

Andrzej JAROSIŃSKI*, Wojciech NATANEK*

WPLYW TEMPERATURY I CZASU SPIEKANIA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE PRODUKTÓW OTRZYMANÝCH Z ODPADOWEGO FLUORKU WAPNIA

Określono wpływ temperatury i czasu spiekania na własności mechaniczne produktów spiekania otrzymanych z odpadowego fluorku wapnia. Otrzymane produkty – syntetyczny fluoryt – ma porównywalne wytrzymałości mechaniczne z fluorytem naturalnym i może być zastosowany w przemyśle metalurgicznym. Maksymalna temperatura spiekania wynosi 700 °C. W wyższych temperaturach zaobserwowano zmianę składu fazowego badanych materiałów jak i też zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej otrzymanych produktów spiekania.

WSTĘP

Produkcja fosforanu trójwapniowego metodą termicznego odfluorowania mieszaniny apatytu, sody i kwasu fosforowego cechuje się zarówno wysoką energochłonnością jak też uciążliwością dla środowiska naturalnego. Uciążliwość ta jest spowodowana emisją fluoru bądź powstawaniem szlamu fluorku wapnia. Fosforan paszowy powyższą metodą wytwarzano w Krakowskich Zakładach Przemysłu Nieorganicznego „Bonarka”, w których zostało nagromadzone około 200 tys. Mg odpadowego fluorku wapnia. W ostatnich pięciu latach częściowo zagospodarowuje się powyższy szlam w przemyśle cementowym. Podjęto także próby jego wykorzystania do produkcji materiałów budowlanych (Gollinger i in. 1994, Skrzypek i in. 1991).

Odpadowy fluorek wapnia po obróbce termicznej, mającej zasadniczo na celu usunięcie wilgoci, znalazł zastosowanie w hutach „Bobrek” i „Łabędy” jako substytut fluorytu naturalnego, spełniającego rolę topnika w procesach metalurgicznych. Jednakże dalsze jego wykorzystanie w tej gałęzi przemysłu jest związane z przeprowadzeniem dodatkowych operacji brykietowania lub granulowania, ponieważ do przeróbki hutniczej nadaje się tylko materiał zbrylony o odpowiedniej wytrzymałości. Prace doświadczalne (Jarosiński i in. 1991, 1996, Kowalski i in. 1995) wskazują na możliwość otrzymania fluorytu syntetycznego ze szlamu fluorku wapnia na drodze jego obróbki termicznej. Ze wstępnych prób wynika, że wytrzymałość mechaniczna

* Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24.

brykietów zależy w istotny sposób od temperatury procesu. Celowe zatem staje się podjęcie badań nad określeniem wpływu warunków spiekania na wytrzymałość mechaniczną na ściskanie produktów – fluorytu syntetycznego – otrzymanych ze szlamu fluorku wapnia.

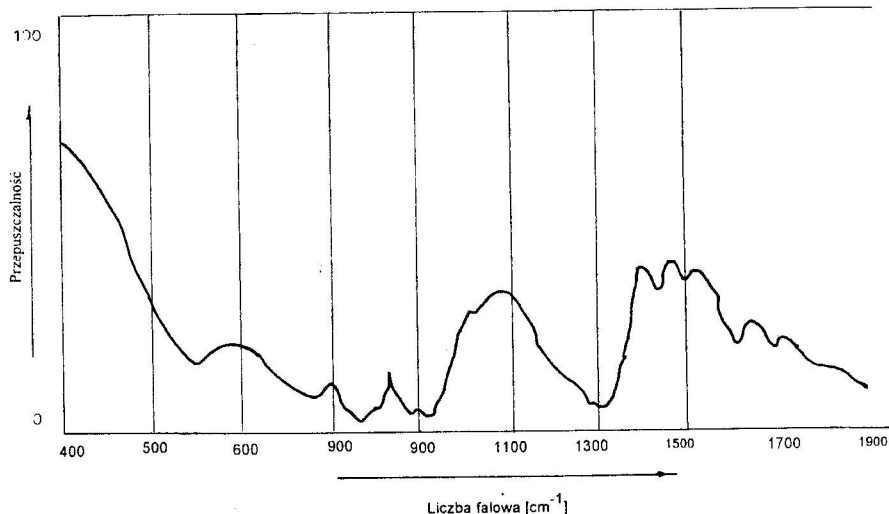
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Charakterystyka materiału

Szlam fluorku wapnia pobierano z Krakowskich Zakładów Przemysłu Nieorganicznego „Bonarka”. Skład chemiczny szlamu stosowanego w badaniach był następujący (% wag.): wilgotność ~40%, pozostałe składniki w odniesieniu do suchej masy – CaF_2 – 75–85%, CaCO_3 – 10–15%, fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 – 3–7%, zawartość sodu w przeliczeniu na Na_2O – 2–4%.

