличие от этого показателя каолинита и других природных алюмосиликатов обусловлен более жесткой связью между собой группировок $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$ в структуре пирофиллита, обеспечивающей неравноценность положения (ОН)-групп относительно атомов алюминия в структуре минерала. Присутствие на кривой ДТА пирофиллитовой породы эндотермического эффекта при 572 °С обусловлено полиморфизмом кварцевой составляющей, присутствующей, как было установлено, в этой породе в значительном количестве (более 50 %).

Исследование рентгеновским методом и ИК-спектроскопией процессов фазообразования при обжиге пирофиллитовой породы в температурном интервале 600–1300 °С показало, что в процессе нагрева исследуемой кварцпирофиллитовой породы формирование основной кристаллической фазы (муллита) начинается при 1200 °С. К 1300 °С его количество достигает лишь 12,3 % от теоретически возможного, причем синтез муллита протекает через образование при 650 °С промежуточной фазы в форме метапирофиллита. Присутствующая в исходной породе кварцевая составляющая в температурном интервале 1000–1300 °С лишь частично остается в форме остаточного кварца, а в основной массе трансформируется в метастабильный кристобалит с соответствующими объемными изменениями.

Таким образом, повышенное содержание свободного кварца (54 мас. %) в составе пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау ограничивает возможности использования ее в исходном состоянии для получения высококачественной алюмосиликатной керамики и обуславливает необходимость повышения в ней доли пирофиллита, например за счет удаления кремнезема в процессе фтораммонийной обработки.

Брутто-реакцию получения муллита из пирофиллита с использованием в качестве фторирующего агента гидроdifторида аммония (ГДФА) можно представить в следующем виде:



Для выяснения возможности и сущности процесса низкотемпературного взаимодействия между пирофиллитом и гидроdifторидом аммония проводили исследования физико-химических процессов, протекающих в смесях пирофиллитовой породы (табл. 2) с недостатком ГДФА (составы $P1$ и $P2$) и со стехиометрическим соотношением по мулиту (состав $P3$).

Дериватографические исследования смесей пирофиллитовой породы с ГДФА показали, что

Таблица 2. Компонентный состав смесей пирофиллитовой породы с ГДФА

Состав	Соотношение пирофиллит : ГДФА	Содержание компонентов в смеси, мас. %	
		пирофиллитовая порода	ГДФА
$P0$	1 : 0 — без фторида	100	0
$P1$	1 : 1	50,00	50,00
$P2$	1 : 1,3	43,48	56,52
$P3$	1 : 1,6 — стехиометрия	38,46	61,54

присутствие гидроdifторида аммония в составе шихты влияет на поведение пирофиллита при нагревании, изменяя температурный интервал процесса дегидратации минерала и разрушения его кристаллической решетки.

В частности, в отличие от исходной пирофиллитовой породы ($P0$) на кривых ДТА ее смесей с гидроdifторидом аммония (рис. 3) присутствуют интенсивные эндотермические эффекты, отражающие процессы взаимодействия составляющих пирофиллитовой породы с гидроdifторидом аммония.

Первый эндотермический эффект при температурах 72–86 °С связан с взаимодействием гидроdifторида аммония с физически связанной водой и выделением аммиака. Два последующих эндотермических эффекта с минимумами при 123–133 и 178–191 °С вызваны плавлением и испарением избыточного или непрореагировавшего ГДФА соответственно. Эндотермический эффект при 282–295 °С на кривых ДТА обусловлен

