



УДК 691.32

А.В. Голубничий, к.т.н., доц. КНУБА

ТЕРМОДИНАМІКА І ФАКТИЧНЕ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ПРИ СУМІСНОМУ НАГРІВІ І ВИПАЛЮВАННІ ДВОКОМПОНЕНТНИХ КЕРАМІЧНИХ ШИХТ „ВОГНЕТРИВКА ГЛИНА – ЗАЛІЗОВІСНИЙ ШЛАК”

АНОТАЦІЯ. Наведені результати досліджень мінералоутворення при сумісному нагріві двокомпонентних керамічних шихт „вогнетривка глина – залізовмісний шлак”.

Ключові слова: кераміка, залізовмісний шлак, глина.

АННОТАЦИЯ. Приведены результаты исследований минералообразования при совместном нагреве двухкомпонентных керамических шихт "огнестойкая глина – железосодержащий шлак".

Ключевые слова: керамика, железосодержащий шлак, глина.

SUMMARY. The results of researches of mineralogenesis on joint heating double-base ceramic composition "fireproof clay – iron slag" is resulted.

Key words. Ceramics, iron slag, clay.

Вступ. Проблема застосування залізовмісних шлаків, модельні склади яких відносяться до системи „FeO – CaO – SiO₂”, в теперішній час відноситься до актуальних з наукової, технічної і екологічної точок зору [1]. Впровадження цих речовин у виробництво силікатних матеріалів не можливе без значних науково-технічних розробок, у тому числі проведення термодинамічних досліджень.

Зв'язок з науковими і практичними завданнями і аналіз існуючих досліджень і публікацій. На теперішній час виконані значні наукові роботи по галузі термодинаміки мінералоутворення силікатних матеріалів. Найбільш всебічно вони відображені у [2]. В той же час термодинаміка мінералоутворення складових системи „FeO – CaO – SiO₂” і компонентів вогнетривкої глини у них не відображено.

Мета роботи. Провести термодинамічні розрахунки мінералоутворення при сумісному нагріві речовин системи „FeO– CaO –SiO₂” і Al₂O₃2SiO₂2H₂O і дослідити мінералоутворення при нагріві і випалюванні двокомпонентних керамічних шихт „вогнетривка глина – залізовмісна речовина”

Виклад основного матеріалу. Енергетичні можливості і переважні напрямки проходження реакцій хімічної взаємодії при нагріві і випалюванні керамічних шихт з застосованими кольоровими шлаками і вогнетривкими глинами визначені при термодинамічних дослідженнях з використанням даних по системі „FeO-CaO-SiO₂” і „Al₂O₃2SiO₂2H₂O”.

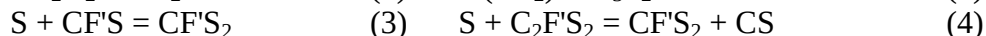
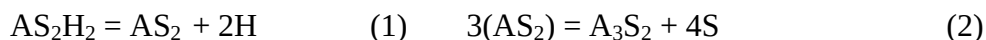
Вихідні дані для термодинамічних розрахунків були отримані особисто експериментальним і розрахунковим шляхами (табл. 1), а також взяті із [2].

Таблиця 1.

Величини стандартних ентальпій, ізобарних потенціалів, ентропій і коефіцієнтів у рівняннях залежності теплоємності від температури.

Формули сполук	$-\Delta H_{298}^0$ ккал моль	$-\Delta Z_{298}^0$ ккал моль	S_{298}^0 ккал·град моль	$C_p = a + bT + cT^{-2}$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CaOFeOSiO ₂	460.51	434.91	33.40	36.0	9.50	-6.00
CaOFeO2SiO ₂	685.89	646.95	43.50	53.4	8.10	-14.90
2CaOFeO2SiO ₂	846.29	801.77	53.00	65.0	10.00	-15.70

Реакції хімічної взаємодії між окремими складовими системи „FeO-CaO-SiO₂” і вогнетривкої глини наступні:



Рівняння залежності ізобарних потенціалів реакцій синтезу відповідних сполук від температури нагріву наступні:

$$\Delta Z_{\text{T}}^{\circ} = -14664 - 3.82 \cdot \text{T} \cdot \ln \text{T} + 3.25 \cdot 10^{-3} \cdot \text{T}^2 + 1.51 \cdot 10^5 \cdot \text{T}^{-1} + 31.47 \text{T} \quad (5)$$

$$\Delta Z_{\text{T}}^{\circ} = -11136 - 6.18 \cdot \text{T} \cdot \ln \text{T} + 4.7 \cdot 10^{-3} \cdot \text{T}^2 + 3.1 \cdot 10^5 \cdot \text{T}^{-1} + 43.247 \text{T} \quad (6)$$

Термодинамічними розрахунками встановлено, що переважним при нагріві таких композицій до $\text{T}=873 \text{ K}$ є синтез $\text{CF}'\text{S}_2$, до 1235 K – AS_2 , вище за 1235 K – A_3S_2 і S (рис. 1).

