

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 8, №6 (2016) <http://naukovedenie.ru/vol8-6.php>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/22TVN616.pdf>

Статья опубликована 14.11.2016

Ссылка для цитирования этой статьи:

Пожидаев Д.А., Гуляев В.Т., Максимов Л.И. Исследование влияния добавок на свойства цеолита при обжиге // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 8, №6 (2016) <http://naukovedenie.ru/PDF/22TVN616.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

УДК 666.295.4

Пожидаев Дмитрий Александрович¹

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Россия, Владивосток²

Аспирант

E-mail: pda15@yandex.ru

Гуляев Владимир Трофимович

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Россия, Владивосток

Профессор кафедры «Строительства и управления недвижимостью»

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: gvt51@mail.ru

Максимов Лев Игоревич

ФГБОУ ВПО «Тюменский индустриальный университет», Россия, Тюмень³

Магистрант

E-mail: maksimovlev93@gmail.com

Исследование влияния добавок на свойства цеолита при обжиге

Аннотация. Данная работа посвящена изучению влияния ряда добавок на свойства цеолита при обжиге в муфельной печи. В качестве объекта сравнения аналогичные исследования проводились на составах с добавлением обыкновенной легкоплавкой глины. При проведении исследований в лаборатории удалось добиться плавления цеолита при обжиге в муфельной печи с максимальной температурой обжига 1000°C. При достижении максимальной температуры внутри печи цеолит с добавками претерпел структурные превращения, изменилась его кристаллическая решетка. Цеолит расплавился, перешел в жидкое состояние, что подтверждается значительной пористостью остывших образцов. Когда температура в печи понизилась, цеолит затвердел в виде стекла (стеклокристаллической глазури). Можно говорить об изменении кристаллической решетки цеолита, так как после обжига цеолит утратил свойства, присущие ему ранее. Таким образом цеолит перестал впитывать воду, а полученное стекло при повторном нагревании так же плавится, как и изначальная шихта. При проведении исследований в состав шихты, помимо цеолита, вводились добавки, например, гидроксид натрия, тетраборнокислый натрий и пластификатор для бетонов на основе пластификатора СЗ. Изначально образцы затвердевали в виде капель,

¹ 692941, Россия, Приморский край, г. Находка, пос. Врангель, ул. Школьная, д. 27

² 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

³ 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38

что говорит о высокой вязкости расплава в жидкой фазе, но в последствии удалось понизить вязкость расплава и добиться хорошего розлива глазури.

Ключевые слова: добавки; цеолит; глазурь; плавление цеолита; кристаллическая решетка; вязкость глазури; свойства

В настоящее время цеолит является малоизученным сырьевым материалом, который в основном используется при производстве бытовой химии и в медицине. Все чаще встречается информация об альтернативном использовании цеолита, например, для получения бетона или пеностекла. Однако, так как цеолит является силикатным минералом, возможно его применение в качестве основы для стекол и стекловидных глазурей. В своем естественном состоянии температурная обработка цеолита не позволяет достичь необходимого результата, что говорит о необходимости введения добавок в его состав. [1]

В качестве добавок были использованы следующие вещества: тетраборнокислый натрий, гидроокись натрия и пластифицирующая добавка для бетонов на основе пластификатора СЗ. Данные химические соединения обладают необходимыми свойствами для стеклообразования и понижения температуры плавления силикатных масс. Так оксид бора является стеклообразующим оксидом, оксид натрия – модификатором кристаллической решетки силикатных стекол, который понижает температуру плавления. Указанный пластификатор, согласно ранее проведенным исследованиям при совместном использовании с выше перечисленными добавками, выступает в качестве катализатора и в значительной мере усиливает интенсивность их влияния. [2]

Цеолит в своем составе имеет большое количество оксида кремния и примеси оксида алюминия, которые являются основными стеклообразующими оксидами. Для сопоставления результатов и подтверждения гипотезы о применении цеолита как сырья для получения стекол и стекловидных глазурей подобные исследования проводились с применением обыкновенной легкоплавкой рыжей глины.

Данная работа посвящена исследованию влияния добавок на поведение цеолита при обжиге, а также изучает возможность применения подобных составов при получении стекол и стекловидных глазурей, потому что цеолит является распространенным полезным ископаемым. Исследование его свойств при высоких температурах позволит расширить сферу его применения, а возможно, и получить новые материалы.