Szlamy suszono w warunkach powietrzno-suchych, a uziarnienie materiału było następujące: frakcja powyżej 10 mm około 50%, natomiast frakcji poniżej 0,06 mm było około 20%.

Analiza rentgenograficzna wykazała obecność w badanych materiałach fluorku wapnia jako fazy podstawowej o odległościach międzypłaszczyznowych d – 0,314; 0,198; 0,164 nm. Podrzednie występuje również węglan wapnia.



Rys. 1. Widmo podczerwone odpadowego fluorku wapnia
Fig. 1. IR spectrum of calcium fluoride waste

Wykonano także badania spektrofotometryczne w podczerwieni, które pozwoliły na zidentyfikowanie takich faz, jak: fosforan wapnia, węglan wapnia i siarczan wap-

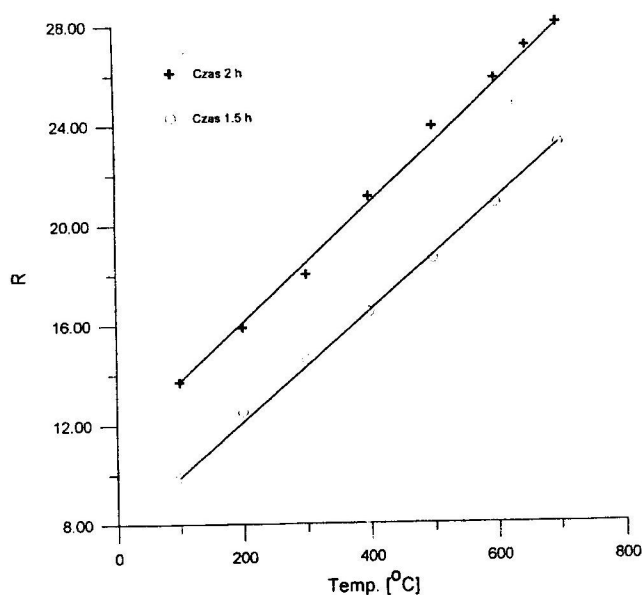
nia. Przykład otrzymanych widm zilustrowano na rysunku 1. Pasma absorpcji 570 i 1090 cm^{-1} świadczą o obecności fosforanu wapnia, natomiast pasma 880, 1050 i 1400 cm^{-1} są charakterystyczne dla węglanu wapnia. Drgania w podczerwieni z maksimum pochłaniania 600 i 1100 cm^{-1} wskazują na obecność siarczanu wapnia.

Metodyka badań

We wstępnych próbach (Jarosiński i in. 1991) określono na drodze eksperymentalnej minimalną ilość wody niezbędną do formowania materiału w postaci walców. Wynosiła ona 15% w stosunku do suchej masy odpadowego fluorku wapnia. Przygotowaną masę formowano w postaci walców o średnicy 2 cm i wysokości 2 cm, stosując nacisk formowania 0,2 MPa. Nacisk ten zezwalał na otrzymanie walców, które nie rozwarstwiały się, ani nie były zbyt kruche. Następnie walce suszono w suszarce w temperaturze 100 °C, a potem spiekano je w piecu sylitowym w temperaturze od 200 do 900 °C przez okres 1,5 i 2 godzin. Po ostudzeniu próbek do temperatury otoczenia określano ich wytrzymałość mechaniczną na ściskanie. Średnią wytrzymałość na ściskanie obliczano z co najmniej 5 pomiarów.

WYNIKI POMIARÓW I ICH OMÓWIENIE

Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresie (rys. 2) oraz w tabeli 1. Z przedstawionych danych wynika, że zarówno ze wzrostem temperatury, jak i czasu spieka-

