

Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

Список литературы

1. Лесовик В.С. Архитектурная геоника / В.С. Лесовик. // Жилищное строительство. – 2013. - №1. – С. 9-13.
2. Ерофеев В.Т. Исследование свойств цементных композитов на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, В.Т. Фомичев, Д.В. Емельянов и др. // Фундаментальные исследования. – 2015. - № 2-6. – С. 1175-1181.
3. Billberg P. Mix design model for SCC (the blocking criteria) // Proceedings of the First North American Conference on the design and use of SCC, Chicago, 177, 2002.
4. Пат. RU № 2452703, МПК C04B 7/28, 2010.
5. Fediuk R S, Khramov D.A. 2016 .Physical equipment spectroscopic study of coal ash. Modern Construction and Architecture. 1. 57-60. Doi: 10.18454/mca.2016.01.11
6. Fediuk R S, Khramov D.A. 2016. Research on porosity of the cement stone of composite binders. Int Res J.1. 77-79. Doi: 10.18454/IRJ.2016.43.039

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ ПРИ ИХ ФТОРАММОНИЙНОЙ ОБРАБОТКЕ

Ш.М.ШАРАФЕЕВ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

E-mail: sms4@tpu.ru

DEFECT FORMATION PROCESSES IN STRUCTURES OF MAGNESIUM SILICATES TREATED BY AMMONIUM BIFLUORIDE

SH.M.SHARAFEEV

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: sms4@tpu.ru

Annotation. Authors have studied destruction and defect formation processes of magnesium silicate structures treated by ammonium bifluoride. Obtained amorphous products with uncertain chemical composition were researched by electron microscope and X-ray. High reactivity of these defective structures in solid phase reactions has been identified.

Введение. Интерес к фтораммонийной обработке природных силикатов обусловлен большим количеством объектов исследования и возможностью получения на их основе высококачественных материалов [1].

В результате взаимодействия силикатов с гидродифторидом аммония (ГДФА) и последующей сублимации образующегося гексафторосиликата аммония (ГФСА) происходит удаление из структурного оксида кремния с нарушением упорядоченности кристаллического строения минералов. Это приводит к образованию дефектных структур, обладающих высокой реакционной способностью в твердофазных реакциях [2].

Процессам активации минеральных сырьевых материалов для синтеза основных фаз керамических материалов уделяется большое внимание [3]. Однако общими недостатками известных способов активации компонентов шихты являются дороговизна оборудования и сложность протекающих физико-химических процессов.

Использование в технологии керамических материалов веществ с высокодефектной структурой, полученных по фтораммонийному способу, позволит снизить температуру и время протекания твердофазных реакций, а также увеличить выход основных кристаллических фаз материалов, что приведет к повышению рентабельности производства.

Цель работы. Исследование процессов образования дефектных структур при фтораммонийной обработке природных силикатов магния.

Методика проведения работы. Составы сырьевых шихт (таблица 1) были рассчитаны в предположении, что в результате реакции минералов с ГДФА будет происходить обескремнивание минералов с образованием промежуточных соединений состава $MgO \times 0,25SiO_2$ и $MgO \times 0,125SiO_2$.

Сырьевые материалы взвешивались на аналитических весах и растирались в ступке. Реакция проводилась в корундовых тиглях конической формы при температуре 150°C в течение 90 минут, после чего следовала термическая обработка смесей при 350°C для удаления ГФСА и остаточного ГДФА.

Для изучения фазообразования в процессе высокотемпературного нагрева производился обжиг в печи с выдержкой при температурах 1100, 1200 и 1300°C.

