

EDN: XWIRZM

УДК 666.3:549.621.4

Influence of Firing Temperature on the Phase Composition of Ceramic Sample Clay with Dearsenization Cake

Nikolay I. Kopylov^a and Margarita O. Moldurushku^{*b}

^a*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS
Kyzyl, Russian Federation*

Received 02.09.2022, received in revised form 02.11.2022, accepted 09.12.2022

Abstract. The phase composition at different firing temperatures of a ceramic sample obtained from Sukpak clay and dearsenization cake from the «TuvaCobalt» waste sludge plant has been studied. Between 800–900 °C a new phase – nepheline $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – is found in the ceramic clay-cake samples. At the optimum firing temperature of 900 °C the absence of arsenic compound phases and the presence of clinoenstatite, akermanite, quartz, plagioclase, which determine the high strength of the material in the resulting system, have been established in the samples.

Keywords: clay, cake, composition, arsenic, nepheline, quartz, clinoenstatite, akermanite, plagioclase (albite).

Citation: Kopylov, N.I., Moldurushku, M. O. Influence of firing temperature on the phase composition of ceramic sample clay with dearsenization cake. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2023, 16(1), 56–62. EDN: XWIRZM



Влияние температуры обжига на фазовый состав керамического образца глины с кеком деарсенизации

Н. И. Копылов^а, М. О. Молдурушку^б

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск

^бТувинский институт комплексного освоения
природных ресурсов СО РАН
Российская Федерация, Кызыл

Аннотация. Изучен фазовый состав при различных температурах обжига керамического образца, полученного на основе сукпакской глины и кека деарсенизации отвального шлама комбината «Тувакобальт». В интервале 800–900 °С в керамических образцах глины с кеком обнаруживается новая фаза – нефелин $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. При оптимальной температуре обжига, равной 900 °С, в образцах установлено отсутствие фаз соединений мышьяка и наличие клиноэнстатита, акерманита, кварца, плагиоклаза, которые в образующейся системе определяют высокую прочность материала.

Ключевые слова: глина, кек, состав, мышьяк, нефелин, кварц, клиноэнстатит, акерманит, плагиоклаз (альбит).

Цитирование: Копылов Н. И. Влияние температуры обжига на фазовый состав керамического образца глины с кеком деарсенизации / Н. И. Копылов, М. О. Молдурушку // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2023, 16(1). С. 56–62. EDN: XWIRZM

Введение

Несмотря на существенный технологический прогресс в металлургической отрасли, достигнутый к началу XXI столетия, остается актуальной проблема переработки и утилизации многотоннажных отходов цветной металлургии. Захоронения этих отвальных продуктов металлургической отрасли представляют большую экологическую угрозу окружающей среде. Вследствие гипергенеза, происходящего в недрах отвалов при хранении, угроза загрязнения окружающей среды прогрессивно возрастает. Поэтому ликвидация накопившихся отвалов и их возможное использование в качестве вторичного сырья является одной из насущных проблем современности. Так, в частности, особенно важным представляется обезвреживание токсичных шламовых отвалов Хову-Аксы комбината «Тувакобальт» и выявление возможности их использования. С этой целью были проведены исследования по использованию шламов отвала Хову-Аксы в качестве сырья при производстве керамики вместо природных плавней [1–2]. Данные исследования показали возможность получения керамических материалов плотного черепка при использовании смесей местных глин и отвального шлама Хову-Аксы. При проведении опытов по обжигу шихты, состоящей из смесей тувинских глин и кека деарсенизации шлама отвала, методом рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что в материале смеси уже на стадии подготовки его к обжигу происходят фазовые изменения с образованием нефелина [3–4].

Следует отметить, что имеющиеся данные по исследованию химизма образования нефелина и других минералов его группы в глубинных земных недрах были получены в основном

в предыдущем столетии. Они показали, что этот процесс связан с высвобождением кремния из первичных силикатов в ходе реакций обменного разложения в гидротермальных условиях. Поэтому основная часть этих работ производилась методом гидротермального синтеза в интервале температур 300–600 °С и при давлении в системе от 500 до 4000 атм [5–8].

