

УДК [666.762:658.567.1]:54.055

М. В. Луханин

Сибирский государственный индустриальный университет,
ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия
kafspun@sibsiu.ru

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ОГНЕСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Установлена возможность получения из природных ресурсов Кузбасса и отходов промышленности, с помощью механохимического способа помола смесей, нового муллито-кордиеритового композита, пригодного для производства широкого ассортимента огнеупорных и керамических изделий.

Ключевые слова: природные ресурсы, муллит, кордиерит, кордиерито-муллитовая смесь, механохимический синтез.

В данной работе приведены результаты исследований по синтезу муллита, кордиерита и кордиерито-муллитовой смеси из природных компонентов (глины Единисского месторождения и талька Алгуйского месторождения в Кузбассе и золоотвалов ТЭЦ-4 г. Омска).

Предварительные исследования вышеуказанных природных компонентов Кузбасса и золы ТЭЦ-4 г. Омска [1] показали возможность их применения для создания новых огнестойких бетонов и масс с использованием механической активации смесей в необходимом соотношении в планетарных мельницах конструкции ИХТТИМ СО РАН.

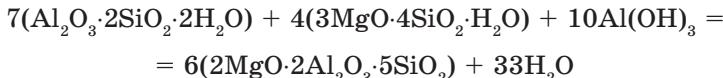
Установлено, что при добавлении к глине талька Алгуйского месторождения и гидрооксида алюминия, а также при подщихтовке к золе оксидов магния, кремния, гидрооксида алюминия, с применением предварительной механической активации и последующей термической обработки при температуре 1260 °C, получены муллит, кордиерит и кордиерито-муллитовая смесь.

Для получения указанных целевых продуктов из природных ресурсов составлялись следующие смеси:

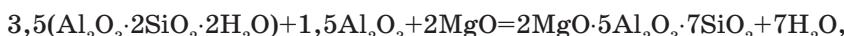
муллит



кордиерит



кордиерито-муллитовая смесь



где $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – практический чистый каолинит во вновь открытом Единисском месторождении огнеупорных глин на севере Кузбасса;
 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тальк Алгуйского месторождения на юге Кузбасса.

Смеси активировались в лабораторной планетарной мельнице АГО-3 (конструкции ИХТТИМ СО РАН) в течение 5 минут, а затем нагревались при 1260 °C (на 200–3000 °C ниже без применения активации) в течение 2 часов. Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза приведены на рис. 1–3.

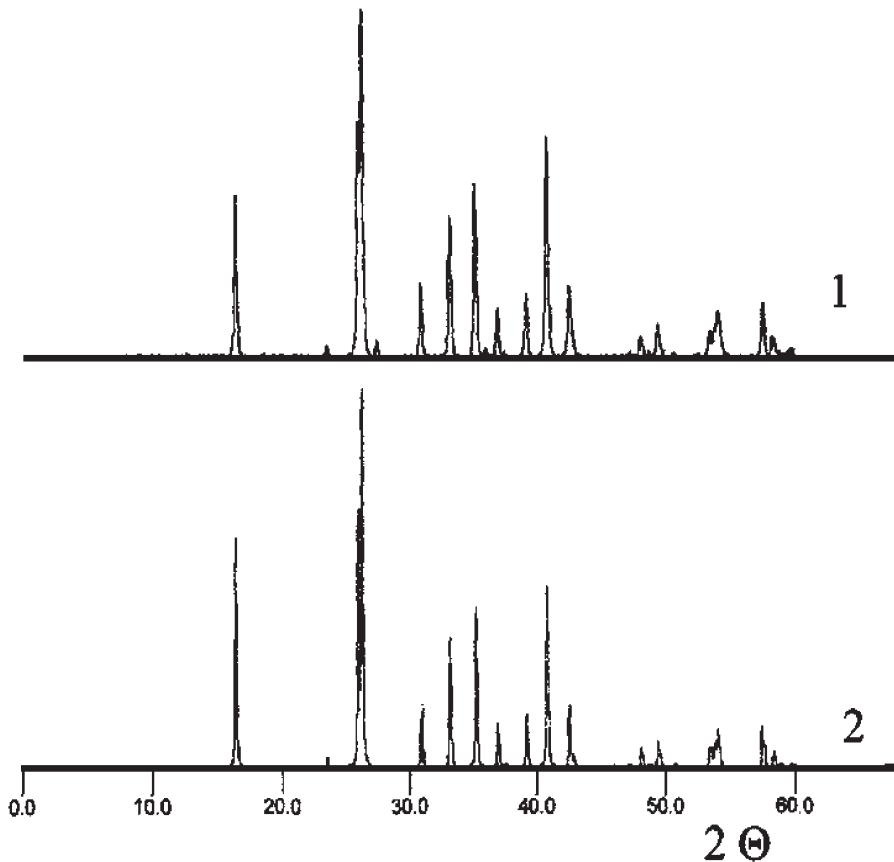


Рис. 1. Дифрактограмма продукта синтеза из смеси,
соответствующей муллиту (1)
и стандартная дифрактограмма (2)