Таблица 1 – Составы сырьевых шихт

№	Реакция	Количество ГДФА в шихте, мас. %
Смеси ГДФА с форстеритом		
Ф1	$2MgO \times SiO_2 + 1,5NH_4HF_2 \rightarrow 2(MgO \times 0,25SiO_2) + 0,5(NH_4)_2SiF_6 + 0,5NH_3 + H_2O$	37,82
Ф2	$2MgO \times SiO_2 + 2,25NH_4HF_2 \rightarrow 2(MgO \times 0,125SiO_2) + 0,75(NH_4)_2SiF_6 + 0,75NH_3 + 1,5H_2O$	47,71
Смеси ГДФА с энстатитом		
Э1	$MgO \times SiO_2 + 2,25NH_4HF_2 \rightarrow MgO \times 0,25SiO_2 + 0,75(NH_4)_2SiF_6 + 0,75NH_3 + 1,5H_2O$	56,11
Э2	$MgO \times SiO_2 + 2,625NH_4HF_2 \rightarrow MgO \times 0,125SiO_2 + 0,875(NH_4)_2SiF_6 + 0,875NH_3 + 1,75H_2O$	59,87
Смеси ГДФА с тальком		
T1	$3MgO \times 4SiO_2 \times H_2O + 9,75NH_4HF_2 \rightarrow 3(MgO \times 0,25SiO_2) + 3,25(NH_4)_2SiF_6 + 3,25NH_3 + 7,5H_2O$	59,46
T2	$3MgO \times 4SiO_2 \times H_2O + 10,875NH_4HF_2 \rightarrow 3(MgO \times 0,125SiO_2) + 3,625(NH_4)_2SiF_6 + 3,625NH_3 + 8,25H_2O$	62,06

Результаты. На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов после отделения ГФСА от нелетучей части продуктов фторирования в сравнении с рентгенограммами образцов исходных минералов.

Секция 4. Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы из природного и технического сырья

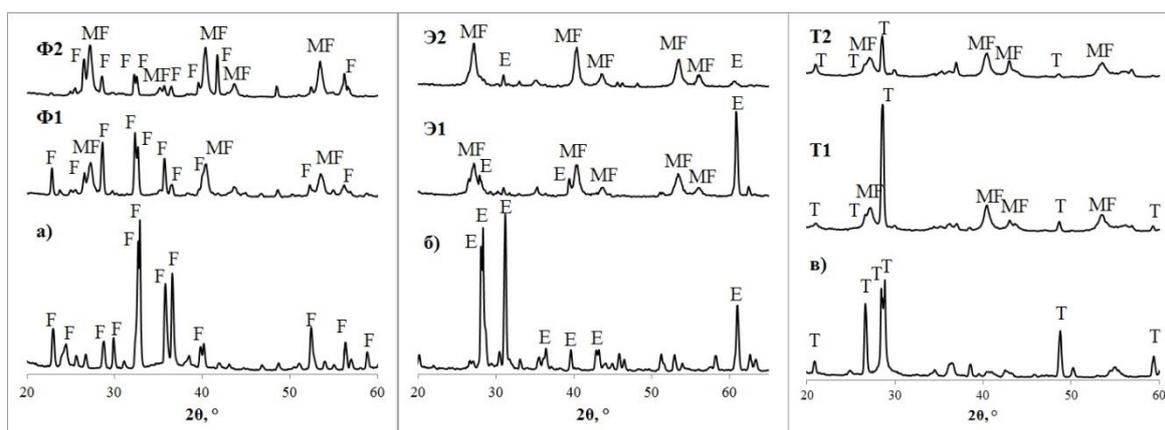


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов исходных минералов а) форстерита; б) энстатита; в) талька; и образцов после сублимации ГФСА. Условные обозначения: MF – фторид магния, F – форстерит, E – энстатит, T – тальк

Наблюдается уменьшение и размывание основных пиков исходных минералов, что свидетельствует о деструкции первоначальной структуры, причем с увеличением количества фторирующего агента в шихте степень аморфности увеличивается. Это подтверждают также микрофотографии образцов, сделанные с помощью электронного микроскопа (рисунок 2). После удаления ГФСА система представлена аморфным веществом с небольшими кристаллическими включениями.