Экспериментальные исследования проводились на базе лаборатории кафедры строительства и управления недвижимостью инженерной школы ДВФУ в городе Владивостоке. Цеолит – минерал природного происхождения, добыт на Чугуевском месторождении и представлен в виде камня фракцией 10-70 мм рваной формы. Для сравнения с цеолитом, в экспериментах, была взята глина Владимиро-Александровского месторождения, которую применяют на местном заводе в качестве сырья, для получения рядового керамического кирпича. Перед использованием, цеолит и глину, отдельно измельчали в щековой дробилке до фракции 1-8 мм и размалывали в шаровой мельнице до фракции 0,08 мм с остатком на сите <10%. Химический состав цеолита представлен в таблице 1 на основании химического анализа, проведенного ОАО «Приморгеология». Протокол количественного химического анализа №685 от 28 июня 2016 г.

Таблица 1

Химический состав цеолита

Цеолит, Чугуевское м-е					
№	Элемент	Содержание, %	№	Элемент	Содержание, %
1	SiO ₂	68,22	7	CaO	2,52
2	Al ₂ O ₃	13,89	8	MgO	0,5
3	TiO ₂	0,1	9	K ₂ O	3,43
4	Fe ₂ O ₃	1,72	10	Na ₂ O	0,58
5	FeO	0,077	11	P ₂ O ₅	0,015
6	MnO	0,042	12	Прочие примеси	8,72

Химический состав глины представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав глины

Глина, Владимиро-Александровское м-е					
№	Элемент	Содержание, %	№	Элемент	Содержание, %
1	SiO ₂	58,7-55,2	7	P ₂ O ₅	0,025-0,1
2	Al ₂ O ₃	16,11-19,73	8	CaO	0,31-2,19
3	Fe ₂ O ₃	5,28-7,52	9	MgO	0,94-1,56
4	TiO ₂	0,7-0,85	10	Na ₂ O	1,1-2,0
5	FeO	0,2-1,16	11	K ₂ O	2,09-2,92
6	MnO	0,01-0,67	12	Прочие примеси	5,03-7,04

В качестве добавок применялись натрий гидроксид, натрий тетраборнокислый и пластифицирующая добавка на основе пластификатора СЗ для бетонов. Для смешивания и нанесения составов применялись полипропиленовые емкости и полипропиленовый шпатель. Отвешивались составы на электронных весах с ценой деления 0.01 грамма. Обжигались образцы в программируемой муфельной печи с фронтальной загрузкой, объемом 12 литров и тремя сторонами нагрева. Контролировать температурный режим обжига позволял терморегулятор, на котором температурный режим выставлялся с точностью до минут и градусов Цельсия.

В данной работе исследовалась зависимость температуры плавления образца от его состава с целью получения облицовочного покрытия на поверхности керамического кирпича. Изучалось влияние пластифицирующей добавки на температуру изменения агрегатного состояния образца с твердого на жидкое и изменение кристаллической решетки, что способствовало бы затвердеванию его при охлаждении в виде глазури. Пластификатор вводился в состав совместно с гидроксидом натрия и тетраборнокислым натрием. В рамках данного исследования было приготовлено и обожжено 42 состава. Все компоненты составов взвешивались на электронных весах в полипропиленовых емкостях, в которых и смешивались. Порядок смешивания компонентов был следующим – сначала смешивались пластификатор, гидроксид натрия и тетраборнокислый натрий с водой, после чего в полученную суспензию добавлялся цеолит и/или глина. После окончательного смешивания полученные составы наносились на поверхность керамического кирпича (для исследования смачиваемости поверхности и вязкости глазури) или помещались в керамические тигли. После приготовления образцов их отправляли в печь, где они обжигались при температурном режиме, изображенном на рисунке 1.