Геденбергіт при нагріві таких композицій повинен утворюватись внаслідок: взаємодії стекол або кристалічних фаз кольорових шлаків, модельні склади яких

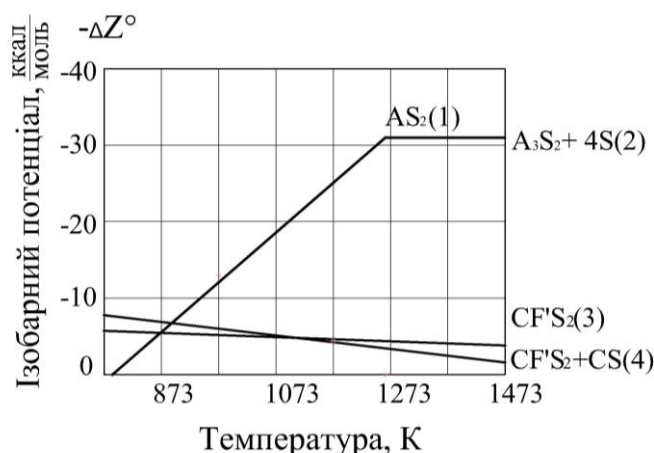


Рисунок 1. Залежність $\Delta Z_{\text{T}}^{\circ}$ реакцій синтезу сполук при нагріві композицій „вогнетривка глина – залізовмісна речовина” в інтервалі температур 773...1473 K.

знаходяться у елементарних трикутниках „ $\text{F}_2'\text{S}-\text{C}_2\text{F}'\text{S}_2-\text{CF}'\text{S}_2$ ”, „ $\text{F}_2'\text{S}-\text{CF}'\text{S}-\text{C}_2\text{F}'\text{S}_2$ ”, із оксидом кремнію, який синтезується при перетворенні каолініту при нагріві або є складовою вогнетривких глин.

Мінералоутворення при нагріві і випалюванні двокомпонентних керамічних шихт „вогнетривка глина – залізовмісна речовина” досліджували з застосуванням ІЧ-спектрального методу.

ІЧ-спектр вихідної вогнетривкої глини має характерні для каолініту смуги поглинання з екстремумами на них при наступних частотах

коливання, см^{-1} , які відносяться до таких груп: 3600...3800 – 3620, 3640, 3690 – валентних OH^{-1} ; 3200...3600 – 3420, 1600...1700 – 1640 – H_2O ; 1400...1500 – 1430 – OH^{-1} ; 800...1200 – 1020, 1040, 1120 – антисиметричних коливань $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, 920 і 940 – $\text{H}-\text{O}-\text{Al}$, 870 – OH^{-1} , 600...800 – 760 і 780 – $\text{Al}-\text{O}$ і 690 – $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, 400...600 – 550 – $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ і 440, 480 – симетричних коливань $\text{Si}-\text{O}$.

Після нагріву глини до 473K на ІЧ-спектрі не виявлено наявності екстремумів у діапазонах частот коливань 1600...1700, 3200...3600 см^{-1} . Що свідчить про повне вилучення із глини вільної, адсорбованої і капілярної води.

При подальшому підвищенні температури нагріву глини до 1073K спостерігається поступове послаблення інтенсивності екстремумів при таких частотах коливання, см^{-1} : 870, 920, 940, 1430, 3620, 3640, 3690. Це свідчить про подібні зміни у глині вмісту хімічно зв'язаної води.

Після випалювання глини при 1273 K на ІЧ-спектрі спостерігаються наступні зміни: зникають екстремуми при частотах коливань 1020 і 1120 см^{-1} , а загальна площа ділянки поглинання у діапазоні 800...1200 см^{-1} з екстремумом при 1040 см^{-1} збільшується; посилюється інтенсивність екстремуму при 760 см^{-1} ; послаблюється – при 690 і 550 см^{-1} ; зникає екстремум при 440 см^{-1} , а такий при 480 см^{-1} переміщується у бік менших частот коливань; підвищується загальна площа ділянки поглинання у діапазоні 400...500 см^{-1} . Це не прямо свідчить про початок перетворення метакаоліну у муліт і α -кварц.