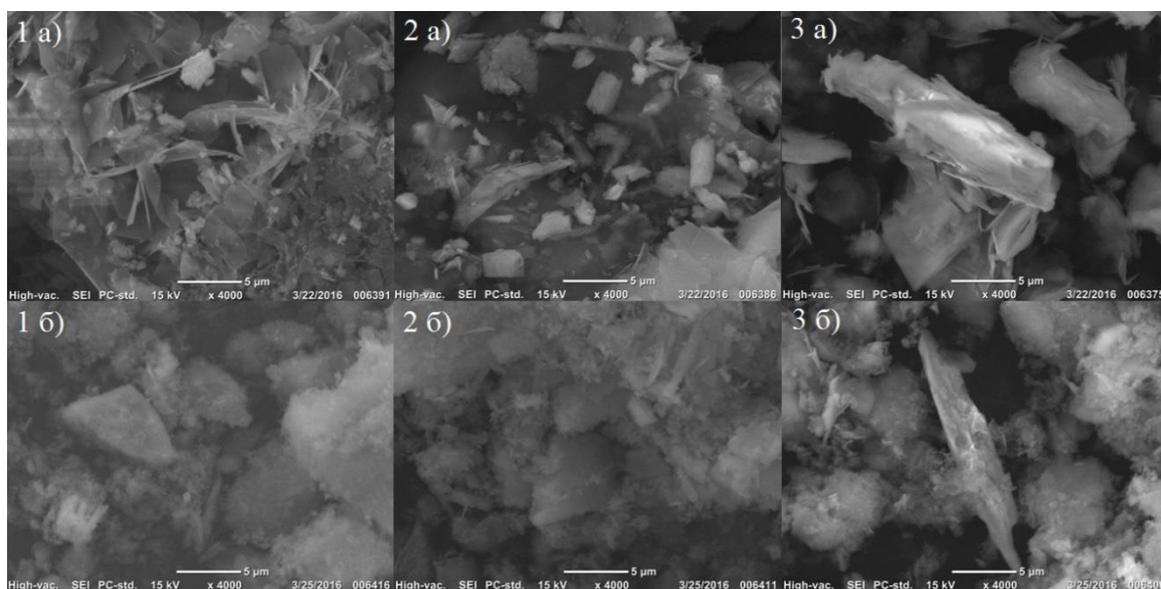


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов исходных минералов (а) и образцов после сублимации ГФСА (б) при увеличении 4000×. 1 – форстерит, 2 – энстатит, 3 – тальк

Также стоит отметить появление фазы фторида магния, что является результатом взаимодействия ГДФА с магниальной частью минералов.

На рисунках 3 и 4 представлены рентгенограммы образцов после высокотемпературного обжига.

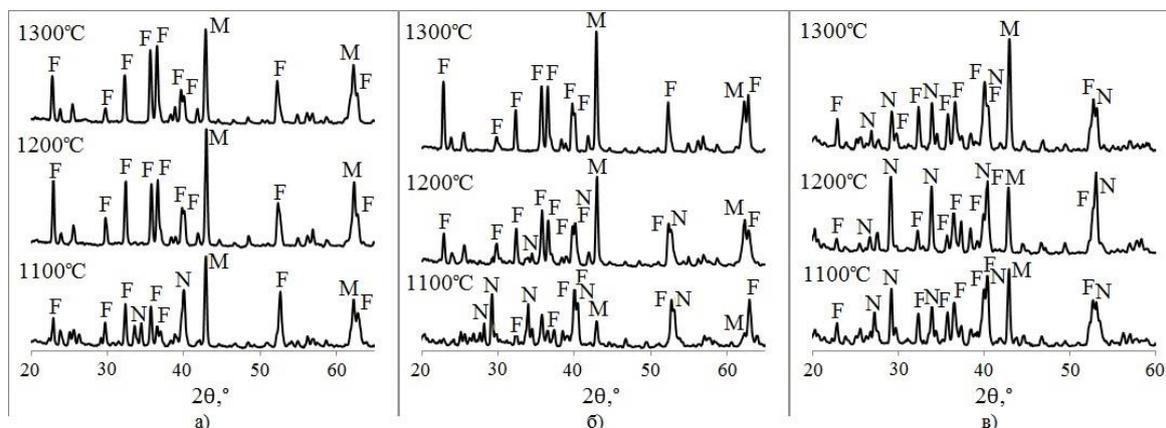


Рисунок 3 – Рентгенограммы образцов Ф1 (а), Э1 (б) и Т1 (в) после высокотемпературного обжига. Условные обозначения: М – оксид магния, F – форстерит, N – норбергит

В целом наблюдается закономерность образования форстерита как конечного продукта разрушения исходной структуры минералов. Стоит отметить образование фазы оксида магния, что связано с высокой степенью обескремнивания минералов.