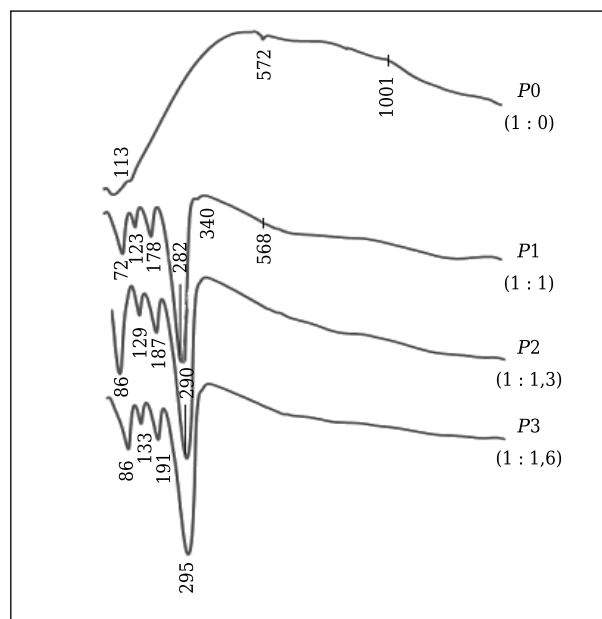


Рис. 3. Кривые ДТА смесей пирофиллитовой породы и ГДФА в зависимости от их соотношения. На кривых указана температура, °С

сублимацией образовавшегося гексафторосиликата аммония при взаимодействии гидрофторида аммония с кремнеземом, что хорошо прослеживается на ТГ-кривых, свидетельствующих о суммарных потерях массы до 70–75 %.

Процесс фтораммонийной обработки пиррофиллитовой породы осуществляли путем нагрева смесей тонкоизмельченной породы с соответствующей навеской гидрофторида аммония при 650 °С с выдержкой 1 ч. Температура фторирования выбрана исходя из необходимости полного удаления образующегося по реакции (1) гексафторосиликата аммония из продуктов фторирования пиррофиллитовой породы. Затем образцы из термофторированных смесей обжигали в интервале 800–1300 °С.

Сопоставление результатов дериватографии с рентгеновскими исследованиями и ИК-спектроскопией позволяет с уверенностью утверждать, что присутствие гидрофторида аммония не только вносит изменения в процесс термодеструкции пиррофиллита, но и в корне меняет схему синтеза муллита из пиррофиллита.

В частности выявлено, что процесс синтеза муллита в продукте фторирования пиррофиллита проходит через стадии образования промежуточных продуктов в форме трифторида алюминия и топаза. Причем состав и количество промежуточных продуктов термофторирования пиррофиллитовой породы зависят от количества вводимого фторагента (рис. 4). Установлено, что продуктами фторирования при 650 °С минеральных составляющих кварцпиррофиллитовой породы как в исследуемых смесях с недостатком ГДФА (составы *P1* и *P2* с соотношением породы к ГДФА, равным 1 : 1 и 1 : 1,3), так и в смеси стехиометрического состава *P3* с соотношением пиррофиллит : ГДФА = 1 : 1,6 являются трифторид алюминия, метапиррофиллит в смеси с остаточным (непрореагировавшим) кварцем (рис. 4). Причем уменьшение интенсивности рефлексов кварца во фторированном продукте по сравнению с их интенсивностью в термообработанной при 650 °С исходной породе без ГДФА указывает на значительное взаимодействие ГДФА с грубодисперсной кварцевой составляющей кварцпиррофиллитовой породы с образованием гексафторосиликата аммония по реакции (1).

Прокаливание продуктов фторирования смеси состава *P1* при температуре от 800 до 1000 °С обуславливает появление рефлексов новой фазы — топаза и сохранение рефлексов метапиррофиллита. Это свидетельствует о том, что данного содержания гидрофторида аммония в смеси с исследуемой кварцпиррофиллитовой породой состава *P1* (пиррофиллит : ГДФА = 1 : 1) недостаточно для полного разрушения решетки пиррофиллита при указанных условиях ведения процесса (фторирование при 650 °С и последующее прокаливании при 800–1000 °С).

В смеси состава *P2* (пиррофиллит : ГДФА = 1 : 1,3) более высокое содержание ГДФА обуславливает более активное разрушение решетки пиррофиллита при фторировании, и после прокаливании при 800 °С в качестве продуктов прокаливании фторированной смеси присутствуют только топаз и кварц при полном отсутствии метапиррофиллита. Эти продукты сохраняются при прокаливании до 1000 °С.

Прокаливание при 800 °С фторированной смеси *P3* позволило, судя по интенсивности рентгеновских рефлексов, уменьшить содержание остаточного кварца практически в 2 раза по сравнению с исходной породой и обеспечить синтез топаза в значительном количестве при полном разложении метапиррофиллита, который в исходной (нефторированной) породе сохраняется вплоть до 1100 °С.