При подальшому підвищенні температури випалювання глини до 1373K на ІЧ-спектрі має місце збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах: 800...1200 см^{-1} з

екстремумом при 1040 см^{-1} ; $700\ldots 800\text{ см}^{-1}$ з екстремумами при 780 і 760 см^{-1} з посиленням інтенсивності останнього; $400\ldots 500\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 470 см^{-1} . При таких змінах температури послаблюється, у порівнянні з таким при 1273 К , інтенсивність екстремумів при 690 і 550 см^{-1} .

При підвищенні температури випалювання глини до 1473 К на ІЧ-спектрах спостерігається подальше збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах: $800\ldots 1200\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 1040 см^{-1} ; $700\ldots 800\text{ см}^{-1}$ з екстремумами при 780 і 760 см^{-1} з посиленням інтенсивності останнього до такої при 780 см^{-1} ; $400\ldots 500\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 470 см^{-1} . При цьому також має місце послаблення, у порівнянні з таким при $T=1373\text{ К}$, інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см^{-1} .

Після нагріву композицій, які вміщували $95\ldots 50$ і $5\ldots 50\text{ мас.}\%$ відповідно вогнетривкої глини і будь якої із застосованих залізовмісних речовин у межах температур $473\ldots 1273\text{ К}$ на ІЧ-спектрах спостерігається послаблення інтенсивності екстремумів на смугах поглинання у діапазонах частот коливання $800\ldots 1000$, $1400\ldots 1500$, $3600\ldots 3800\text{ см}^{-1}$ по відношенню до аналогічної при окремому нагріві вогнетривкої глини (рис.2). Такі зміни прямо пропорційно залежать від кількості введених у композиції застосованих кольорових шлаків і штучних залізовмісних стекл.

Після випалювання композиції, яка вміщувала 90 і $10\text{ мас.}\%$ відповідно вогнетривкої глини і залізовмісного кольорового шлаку з концентрацією $\text{FeO} - 11.60\text{ мас.}\%$, модельний склад якого розташовується у елементарному трикутнику „S–CS–CF'S₂”, при температурі 1273 К на ІЧ-спектрі спостерігаються смуги поглинання з екстремумами при наступних частотах коливання, см^{-1} : $800\ldots 1200-1030$; $600\ldots 800-690$, 760 , 780 ; $400\ldots 600-460$, 550 .

При підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1373 К має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах частот коливання $800\ldots 1200\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 1030 см^{-1} ; $700\ldots 800\text{ см}^{-1}$ з екстремумами при 760 і 780 см^{-1} ; $400\ldots 500\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 460 см^{-1} ; послаблення, у порівнянні з таким при 1273 К , інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см^{-1} .

При подальшому підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1423 К на ІЧ-спектрі спостерігаються зміни, подібні попередньо наведеним. При чому величини екстремумів при 760 і 550 см^{-1} дорівнюють таким у вогнетривкій глині після окремого її випалювання при цій температурі.

При підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1473 К на ІЧ-спектрі має місце: збільшення, у порівнянні з таким при $T=1423\text{ К}$, площин ділянок поглинання у діапазонах $800\ldots 1200\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 1030 см^{-1} ; $700\ldots 800\text{ см}^{-1}$ з екстремумами при 780 і 760 см^{-1} з посиленням інтенсивності останньої до такої при 780 см^{-1} ; $400\ldots 500\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 460 см^{-1} ; послаблення інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см^{-1} .

Отримані результати свідчать про те, що процес синтезу мулиту у вогнетривкій глині при введенні цього і у такій кількості кольорового шлаку починає прискорюватись при температурах випалювання композицій вищих за 1273 К . Він завершується при таких, нижчих за 1453 К . Що не менше ніж на 20 К нижче, ніж при окремому випалюванні вогнетривкої глини.

Після випалювання композиції, яка вміщувала 60 і $40\text{ мас.}\%$ відповідно вогнетривкої глини і цього кольорового шлаку при температурі 1323 К на ІЧ-спектрі спостерігаються смуги поглинання з екстремумами при наступних частотах коливання, см^{-1} : $800\ldots 1200-1020$, $600\ldots 800-690$, 760 , 780 ; $400\ldots 600-450$, 550 .

При підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1423 К має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах: $800\ldots 1200\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при

Співвідношення мас вогнетривкої глини і залізовмісної речовини дорівнювало $19:1$; концентрація оксидів заліза у залізовмісній речовині, $\text{мас.}\%$: $\text{FeO} - 5.00$; 1 – вихідна композиція; $2, 3, 4, 5, 6$ – температури нагріву, К відповідно: $473, 773, 1273, 1373, 1473$. 1020 см^{-1} ; $700\ldots 800\text{ см}^{-1}$ з екстремумами при 780 і 760 см^{-1} з посиленням інтенсивності

останнього до такої при 780 см^{-1} ; $400\ldots500\text{ см}^{-1}$ з екстремумом при 450 см^{-1} ; послаблення інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см^{-1} .

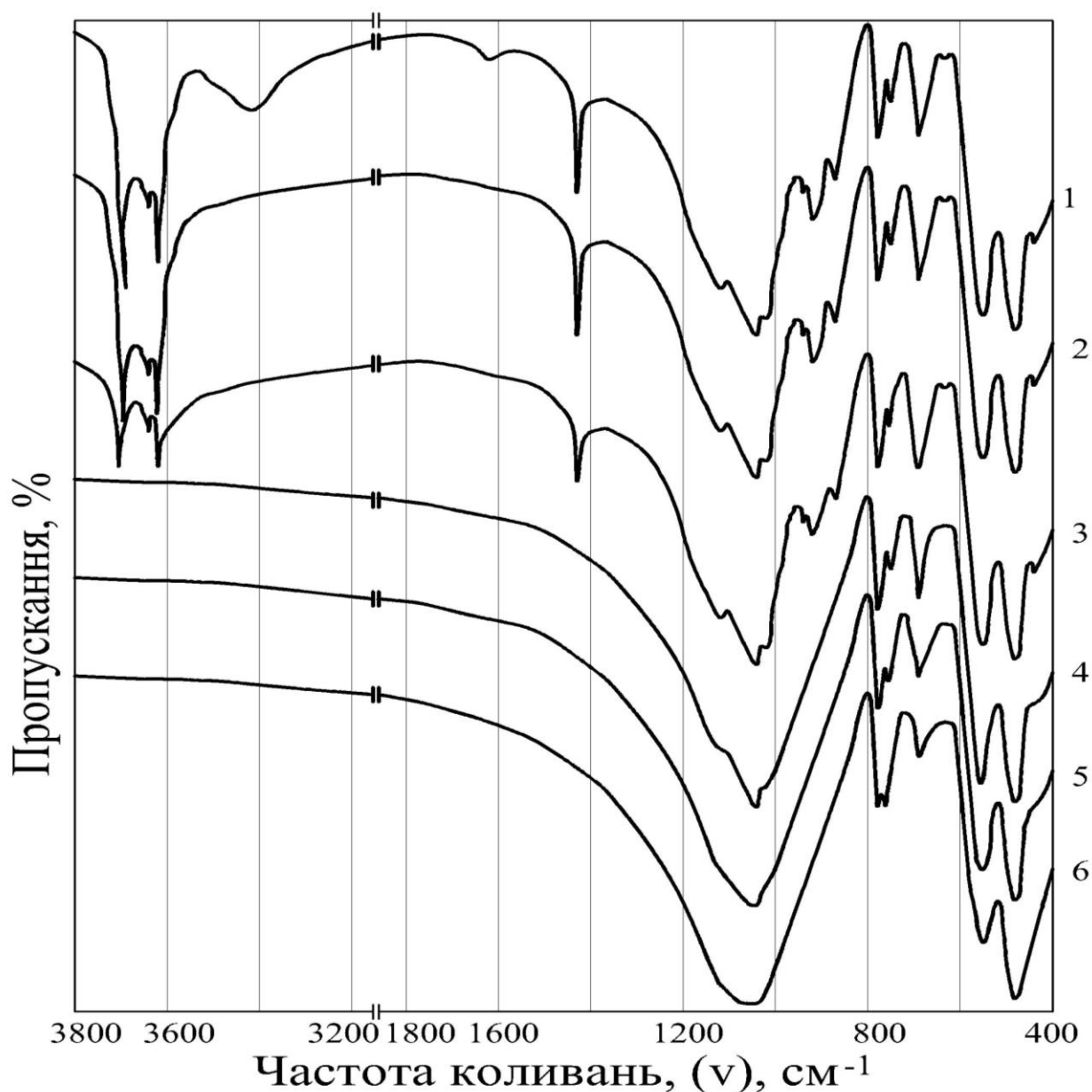


Рисунок 2. ІЧ-спектри композиції „вогнетривка глина – залізовмісна речовина” після нагріву до різних температур.