Также в разное время, начиная с конца XIX в., велись исследования по получению нефелина «сухим» высокотемпературным синтезом, без использования давления и водных растворов. В настоящее время исследования, связанные с образованием нефелина, ограничиваются вопросами его наличия в качестве важного компонента в бокситовых рудах и глинозёмах при их переработке [9–11].

Целью данной работы было исследование влияния температуры обжига на фазовый состав керамического образца, полученного из смеси сукпакской глины с кеком деарсенизации.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являются керамические образцы на основе глины Сукпакского месторождения (Республика Тыва) с кеком деарсенизации шлама отвала Хову-Аксы комбината «Тувакобальт».

Была приготовлена шихта состава сукпакская глина и кек деарсенизации с массовым соотношением компонентов 4:1. В шихту добавляли 10 % воды, затем увлажненную массу перемешивали и подвергали полусухому прессованию при усилии сжатия пресса, равном 25 МПа. Полученные образцы-цилиндры диаметром 32 мм прогревали в сушильном шкафу при 105 °С и далее выдерживали на воздухе до постоянной массы. Высушенные образцы с влажностью 8,5 % обжигали в лабораторной муфельной печи при температурах 800–1000 °С при изотермической выдержке 1 час.

Образцы проб были сняты на дифрактометре ARL XTRA (излучение Cu K α); ДСК-кривые – на NETZSCH STA 409 PC/PG (дифференциально-сканирующий калориметр); полуколичественный анализ химического состава проб проведен на рентгенофлуоресцентном спектрометре S 2 Ranger. Прессование проб проведено с использованием пресса для штамповки ПШ; измерение предела прочности при сжатии образцов проведено с использованием пресса гидравлического ПГМ-100МГ4.

Результаты и их обсуждение

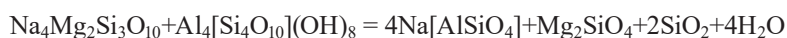
Данные полуколичественного рентгенофлуоресцентного анализа проб исходных материалов, образцов смесей глины с кеком на стадии сушки и последующего обжига представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что содержание мышьяка в керамических образцах снижается до 4 раз по сравнению с кеком.

Фазовый состав механической смеси глины с кеком и образца после предварительной обработки (формования и сушки при 25 °С), а также керамических образцов представлен в табл. 2.

В исходной смеси глины с кеком обнаружено соединение Na₄Mg₂Si₃O₁₀. Оно наряду с кварцем и кальцитом составляет минеральную основу кека деарсенизации. Его наличие в природе было установлено сравнительно недавно [12].

При предварительной обработке в результате химической реакции



натриево-магниевый силикат исчезает и образуется нефелин [3–4].

Полученные данные фазового анализа полностью подтверждают выводы предыдущих исследований по образованию нефелина в результате реакций, происходящих в исходных пробах (глина+кек деарсенизации) при предварительной их подготовке к обжигу.

Таблица 1. Данные полуколичественного элементного анализа проб

Table 1. Data from semi-quantitative elemental analysis of samples

Название пробы	Содержание, мас.%										
	O	Ca	Si	Fe	Al	K	As	Ti	Na	S	Mg
Кек	37,0	22,4	14,4	13,3	2,7	1,9	1,2	0,7	2,9	0,2	0,07
Глина	41,2	20,1	21,5	9,3	3,1	2,1	–	1,3	–	–	0,73
Глина+кек 25 °С	40,6	19,7	20,3	9,8	3,0	2,0	0,4	1,0	1,1	0,1	0,8
Глина+кек 800 °С	40,4	20,6	20,1	9,8	2,9	1,9	0,3	1,0	0,76	0,11	0,77
Глина+кек 850 °С	40,2	21,2	19,6	9,9	2,9	1,9	0,4	1,0	0,78	0,14	0,72
Глина+кек 900 °С	40,5	20,7	20,3	9,7	2,9	1,9	0,4	0,98	0,75	0,13	0,63
Глина+кек 950 °С	40,7	20,0	21,0	9,6	2,7	1,8	0,4	0,96	1,16	–	0,73
Глина+кек 1000 °С	40,0	21,1	19,4	9,9	2,7	2,2	0,3	1,0	0,94	0,15	0,87