Результаты синтеза муллита представлены на рис. 1. Нижняя дифрактограмма (Powder Diffraction Data) – стандартная. Как видно из рис. 1 обе дифрактограммы по-существу идентичные. Кордиерит (рис. 2) имеет низкий коэффициент термического расширения (что очень важно при эксплуатации) ($1,8 \cdot 10^{-6}$), но обладает низкой температурой плавления 1450 °C. По этой причине представляется разумным изготовить смесевую композицию его с муллитом, температура плавления которого 1890 °C. Керамика из этой смеси, наряду с низким коэффициентом расширения, будет иметь более высокую температуру плавления.

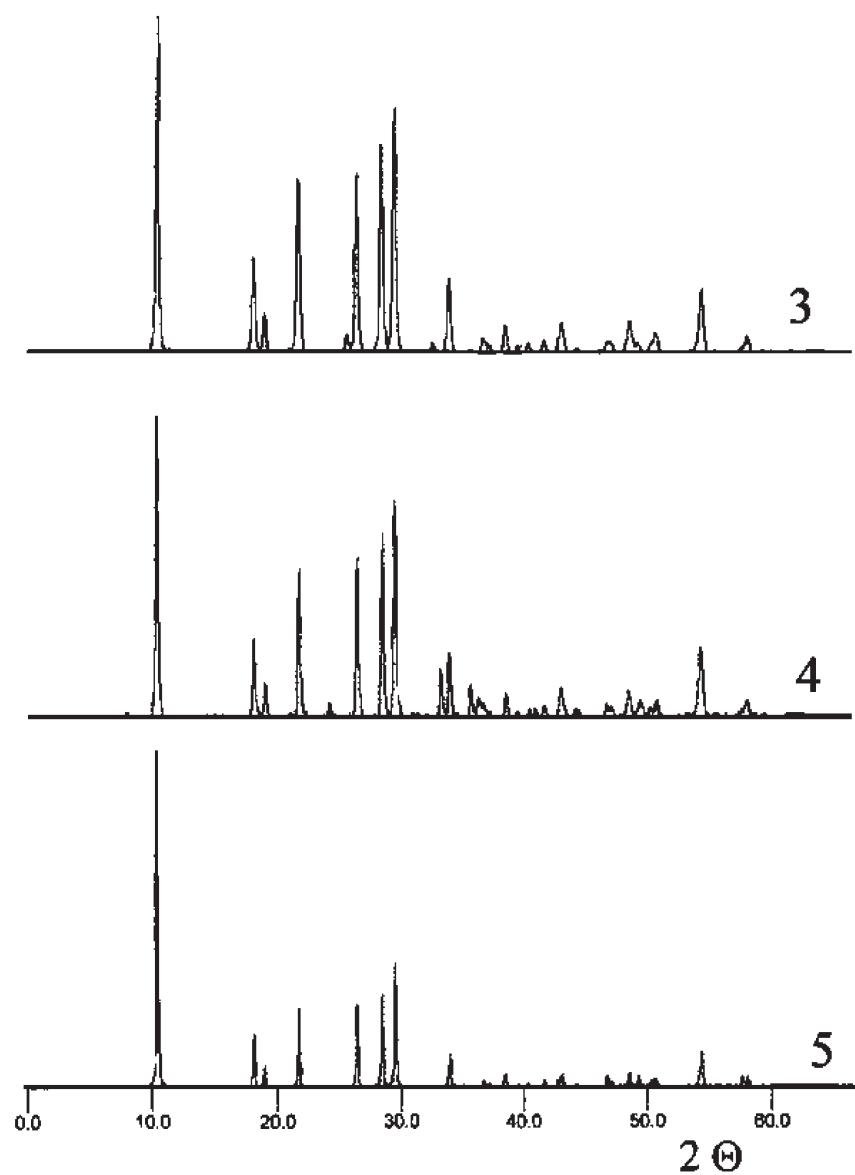


Рис. 2. Дифрактограмма продукта синтеза из смеси, соответствующей кордиериту (3), продукта, полученного из золы (4) и стандартная дифрактограмма (5)