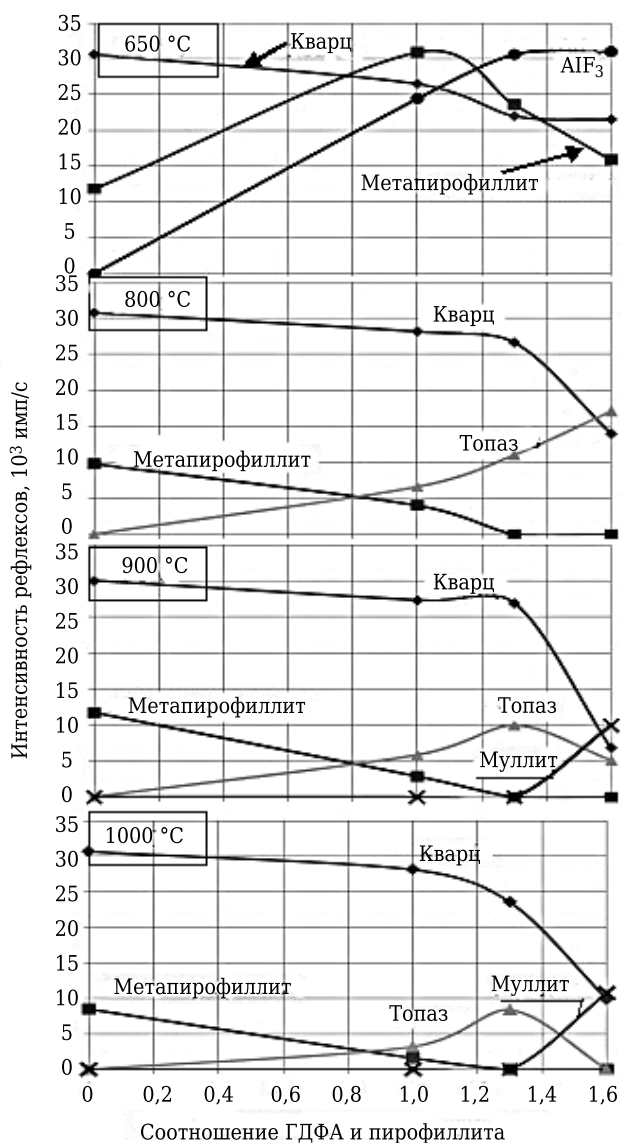


Рис. 4. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в образцах низкотемпературного обжига (800–1000 °С) из фторированных при 650 °С смесей пиррофиллитовой породы и ГДФА

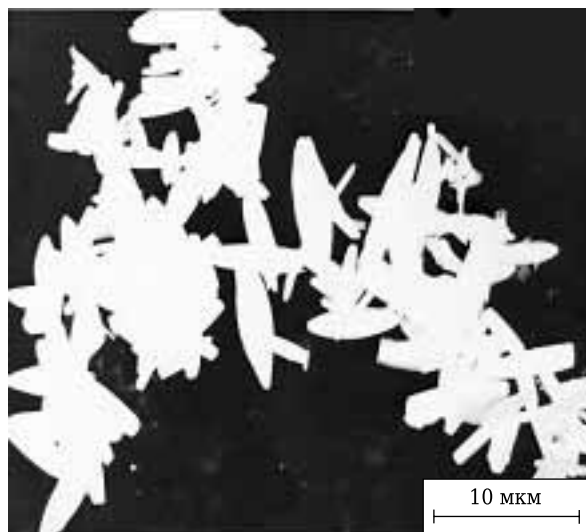


Рис. 5. Электронный микроснимок фторированной при 650 °C смеси состава *P3* после прокаливания при 800 °C. $\times 3000$

По данным растровой просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5), образующиеся частицы (по нашим данным, топаза) имеют удлиненно-призматическую форму с длиной кристаллов до 10 мкм.

Повышение температуры прокаливания фторированной смеси состава *P3* до 900 °C обеспечивает снижение содержания кварца практически в 3 раза, частичное разложение топаза и формирование муллита. Подобный результат обусловлен достаточным содержанием ГДФА для того, чтобы полностью разрушить кристаллическую решетку пиррофиллита и при относительно низких температурах (900 °C) способствовать формированию структуры муллита из пиррофиллита (через стадию формирования топаза), в то время как в нефторированном пиррофиллите муллит рентгенографически начинает диагностироваться (в следах) только с 1200 °C.