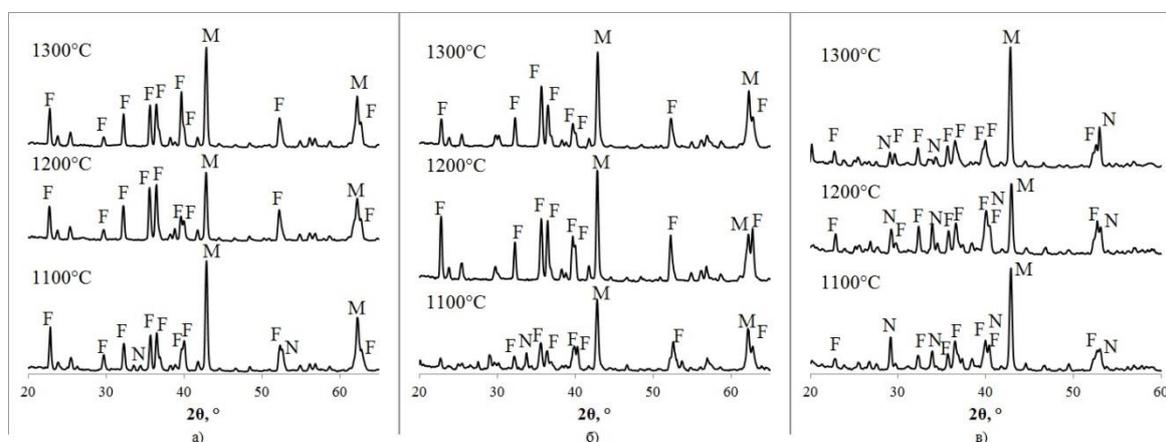


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов Ф2 (а), Э2 (б) и Т2 (в) после высокотемпературного обжига. Условные обозначения: М – оксид магния, F – форстерит, N – норбергит

Появление фазы норбергита $2\text{MgO} \times \text{SiO}_2 \times \text{MgF}_2$ свидетельствует о взаимодействии активных продуктов термодеструкции минералов с образовавшимся фторидом магния. Синтез минералов группы гумита сложен и энергозатратен: в лабораторных условиях получены минералы гумитового ряда путем обжига смесей из чистых тонкодисперсных оксида магния, оксида кремния и фторида магния при температуре выше 1300°C в течение 48 – 90 часов [4].

В данном случае образование норбергита протекает преимущественно при температурах 1100 – 1200°C с выдержкой 4 часа, что свидетельствует о высокой химической активности дефектных структур.

Выводы. В ходе фтораммонийной обработки природных силикатов магния образуются аморфизированные структуры, характеризующиеся высокой концентрацией дефектов. Степень деструкции минералов при этом увеличивается с увеличением доли ГДФА в шихте. Высокая химическая активность данных веществ подтверждается их взаимодействием с образовавшимся фторидом магния.

Список литературы

1. Погребенкова, В.В. Синтез муллиткорундовых материалов из природного алюмосиликатного сырья по фторидной технологии и получение высокоглиноземистой керамики на их основе: автореф. на соиск. учен. ст. канд. тех. наук (05.17.11) / Погребенкова Валерия Валерьевна; ТПУ. – Томск, 2010. – 21 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1 / А. Вест, пер. с англ. А.Р. Кауля и И.Б. Куценка, ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Мир, 1988. – 558 с.
3. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
4. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. Ред. В.П. Барзаковский. – Ленинград: Наука, 1972. – 448 с.