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

Таблица 2. Фазовый состав проб

Table 2. Phase composition of samples

Название образца	Фазовый состав	
Глина+кек	Доминирует	кварц, кальцит
	Присутствует	плагиоклаз (альбит), хлорит, кпш
	Примесь	гематит, магнетит
	Следы	соединение $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, слюда
Глина+кек 25 °С	Доминирует	кварц, кальцит
	Присутствуют	плагиоклаз (альбит), хлорит, слюда, смектит
	Примесь	гематит, магнетит
	Следы	кпш, ангидрит?
Глина+кек 800 °С	Доминирует	кварц
	Присутствуют	плагиоклаз (альбит), кальцит, гетит, гематит, нефелин NaAlSiO_4
	Примесь	слюда, кпш, доломит
	Следы	клиноэнстатит
Глина+кек 850 °С	Установлены	кварц, плагиоклаз (альбит), Mg-кальцит, гетит, гематит, клиноэнстатит, нефелин
	Следы	слюда
Глина+кек 900 °С	Установлены	клиноэнстатит, акерманит, кварц, плагиоклаз, гетит, гематит
	Примесь	нефелин, доломит? кпш?
Глина+кек 950 °С	Установлены	акерманит, клиноэнстатит, кварц, плагиоклаз, гетит, гематит
	Следы	доломит? кпш?

Установлено, что нефелин, образующийся в составе пробы как самостоятельная фаза, сохраняется при нагреве до температуры 850–900 °С. Выше этих температур, по-видимому, он с другими компонентами образующейся системы входит в её связующую составляющую. Нефелин способствует понижению температуры обжига и легкоплавкости получаемых шихт.

В составе керамического образца глина+кек при температуре 800 °С отмечены следы клиноэнстатита, а при 900 °С установлена фаза акерманита. Рентгенофазовый анализ показал, что во всех образцах глины с кеком соединения мышьяка отсутствуют. Возможно, он в виде устойчивого арсената входит в состав твёрдого раствора в алюмосиликатные связующие, образующиеся при высокотемпературном нагреве материала.

Сканирующий калориметрический анализ пробы механической смеси глина+кек показал характер ее поведения при обжиге (рис. 1).

На кривой ДСК смеси глина+кек в интервале температур ~700–800 °С зафиксирован значительный эндотермический эффект, связанный с началом разложения карбонатных составляющих и последующим переходом высвободившихся оксидов кальция и магния в силикатные фазы. Это может указывать на формирование в этих температурных пределах более прочных керамических структур.

Для определения оптимальной температуры обжига образцы сукпакской глины с кеком деарсенизации подвергались термической обработке при 800–1000 °С (табл. 3).

Результаты показывают, что оптимальной температурой обжига является 900 °С, так как именно при этой температуре наблюдается высокая прочность керамических образцов, что согласуется с данными ДСК- и РФА-анализов (см. рис. 1, табл. 2). Возможно, рост прочности материалов при температуре 900 °С связан с присутствием в образцах фаз клиноэнстатита, акерманита, кварца, плагиоклаза (см. табл. 2).