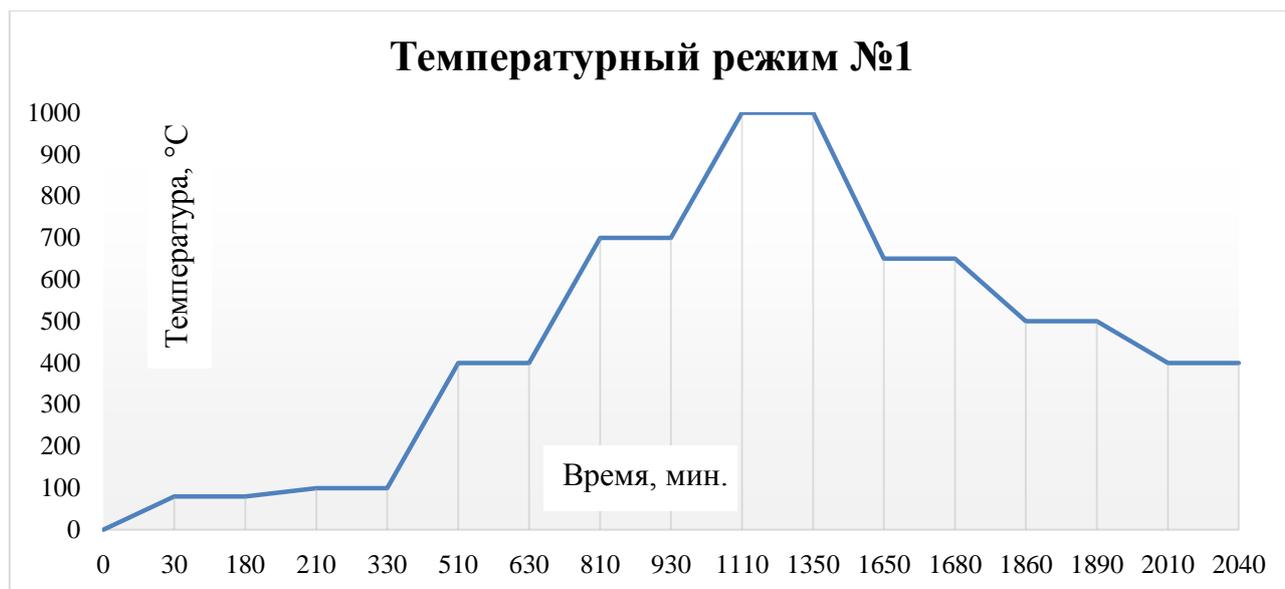


Рисунок 1. Температурный режим №1 (рисунок авторов)

Температурный режим обжига для всех образцов был идентичен и требовал большого количества времени, так как быстрый нагрев и охлаждение глины способны повредить образец. При достижении отметки в 400°C печь выключалась и постепенно остывала. Образцы вынимались, когда температура внутри печи опускалась ниже 50°C. [3]

42 состава были разделены на серии экспериментов, в которых исследовалось влияние различных концентраций добавок. Всего было проведено 4 серии экспериментов где первая серия экспериментов включала 6 составов на основе цеолита, вторая – 16 составов на основе глины и цеолита, третья серия состояла из 8 составов на основе цеолита и глина, а четвертая из 12 составов на основе цеолита.

Целью первой серии экспериментов было исследование зависимости интенсивности плавления цеолита от содержания добавки пластификатора, так как проведенные ранее эксперименты с белой глиной показали эффективность этой добавки. Тогда белая глина расплавилась при нагреве и застыла в виде стекла при охлаждении. [2] Составы первой серии экспериментов были помещены в керамические тигли. Таким образом было приготовлено 6 составов, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3

Составы первой серии экспериментов

№	Наименование компонента и его концентрация, %				
	Цеолит	Гидроокись натрия	Натрий тетраборнокислый	Пластификатор	Вода
1	2	3	4	5	6
1.1	57	10	5	3	25
1.2	57	5	10	3	25
1.3	57	10	5	3	25
1.4	57	5	10	3	25
1.5	55	5	10	5	25
1.6	55	10	5	5	25

Вторая серия экспериментов включала в себя 16 составов. Для сравнения с цеолитом, приготовленные составы включали в себя глину, а также добавку, только уже с пониженной концентрацией. Стоит отметить что, учитывая результат первой серии экспериментов, теперь

составы наносились на керамические кирпичи, а не помещались в тигли. Содержание составов представлено в таблице 4.