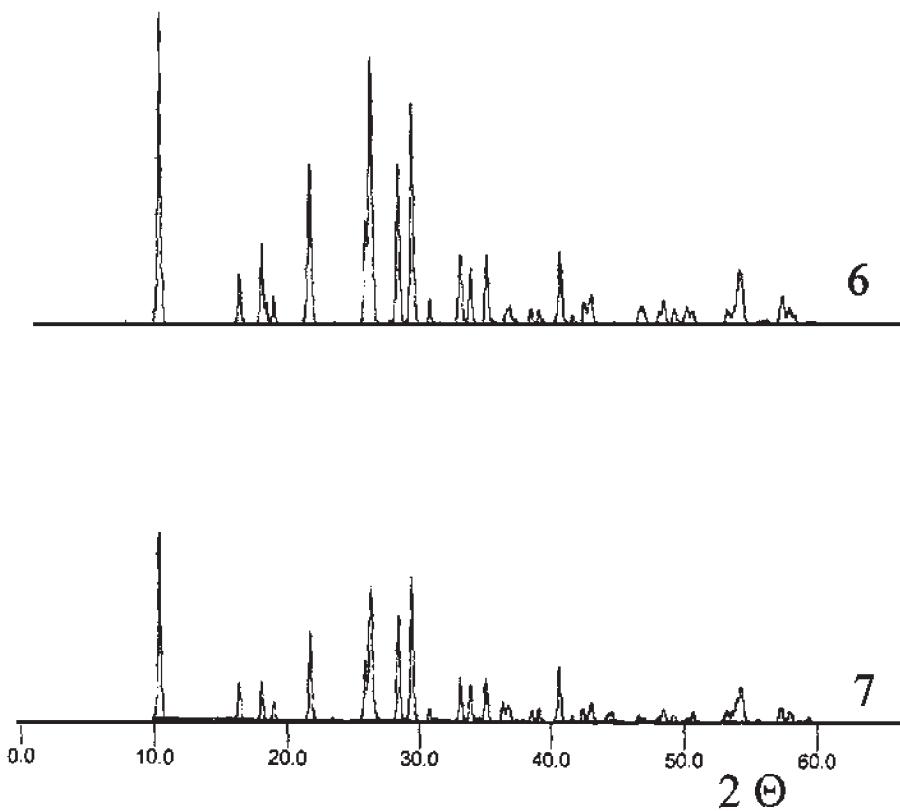


Рис. 3. Дифрактограмма продукта синтеза из смеси, соответствующей кордиерито-муллитовой смеси из природных компонентов (6), из золы (7)

В ряде работ показано, что муллито-кордиеритовые композиты, состоящие из химически совместимых компонентов, наследуют полезные свойства от кордиерита (низкий коэффициент термического расширения) и от муллита (высокие температура плавления и механическая прочность), обладают повышенной спекаемостью и трещиностойкостью [2]. В связи с проблемой утилизации отвальных зол и шлаков тепловых электростанций, содержащих оксиды кремния и алюминия в больших количествах, представляет интерес определить возможность их использования в качестве исходных материалов для получения указанных композитов. Поскольку, в последнее время интенсивно развивается шликерный способ изготовления алюмосиликатных изделий, позволяющий получать их крупногабаритными и сложной конфигурации [3], этот вопрос является весьма актуальным. Для его реализации готовятся высококонцентрированные водные суспензии на основе тонкоизмельченных смесей. По этой причине использование методов механической активации и механохимии на стадиях их приготовления органично вписывается в технологию полу-

чения алюмосиликатной керамики. В настоящей работе исследована возможность получения муллито-кордиеритовых композитов из золы ТЭЦ-4 (г. Омск).

Синтез из смесей на основе золы.

Химический состав золы ТЭЦ-4 следующий (моли, %):
 Al_2O_3 – 14; 2SiO_2 – 44,56; Fe_2O_3 – 3,63; MgO – 1,04; С – 36,79.

Синтез кордиерита.

К золе были добавлены оксиды кремния, магния и гидрооксид алюминия в следующих количествах (вес. %, граммы): зола – 73,82; гидрооксид алюминия – 11,45; оксид кремния – 4,64; оксид магния – 10,94.

После активации в планетарной мельнице АГО-3 в течение 5 минут смеси отжигались при температуре 1260°C в течение двух часов.