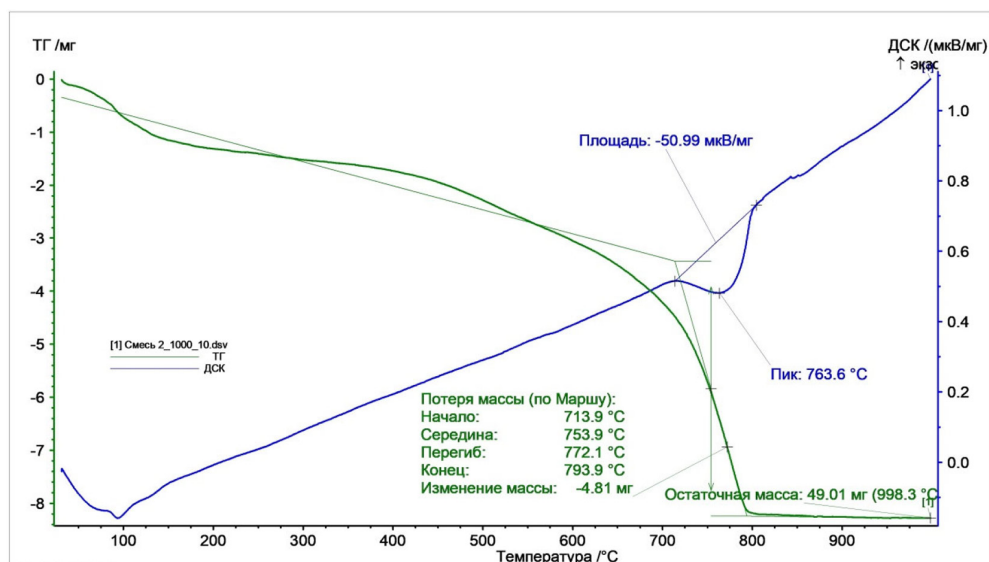


Рис. 1. Термограмма смеси сукпакской глины с кеком деарсенизации

Fig. 1. Thermogram of a mixture of Sukpak clay and dearsenization cake

Таблица 3. Влияние температуры обжига на прочность образцов глины с кеком

Table 3. Influence of firing temperature on the strength of clay cake samples

Показатель	Температура обжига, °С				
	800	850	900	950	1000
Потеря массы, %	13,7	14,6	14,8	15	15
Прочность, МПа	16,7	16,4	25,4	17,6	29,9

Заключение

Проведенные исследования подтвердили факт образования нефелина в шихте из глины и кека деарсенизации при предварительной подготовке к обжигу в условиях прессовой нагрузки ≥ 25 МПа и сохранение его в шихте при её обжиге до температур ~ 850 – 900 °С.

Анализ ДСК и опыты по определению прочности получаемых продуктов обжига показали, что наибольшими прочностными свойствами обладают образцы смесей «глина + кек», полученные при температуре обжига, равной 900 °С.

Список литературы / References

[1] Каминский Ю.Д., Полугрудов А.В., Копылов Н.И., Кара-Сал Б.К., Куликова М.П. *Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов (на примере объектов горнопромышленных агломераций Тувы и сопредельных регионов)*. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2006. 116. [Kaminskii Yu.D., Polugrudov A.V., Kopylov N.I., Kara-Sal B.K., Kulikova M.P. *Creation of technologies and equipment for highly efficient environmentally safe processing of mineral raw materials and technogenic waste (on the example of facilities of mining agglomerations of Tuva and neighbouring regions)*. Kyzyl: TuvIKOPR SO RAN, 2006, 116 (in Rus.)]

[2] Кара-Сал Б.К., Иргит М.С., Каминский Ю.Д. Керамический материал на основе отходов кобальтового концентрата. *Техника и технология*, 2005, 5, 63–66 [Kara-Sal B.K., Irgit M.S., Kaminskii Yu.D. Ceramic material based on waste cobalt concentrate, *Eng.and Technol.*, 2005, 5, 63–66 (in Rus.)].

[3] Копылов Н.И., Солотчина Э.П. Фазовые преобразования при предварительной подготовке в процессе производства керамических материалов. *Комплексное использование минерального сырья*, 2017, 4, 34–41 [Kopylov N.I., Solotchina E.P. Phase transformations during pretreatment in the production process of ceramic materials. *Complex Use of Mineral Resources*, 2017, 4, 34–41 (in Rus.)].

[4] Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Касенов Б.К. Химизм образования нефелина в шихте производства керамических материалов. *Химическая технология*, 2017, 18(9), 401–407. [Kopylov N.I., Kaminskii Yu.D., Kasenov B.K. The chemistry of nepheline formation in a charge for the production of ceramic materials. *Chem. Technol.*, 2017, 18(9), 401–407 (in Rus.)]