Повышение температуры нагрева с 900 до 1000 °C существенно не изменило дифракционную картину фторированной смеси стехиометрического состава *P3*. Наблюдается увеличение интенсивности рефлексов муллита и полное исчезновение рефлексов топаза с сохранением рефлексов остаточного кварца. Образующийся муллит имеет ярко выраженную игольчатую структуру (рис. 6) с размером иглы 10–20 мкм. Иглы, переплетаясь между собой, образуют армирующий кристаллический сросток, что может в перспективе способствовать получению высокопрочных огнеупорных материалов.

Дальнейшее повышение температуры прокаливания фторированной смеси состава *P3* до 1300 °C приводит к появлению муллита в качестве основной фазы, сохранению некоторого содержания кварца, присутствию в следах кристобалита и формированию некоторого количества корунда

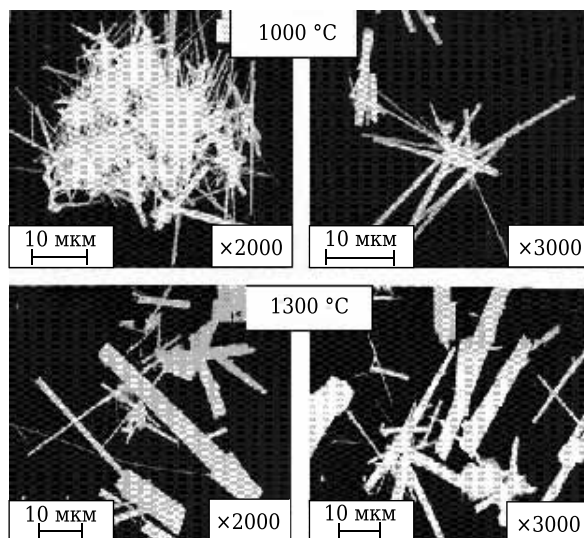


Рис. 6. Электронные микроснимки фторированной при 650 °C смеси *P3* после прокаливания при температуре 1000 и 1300 °C

(рис. 7). Иглы муллита вырастают до размера 20–30 мкм в длину и 3–5 мкм в диаметре (см. рис. 6).

Что касается смесей с недостатком ГДФА составов *P1* и *P2*, то относительно малоинтенсивные рефлексы муллита появляются на дифрактограммах только после прокаливания при

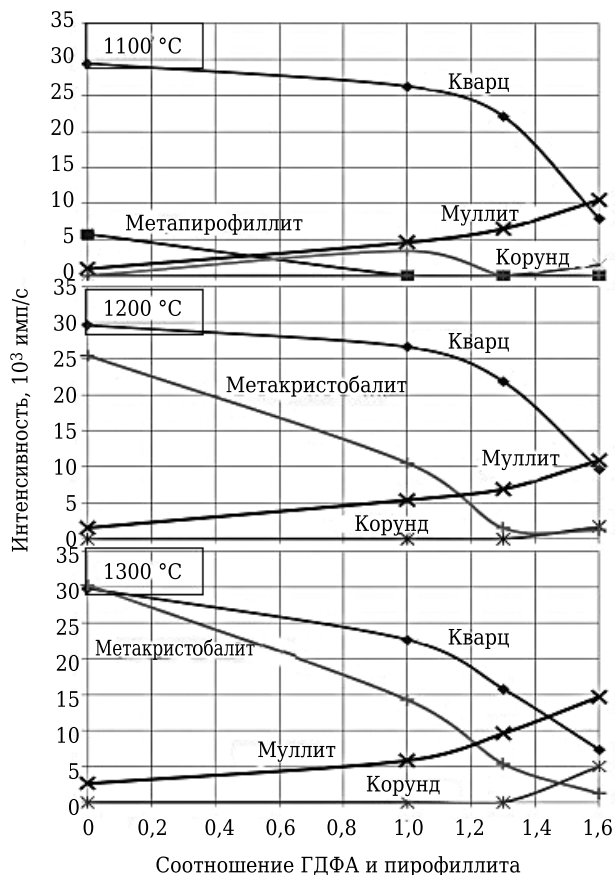


Рис. 7. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в образцах высокотемпературного (1100–1300 °C) обжига из фторированных при 650 °C смесей пиррофиллитовой породы и ГДФА

1100 °С при сохранении интенсивных рефлексов кварца (см. рис. 7).