При подальшому підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1473 K інтенсивність екстремумів при 760 і 550 см^{-1} не змінюється. Що свідчить про завершення процесу перетворення метакеолініту у муліт і α -кварц при введенні такої і у такій кількості кольорового шлаку при температурах не вищих за 1423 K . Що не менше, ніж на $60\ldots70\text{ K}$ нижче, ніж при окремому випалюванні вогнетривкої глини.

Аналогічне на ІЧ-спектрах спостерігається і при введенні у композиції і інших застосованих кольорових шлаків або штучних стекол, модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „S–CS–CF'S₂”. Це непрямо свідчить про те, що при їх введенні у композиції в кількості $10\ldots40\text{ мас.}\%$ температура завершення процесу перетворення метакеолініту у муліт і α -кварц знижується не менше, ніж на $20\ldots70\text{ K}$ у порівнянні з такою, яка спостерігається при окремому випалюванні вогнетривкої глини.

Після випалювання композицій, які вміщували $95\ldots60$ і $5\ldots40\text{ мас.}\%$ відповідно вогнетривкої глини і будь-якого із застосованих кольорових шлаків або штучних стекол,

модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „F₂S – C₂F'S₂ – CF'S₂” при температурах 1273... 1473K на ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання подібні таким, як і у випадках використання застосованих кольорових шлаків або штучних стекл, модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „S-CS-CF'S₂”. Але існують і відмінності.

Так після випалювання композиції, яка вміщувала 90 і 10 мас. % відповідно вогнетривкої глини і штучного скла з концентрацією FeO - 25.00мас.% при T=1373 K на ІЧ-спектрі наявні смуги поглинання з екстремумами при наступних частотах коливання, см⁻¹: 800...1200 – 1030; 600...800 – 690, 760, 780; 400...600 – 460, 550.

При підвищенні температури випалювання композиції до 1423K має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах частот коливань 800...1200 см⁻¹ з екстремумом при 1030 см⁻¹; 700...800 см⁻¹ з екстремумами при 760 і 780 см⁻¹, 400...500 см⁻¹ з екстремумом при 460 см⁻¹; послаблення, у порівнянні з таким при 1373K, інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см⁻¹. Причому величини екстремумів при 690 і 550 см⁻¹ незначно менші за такі у вогнетривкій глині після окремого її випалювання при цій температурі.

Із подальшим збільшенням температури випалювання композиції до 1473K на ІЧ-спектрі має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах частот коливань 800...1200 см⁻¹ з екстремумом при 1030 см⁻¹, 700...800 см⁻¹ з екстремумами при 780 і 760 см⁻¹ з посиленням інтенсивності останнього до такої при 780 см⁻¹, 400... 500 см⁻¹ з екстремумом при 460 см⁻¹; послаблення інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см⁻¹.

Отримані результати свідчать про те, що процес синтезу мулиту у вогнетривкій глині при введенні цього і у такій кількості кольорового шлаку починає прискорюватися при температурах випалювання композицій вищих за 1273K. Він завершується при таких нижчих за 1453K, вищих за 1423K і не менше, ніж на 20K нижче ніж при окремому випалюванні вогнетривкої глини.

При підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1423K має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах частот коливань 800...1200 см⁻¹ з екстремумом при 1020 см⁻¹; 700...800 см⁻¹ з екстремумами при 780 і 760 см⁻¹ з посиленням інтенсивності останнього до такої при 780 см⁻¹; 400...500 см⁻¹ з екстремумом при 450 см⁻¹; послаблення інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см⁻¹.

Із подальшим збільшенням температури випалювання цієї композиції до 1473K інтенсивність екстремумів при 760 і 550 см⁻¹ не змінюється. Це свідчить про завершення процесу перетворення метакаолініту у муліт і α-кварц при введенні такої і у такій кількості залізовмісної речовини при температурах не вищих за 1423K. Що не менше ніж на 50K нижче, ніж при окремому випалюванні вогнетривкої глини.