[5] Saha P. The System NaAlSiO_4 (Nepheline) – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_{10}$ (Albite) – H_2O . *The Amer. Mineralogist*, 1961, 46, 859–884.

[6] Бородин Л.С., Диков Ю.П. Высокотемпературный гидротермальный синтез нефелина и флогопита. *Экспериментальные исследования процессов минералообразования: сбор-*

ник статей. М., Наука, 1970, 75–94. [Borodin L. C., Dikov Yu. P. High-temperature hydrothermal synthesis of nepheline and phlogopite. *Experimental studies of mineral formation processes: collection of articles*. Moscow, Nauka, 1970, 75–94 (in Rus.).]

[7] Наседкин В. В., Марков В. К., Кононова В. А., Петров В. П., Рябинин Ю. Н. Условия образования нефелина в свете экспериментов при высоких давлениях и температурах. *Нефелиновое сырье*. М., Наука, 1978, 128–135. [Nacedkin V. B., Markov V. K., Kononova V. A., Petrov V. P., Ryabinin Yu. N. The conditions of nepheline formation in the light of the experiments at high pressure and temperature. *Nepheline Raw Material*. Moscow, Nauka, 1978, 128–135 (in Rus.)]

[8] Фике Оливье, Ле Шанадек, Жибер Дидье. *Способ обработки отходов едкого натра с получением нефелина*; Пат. РФ, N 2257627, опубл. 27.07. 2005. [Fike Oliv'e, Le Shanadek, Zhiber Did'e. *Method of processing the wastes of sodium hydroxide with the synthesis of nepheline*; Pat. RU 2257627, publ. 27.07. 2005 (in Rus.)]

[9] Конев А. В., Кузина Л. Н., Шульгина К. А., Богдановская С. Ф., Миронова Ж. В. Повышение показателей производства глинозема за счет рудоподготовки нефелина и известняка. *Цветные металлы и минералы-2015: сборник докладов VII Междунар. конгр.* Красноярск: ООО Версо, 2015, 185–187. [Konev A. V., Kuzina L. N., Shul'gina K. A., Bogdanovskaya S. F., Mironova Zh. V. Improvement of the parameters of alumina production due to nepheline and lime ore preparation. *Non-ferrous Metals of Siberia-2015: Proceedings of VII Internation. Congr.* Krasnoyarsk: ООО Verso, 2015, 185–187 (in Rus.)]

[10] Пихтовникова А. Г., Данилов Д. А., Мухин Н. П., Шепелев Н. И. Исследование влияния качества нефелиновой руды на технологию производства глинозема. *Цветные металлы Сибири-2010: сборник докладов II Междунар. конгр.* Красноярск: ООО Версо, 2010, 412–414. [Pikhtovnikova A. G., Danilov D. A., Mukhin N. P., Shepelev N. I. Investigation of the effect of the quality of nepheline ore on the technology of alumina production. *Non-ferrous Metals of Siberia-2010: Proceedings of II Internation. Congr.* Krasnoyarsk: ООО Verso, 2010, 412–414 (in Rus.)]

[11] Шепелев И. И., Дашкевич Р. Я., Головных Н. В., Пихтовников А. Г., Горбачев С. Н., Мухин Н. П. Вовлечение в переработку некондиционного нефелинового сырья с применением глиноземсодержащих добавок. *Цветные металлы Сибири-2011: сборник докладов III Междунар. конгр.* Красноярск: ООО Версо, 2011, 88–91. [Shepelev N. I., Dashkevich R. Ya., Golovykh N. V., Pikhtovnikova A. G., Gorbachev S. N., Mukhin N. P. Involving non-conventional nepheline raw materials into processing using alumina-containing additives. *Non-ferrous Metals of Siberia-2011: Proceedings of III Internation. Congr.* Krasnoyarsk: ООО Verso, 2011, 88–91 (in Rus.)]

[12] Foris C. M., Zumsteg F. C., Shannon R. D. Cristal data for $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$. *J. Appl. Crist.*, 1979, 12, 405–406.