Таблица 4

Составы второй серии экспериментов

№	Наименование компонента и его концентрация, %					
	Глина	Цеолит	Гидроокись натрия	Натрий тетраборнокислый	Пластификатор	Вода
1	2	3	4	5	6	7
2.1	57	-	10	5	3	25
2.2	57	-	5	10	3	25
2.3	58.5	-	5	10	1.5	25
2.4	58.5	-	10	5	1.5	25
2.5	29.5	29	10	5	1.5	25
2.6	29.5	29	5	10	1.5	25
2.7	29	28	10	5	3	25
2.8	29	28	5	10	3	25
2.9	41	16	10	5	3	25
2.10	41	16	5	10	3	25
2.11	41.5	17	10	5	1.5	25
2.12	41.5	17	5	10	1.5	25
2.13	16	41	10	5	3	25
2.14	16	41	5	10	3	25
2.15	17.5	41	10	5	1.5	25
2.16	17.5	41	5	10	1.5	25

Составы третьей серии экспериментов разрабатывались на основании результатов второй серии экспериментов. Целью третьей серии было снижение поверхностного натяжения состава в жидком состоянии, и повышение его подвижности. Исследовалось влияние добавок гидроокиси калия, гидроокиси натрия, оксида хрома и оксида марганца на состав в жидком состоянии. [4] Всего в третьей серии экспериментов было испытано 8 составов, которые представлены в таблице 5.

Таблица 5

Состав третьей серии экспериментов

№	Наименование компонента и его концентрация, %								
	Глина	Цеолит	Гидроокись натрия	Натрий тетраборнокислый	Пластификатор	Оксид хрома (II)	Оксид марганца	Гидроокись калия	Вода
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.1	-	54	10	5	3	-	-	3	25
3.2	14	40	13	5	3	-	-	-	25
3.3	14	40	10	5	3	-	-	3	25
3.4	-	55	10	5	3	-	2	-	25
3.5	-	55	10	5	3	2	-	-	25
3.6	-	52	10	5	3	-	2	3	25
3.7	-	52	10	5	3	2	-	3	25
3.8	-	54	10	5	3	1.5	1.5	-	25

Так как по результатам третьей серии экспериментов добавка гидроокиси калия и гидроокиси натрия показали необходимый результат, то эти данные были использованы при подготовке четвертой серии экспериментов. В четвертой серии экспериментов исследовалась

зависимость изменения вязкости образца в жидком состоянии от содержания гидроокиси натрия, пластификатора и бора в его составе. Все образцы четвертой серии экспериментов, после нанесения на кирпич высушивались в печи при температуре 80°C в течение пяти часов, а после обрабатывались жидким раствором 15% гидроокиси натрия в воде (по 2 мг на состав). [5] В четвертую серию экспериментов входило 12 образцов, составы которых представлены, в таблице 6.

Таблица 6

Состав четвертой серии экспериментов

№	Наименование компонента и его концентрация, %					
	Гидроокись калия	Цеолит	Гидроокись натрия	Натрий тетраборнокислый	Пластификатор	Вода
1	2	3	4	5	6	7
4.1	5	52	10	5	3	25
4.2	-	52	15	5	3	25
4.3	10	52	10	5	1.5	25
4.4	-	52	20	5	1.5	25
4.5	5	52	10	10	1.5	25
4.6	10	52	15	10	1.5	25
4.7	-	47	10	10	3	25
4.8	-	47	20	10	3	25
4.9	-	55	10	5	3	25
4.10	-	50	5	5	3	25
4.11	-	50	10	10	1.5	25
4.12	-	47	5	10	1.5	23

В результате обжига первой серии экспериментов все образцы расплавились, то есть перешли в жидкое состояние при 1000°C, а после остывания затвердели в виде стекла. Об этом говорит то, что в стекловидном образце можно наблюдать пузырьки газа, а сама форма образца напоминает затвердевшую жидкость – произошло плавление цеолита (изменение агрегатного состояния из твердого в жидкое), также изменилась структура образца, что повлекло выделение газа. [6] Стоит обратить внимание на то, что образцы с содержанием пластифицирующей добавки в 3% от массы всего состава получились полупрозрачные с разводами зеленого цвета. Составы с содержанием пластификатора в 5% от массы стали темными и не просвечивались.