Синтез кордиерито-муллитовой смеси.

Такую смесевую композицию удалось создать из этой же золы при добавлении к ней оксидов кремния, магния и гидрооксида алюминия в следующих количествах (вес. %, граммы): зола – 46,97; гидрооксид алюминия – 43,71 (оксида алюминия – 33,37); оксид кремния – 13,88; оксид магния – 6,96.

После операций, подобных предыдущим, была получена кордиерито-муллитовая смесь. Она приведена на рисунке 3 (поз. 7).

Температура плавления смеси определялась в печи ХА-2Б пиromетром. Определение прочности на изгиб и сжатие проводились по стандартным методикам. Порошки прессовали в пластинки размером 4,1x1,5x0,5, отжигали при температуре 1420°C и подвергали разрушению.

Для сравнения были синтезированы композиты с соотношением кордиерит:муллит, равным 1:1, по реакции, в которой в качестве исходных были взяты каолин и тальк месторождений Кемеровской области, по-существу не содержащие примесных фаз и технический гидрагиллит. Условия активации и термообработки те же самые. Анализ дифрактограмм кордиерита, муллита и новой смесевой композиции показывает значительные преимущества последней. Эксперименты по определению температуры плавления муллито-кордиеритового композита показали, что он выдерживает температуры до 1700–1720°C. Данные по прочности показывают: на сжатие свыше 200 МПа, на изгиб 27 МПа. В результате проведенных исследований установлена возможность получения из природных ресурсов Кузбасса и отходов промышленности (вторичных минеральных ресурсов), с применением механохимического способа нового муллито-кордиеритового композита, пригодного для производства в перспективе широкого ассортимента огнеупорных и керамических изделий.

По результатам выполненных исследований нами издана монография [4].

Выводы

1. В результате теоретических и экспериментальных исследований синтезированы с помощью планетарных мельниц конструкции ИХТТИМ СО РАН новые огнестойкие материалы с высокими прочностными и огнеупорными характеристиками исключительно из вторичных минеральных ресурсов.
2. Установлена возможность получения дешевого сырья, не только для огнеупорных материалов и бетонов, но и для значительного повышения прочности и огнестойкости строительных конструкций из монолитных бетонов, применяя их в качестве заполнителей.
3. Одновременно решается несколько проблем: экологическая, ресурсо- и энергосбережения, значительное снижение стоимости сырья для огнеупорных бетонов, повышение качества и долговечности.

Работа выполнялась совместно с Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН в соответствии с грантом Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых МК-2686.2007.8.

Литература

1. *Луханин М. В. Теоретические основы создания новых огнестойких строительных материалов из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии [Текст]: монография / М. В. Луханин, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев. — М.: АСВ, 2008. — С. 100–120.*
2. *Mussler B. N., Shafer M. V., Preparation and Properties of Mullite Cordierite Composites // Bulletin of American Ceramic Society. — 1984. — Vol 5. — P. 705–714.*
3. *Пивинский Ю. Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров [Текст]: Избранные труды. Том 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат, 2003. — 544 с.*
4. *Луханин М. В., Павленко С. И., Аввакумов Е. Г. Новые огнестойкие строительные материалы из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии — М.: АСВ, 2008. — 336 с.*

М. В. Луханін

Сибірський державний індустріальний університет,
вул. Кірова, 42, Новокузнецьк, 654007, Росія

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НОВИХ ВОГНЕСТОЙКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВТОРИННИХ МІНЕРАЛЬНИХ РЕСУРСІВ

Резюме

Встановлена можливість одержання з природних ресурсів Кузбасу та відходів промисловості, за допомогою механохімічного засобу подрібнення суміші, нового муліто-кордієритового композиту, придатного для виробництва широкого асортименту вогнетривких та керамічних виробів.

Ключові слова: природні ресурси, муліт, кордієрит, кордієрито-мулітова суміш, механохімічний синтез.

M. V. Lukhanin

GOU VPO "SSUI",

Kirova St., 42, Novokuznetsk, Russia

THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF NEW FIREPROOF CERAMIC MATERIALS WITH THE USE OF SECOND MINERAL RESOURCES

Summary

Possibility of receipt from the natural resources of Kuzbas and wastes of industry by means of mechanochemical method of grind of the mixtures, new mullite-kordierite kompozits, suitable for the production of wide line of fireproof and ceramic products is set in the work.

Key words: second mineral resources, mullite, kordierite, mullite-kordierite mixture, mechanochemical synthesis.