Після випалювання композицій, що вміщувала 90 і 10 мас.% відповідно вогнетривкої глини і штучного скла з концентраціями FeO – 33.15 мас. % і Fe₂O₃ – 1.85 мас.%, модельний склад якого розташований у елементарному трикутнику „F₂S–CF'S–C₂F'S₂” при T=1373 K на ІЧ-спектрі спостерігаються смуги поглинання з екстремумами при наступних частотах коливання, см⁻¹: 800...1200 – 1020; 600...800 – 690, 760, 780; 400...600 – 450, 550.

При підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1423 K має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах частот коливань 800... 1200 см⁻¹ – з екстремумом при 1020 см⁻¹, 700...800 см⁻¹ – з екстремумами при 780 і 760 з збільшенням інтенсивності останнього до такої при 780 см⁻¹, 400...500 см⁻¹ – з екстремумом при 450 см⁻¹; послаблення інтенсивності екстремумів при 690 і 550 см⁻¹. Величини екстремумів при 760 і 550 см⁻¹ менші за такі, ніж у вогнетривкої глини після окремого її випалювання при цій температурі.

Із подальшим збільшенням температури випалювання композиції до 1473 K на ІЧ-спектрі має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах частот коливань: 800...1200 см⁻¹ – з екстремумом при 1020 см⁻¹; 700...800 см⁻¹ – з екстремумами при 780 і

760 cm^{-1} з посиленням інтенсивності останнього до такої при 780 cm^{-1} ; 400...500 cm^{-1} – з екстремумом при 450 cm^{-1} ; послаблення інтенсивності екстремумів при 690 і 550 cm^{-1} .

Після випалювання композиції, яка вміщувала 60 і 40 мас.% відповідно вогнетривкої глини і цього штучного скла з концентраціями FeO - 33.15 мас.% і Fe₂O₃ - 1.85 мас. % при T=1373 K на ІЧ-спектрі спостерігаються смуги поглинання з екстремумами при наступних частотах коливання, cm^{-1} : 800...1200 – 1020, 600...800 – 690, 760, 780; 400...600 – 450, 550.

При підвищенні температури випалювання цієї композиції до 1423 K має місце: збільшення площин ділянок поглинання у діапазонах частот коливань 800...1200 cm^{-1} з екстремумом при 1020 cm^{-1} , 700...800 cm^{-1} з екстремумами при 780 і 760 cm^{-1} з посиленням інтенсивності останнього до такої при 780 cm^{-1} ; 400...500 cm^{-1} з екстремумом при 450 cm^{-1} ; послаблення інтенсивності екстремумів при 690 і 550 cm^{-1} .

При зміні співвідношення шлак:глина від 1:9 до 1:4 починає підвищуватись різниця між вмістом муліту у вогнетривкій глині і композиціях з застосованими залізовмісними шлаками. При зміні цього співвідношення від 1:4 до 2:3, а особливо від 2:3 до 1:1 ця різниця суттєво підвищується, а у композиціях знаходиться значна кількість склоподібних фаз, зменшується вміст піроксенів. При підвищенні концентрації FeO у кольорових шлаках або штучних стеклах від 0 до 10...15 мас.%, при перерахунку їх складу на систему „FeO-CaO-SiO₂”, вплив цих залізовмісних речовин на цей процес посилюється.

Підвищення ступеню окислення заліза від Fe²⁺ до Fe³⁺ у застосованих залізовмісних речовинах починається при температурах випалювання композицій у межах 1273...1373K. При її зростанні від 1373 до 1473K, відношення Fe³⁺/Fe²⁺ змінюється від 0.08...0.16 до 0.57...0.63.

Висновки. Залізовмісні шлаки з двовалентним залізом, модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „S-CS-CF'S₂” більш ефективно впливають на процес синтезу муліту у вогнетривкій глині, ніж такі речовини, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „F'S-CF'S₂-S”, „CS-C₂F'S₂-CF'S₂”, „F'₂S-CF'S₂-F'S”, „F'₂S-C₂F'S₂-CF'S₂”, „F'₂S-CF'S-C₂F'S₂”.

Література

1. Голубничий А.В. Застосування шлаків кольорової металургії при виробництві силікатних матеріалів. - Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. -К.: 2002, вип. №17. - С.9 - 11.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.