Рисунок 2. Результаты первой серии экспериментов (фото авторов)

Результаты обжига второй серии экспериментов показали, что плавления глины не происходит, и она не меняет своей структуры в отличие от цеолита. Составы, в которых глины было больше цеолита или равным ему, не имеют никаких внешних признаков плавления, имеют зернистую структуру и шероховатую поверхность. Составы, в которых цеолита больше, чем глины, расплавились, но не растеклись, а застыли в форме капель. Капли наполнены пузырьками газа, что свидетельствует об изменении структуры образца. Так как состав не растекся, а застыл на поверхности кирпича в виде капель с пузырьками газа внутри – значит цеолит в жидком состоянии при 1000°C очень вязкий и обладает большой силой поверхностного натяжения, это препятствует смачиванию поверхности. [7] Но капли достаточно прочно закрепились на поверхности кирпича, это говорит о том, что адгезия поверхности кирпича и цеолита в жидком состоянии достаточно хорошая, но площадь сцепления слишком мала из-за большого угла смачивания. Понизить вязкость расплава в жидком состоянии можно повышением концентрации гидроксида натрия или калия в составе. Понизить силу поверхностного натяжения расплава возможно введением поверхностно активных веществ, которыми, для силикатов, являются оксиды тяжелых металлов. [8]



Рисунок 3. Результаты обжига второй серии экспериментов (фото авторов)

Данные, полученные в результате обжига второй серии экспериментов были учтены при изготовлении третьей серии образцов. Результаты третьей серии образцов представлены на рисунке 4.

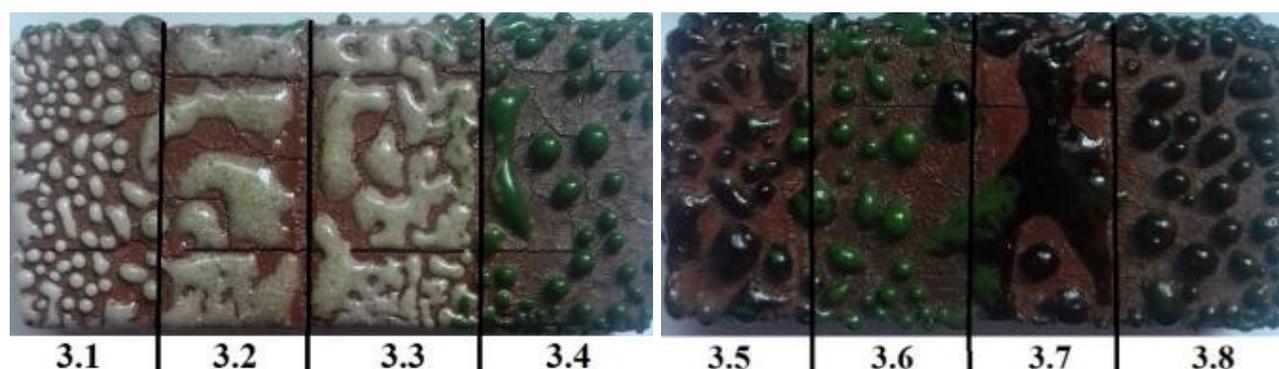


Рисунок 4. Результаты третьей серии экспериментов (фото авторов)

На рисунке видно, что цеолит расплавился в стекло, но застыл в виде капель, кроме составов 3.2; 3.3; 3.7. В этих составах повышенное содержание гидроксида калия и натрия и они образовали несколько больших структур с наименьшим углом смачивания. В составах 3.5 и 3.8 присутствует оксид хрома и марганца, без повышенной концентрации калия или натрия, они имеют большой угол смачивания и характерный цвет. Это говорит о том, что данной концентрации оксида хрома и марганца недостаточно для снижения силы поверхностного

натяжения, но достаточно для окрашивания глазури. Таким образом, для понижения вязкости расплава необходимо повышение концентрации гидроокиси натрия или калия в составе.

Анализируя результаты, полученные в ходе проведения третьей серии экспериментов, были разработаны составы четвертой серии экспериментов, результаты обжига которой изображены на рисунке 5.