Повышение температуры прокаливания всех фторированных смесей до 1200–1300 °С приводит к появлению в качестве нового продукта реакции кристобалита в метастабильной форме. Причем уменьшение интенсивности рефлексов кремнеземистой составляющей фторированных смесей (как в форме остаточного кварца, так и в форме образующегося метакристобалита) в зависимости от увеличения содержания доли фторагента в смеси свидетельствует об активном протекании процесса обескремнивания кварцпиррофиллитовой породы при указанных условиях.

Заключение

Таким образом, в ходе проведенной работы установлено, что фтораммонийная обработка кварцпиррофиллитовой породы при 650 °С меняет традиционную схему синтеза муллита из пиррофиллита через этап образования метапиррофиллита на синтез муллита из фторированного

пиррофиллита через стадии образования промежуточных продуктов в виде трифторида алюминия и топаза.

Выявлено, что фторирование кварцпиррофиллитовой породы обеспечивает снижение температуры полной диссоциации структуры пиррофиллита (метапиррофиллита) с 1100 до 800 °С и температуры синтеза игольчатого муллита с 1200 до 900 °С. Оптимальным соотношением кварцпиррофиллитовой породы к гидродифториду аммония является 1 : 1,6. Такое соотношение обеспечивает при 1300 °С повышение выхода игольчатого муллита (с размером частиц 20–30 мкм в длину и 3–5 мкм в поперечнике) с 12 до 68 мас. % и содержание остаточного кварца не более 15–18 мас. %. Иглы, переплетаясь между собой, образуют армирующий кристаллический сросток, что в перспективе будет способствовать получению высокопрочных керамических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № 1235.

Библиографический список

1. Мельниченко, Е. И. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидродифторидом аммония / Е. И. Мельниченко, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов [и др.] // ЖПХ. — 1996. — Т. 69. — Вып. 8. — С. 1248–1251.
2. Буйновский, А. С. Фторидная технология получения муллитовых изделий из кварц-топаза / А. С. Буйновский, А. Н. Дьяченко, В. М. Погребенков // Стекло и керамика. — 2006. — № 12. — С. 23–25.
3. Погребенкова, В. В. Особенности процессов фазообразования муллитокорундовых материалов в смесях каолина со фторирующим компонентом / В. В. Погребенкова, Т. В. Вакалова, В. В. Горбатенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 6. — С. 39–44.

4. Шаяхметов, У. Ш. Пиррофиллит и материалы на его основе / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин, Р. А. Амиров. — М. : Наука, 2007. — 168 с.
5. Садуакасов, А. С. Исследование термических превращений пиррофиллита / А. С. Садуакасов, Х. Ж. Усипбекова // Тр. хим.-металлург. ин-та АН Каз. ССР. — 1970. — № 15. — С. 149–167.
6. Павликов, В. В. Фазовые превращения при обжиге пиррофиллита / В. В. Павликов, В. А. Юрченко, Е. П. Гармаш // Геология, минералогия и технология пиррофиллитового сырья. — Свердловск : УрО АН СССР, 1991. — С. 153–160. ■

Получено 27.01.14

© Т. В. Вакалова, В. В. Кравченко,
В. В. Горбатенко, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**15th CHINA (GUANGZHOU) INT'L EXHIBITION
ON METAL AND METALLURGY** — 15-я китайская международная
выставка металлов и металлургии

16–18 июня 2014 г.
г. Гуанчжоу, Китай

Специализация:

- Металлы и металлургия
- Оборудование производства и обработки толстолистового металла, труб, проволоки и др.
- Нержавеющие стали, метизы, пружины
- Обработка листового металла, прессового и штамповочного оборудования
- Отливки и литье + технологический симпозиум
- Промышленные печи
- Термообработка
- Оборудование автоматизации металлургического производства

<http://www.julang.com.cn/english/index.asp>