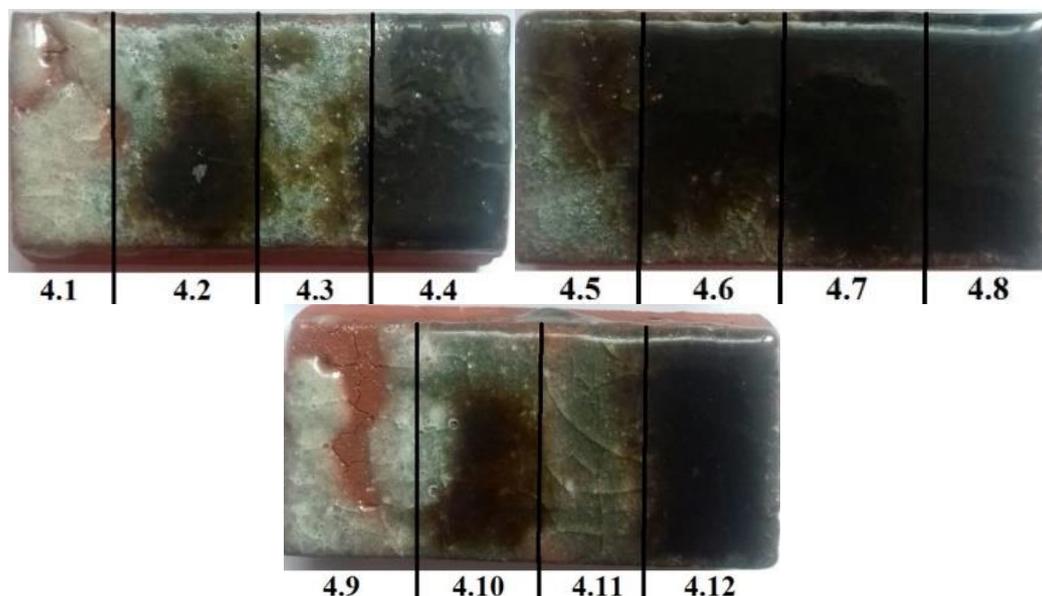


Рисунок 5. Результаты обжига четвертой серии экспериментов (фото авторов)

На составах 4.5; 4.6; 4.7; 4.8 наблюдается потемнение, но концентрация пластификатора остается 3%, значит изменение цвета вызвано не только концентрацией добавки, но и концентрацией гидроокиси натрия. В частности, состав №9 имеет концентрацию пластификатора 5%, но из-за меньшей концентрации гидроокиси натрия глазурь прозрачна и имеет зеленый цвет. [9]

Видно, что полученное покрытие скрывает дефекты кирпича (трещины и поры), образуя равномерный стекловидный слой на поверхности кирпича. На образовавшейся глазури видны трещины, вызванные разницей коэффициентов термического расширения кирпича и глазури (цек).

Для исследования покрытия свойств 4.8, был приготовлен аналогичный состав в тигле, после обжига состав был изъят из тигля и подвергся измельчению в шаровой мельнице. Полученный образец просеивался через сито 0.16 мм с остатком на сите не более 10%, после чего подвергался отмучиванию в воде. Пылеватые частички откачивались вместе с водой, а сама глазурь выпадала в осадок на дно емкости. После, отмученную мелкофракционную глазурь нанесли на образец из высушенной глины и подвергли повторному обжигу при температурном режиме, указанном на рисунке 1. В результате обжига, глазурь из мелкофракционного порошка спеклась в тонкий слой стекловидной глазури на поверхности керамического изделия. Это свидетельствует, о том, что цеолит после превращения не впитывает воду, а стекло, полученное на его основе хорошо, спекается с керамикой.

Заключение

В результате проведения экспериментов удалось добиться полного плавления цеолита, чего не удавалось добиться ранее. Тогда плавление происходило лишь на поверхности состава. [10] Это произошло благодаря добавлению пластификатора в состав глазури.

При плавлении цеолита происходит изменение его кристаллической решетки. Если ранее цеолит активно адсорбировал воду, то после обжига он выпадает в твердый, нерастворимый осадок. Если полученную глазурь повторно обжечь, что она будет вести себя абсолютно так же, как и изначальная шихта, то есть расплавится при той же температуре, будет обладать такой же вязкостью, и будет хорошо спекаться с керамикой. Первые образцы стеклокристаллической глазури в жидкой фазе обладали большой вязкостью и плохо смачивали поверхность керамического изделия. При повышении концентрации гидроокиси натрия в составе глазури удалось добиться хорошего розлива глазури по поверхности керамического черепка. Добавление оксида хрома (II) и оксида марганца в размере 2 от массы состава не влияет на розлив глазури по поверхности керамического изделия.

Высокая концентрация гидроокиси натрия в составе глазури приводит к её потемнению и приводит к возникновению трещин на образовавшемся при охлаждении стекле.

По результатам проделанной работы можно говорить о том, что из цеолита возможно получить стекловидную глазурь для керамики или стекло.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ашмарин Г.Д., Ливада А.Н. Расширение сырьевой базы – важный фактор развития керамических стеновых материалов. Строительные ватериалы, 2008 г., №4, 22-23.
2. Пожидаев Д.А., Гуляев В.Т. Получение глазури на основе тугоплавких глин со снижением температуры обжига // Интернет-журнал «Науковедение» Том 8, №4 (2016). <http://naukovedenie.ru/PDF/39TVN416.pdf>.
3. Pogrebenkov V.M., Mel'nik E.D., Vereshchagin V.I. (1997) Use of Siberian mineral raw materials in the manufacture of self-glazing ceramic tile. *Glass Ceram* 54: 373-375.
4. Bou E., Moreno A., Escardino A., Gozalbo A. (2007) Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5\text{)-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$. *J Eur Ceram Soc* 27: 1791-1796.
5. Diop M.B., Grutzeck M.W. (2008) Sodium silicate activated clay brick. *Bull Eng Geol Environ* 67: 499-505.
6. Ghafarinazari A., Amiri E., Karbassi M., Soroor M. (2014) Natural Zeolite: A Coast-Effective Anatase Stabilizer in Glass-Ceramic Glaze. *J Powder*. <http://dx.doi.org/10.4172/2168-9806.1000125>.
7. Gencil O., Sutcu M., Erdogmus E., Koc V., Cay V.V., et al. (2013) Properties of bricks with waste ferrochromium slag and zeolite. *J Cleaner Prod* 59: 111-119.
8. Блюмен Л.М. Глазури / Л.М. Блюмен. – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1954. – 169 с.
9. Demirkiran A.Ş., Artir R., Avci E. (2008) Effect of natural zeolite addition on sintering kinetics of porcelain bodies. *J Mater Proc Tech* 203: 465-470.
10. Пожидаев Д.А., Гуляев В.Т., Никифоров П.А. Исследование поверхностного слоя из цеолитсодержащих составов на керамических изделиях. Инновации и инвестиции, 2015 г., №11, 223-225.

Pozhidaev Dmitry Alexandrovich

Far Eastern federal university, Russia, Vladivostok
E-mail: pda15@yandex.ru

Gulyaev Vladimir Trofimovich

Far Eastern federal university, Russia, Vladivostok
E-mail: gvt51@mail.ru

Maksimov Lev Igorevich

Industrial university of Tyumen, Russia, Tyumen
E-mail: maksimovlev93@gmail.com

Investigation of additives' impact on the properties of zeolite over the baking

Abstract. This work is concentrated on the impact of some additives on the properties of zeolite over the baking in a muffle furnace. As the object of comparison, similar studies were carried out using the compositions with ordinary fusible clay as an additive. During the investigation in the laboratory melting of zeolite has been achieved over the baking in a muffle furnace with a maximum baking temperature in 1000°C. After reaching the maximum temperature inside the furnace zeolite with additives underwent some structural transformations. Its crystal latitude has changed. Zeolite melted, turned into a liquid state, and that was verified by a significant porosity of the cooled sample. When the furnace temperature decreased, zeolite is hardening in a form of glass (glassceramic glaze).

Here we can talk about changing of the zeolite crystal latitude, because zeolite has lost its intrinsic properties after baking. Thus, zeolite stopped to absorb water. A resulting glass was just melting like the original furnace feed over reheating. During the researching, some additives, as, for example, sodium hydroxide, sodium tetraborate and a plasticizing agent based on C3-plasticizer were introduced into zeolite. Original samples had hardened in the form of droplets, indicating the high level of melt viscosity in the liquid phase, but subsequently we achieved a lower level of melt viscosity and a good glaze filling.

Keywords: additives; zeolite; vitrifiable glaze; melting of zeolite; crystal latitude; viscosity of vitrifiable glaze; properties