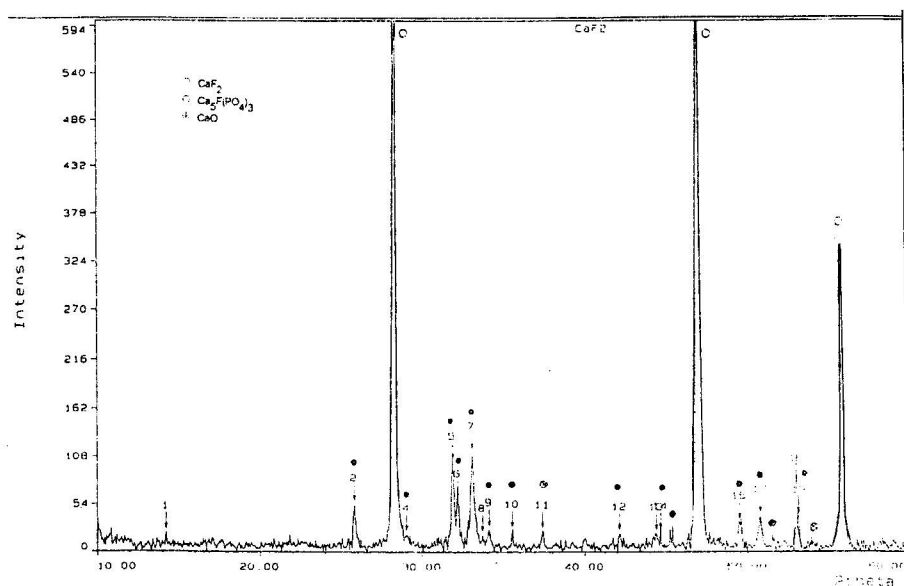


Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie otrzymanych produktów od temperatury spiekania

Fig. 2. Dependence of the compressive strength of the products obtained on the sintering temperature

nia odpadowego materiału wytrzymałość na ściskanie rośnie do temperatury 700 °C. Produkty spiekania otrzymane w temperaturach 800 i 900 °C charakteryzują się niższą wytrzymałością, porównywalną z wytrzymałością uzyskaną dla produktów wygrzewanych w temperaturze 100 °C (tab. 1).

W produktach uzyskanych w temperaturze 800 i 900 °C zaobserwowano na całej powierzchni próbek pęknięcia i rysy. Im wyższy był udział węglanu wapnia w materiale wyjściowym, tym stopień deformacji próbek był większy, a wytrzymałość na ściskania niższa. Analiza fazowa powyższych produktów potwierdziła w próbce otrzymanej w 900 °C całkowity zanik fazy CaCO_3 i pojawienie się fazy CaO . Równocześnie powstała faza apatytowa $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (rys. 3). Potwierdzeniem powyższych spostrzeżeń jest wyższy stopień dyspersji wartości wytrzymałości dla próbek spiekanych w temperaturze 800 i 900 °C.



Rys. 3. Dyfraktogram produktu spiekania (900 °C, 2 h)
X-ray diffraction diagram for the sintering product (900 °C, 2 h)

Zależność wytrzymałości na ściskanie produktów spiekania próbek z fluorku wapnia od temperatury spiekania w zakresie 100–700 °C skorelowano zależnością liniową:

$$R_{C2} = 0,0245 t + 11,124$$

$$R_{C1,5} = 0,02161 t + 7,943$$

gdzie:

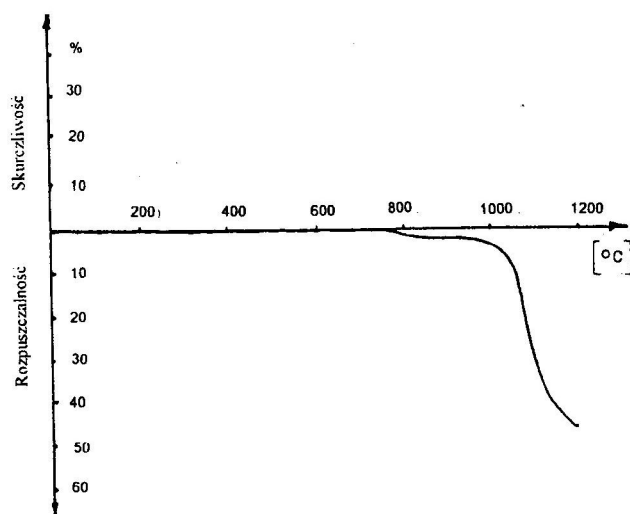
R_{C2} i $R_{C1,5}$ – wytrzymałość dla próbek wygrzewanych przez okres 2 i 1,5 h.

Prosta regresji wykazuje dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi. Świadczą o tym współczynniki korelacji liniowej, które przyjmują wartość bliską jedności $r_1 = 0,997$, $r_2 = 0,998$.

Tabela 1. Wytrzymałość mechaniczna produktów spiekania odpadowego fluorku wapnia
(czas spiekania 2 h)

Strength of sintering products obtained from calcium fluoride waste (time of sintering 2 h)

Lp.	Temperatura spiekania, °C	Średnia wytrzymałość na ściskanie, MPa	Współczynnik zmienności, %
1	100	13,7	1,19
2	200	15,9	5,73
3	300	18,0	6,0
4	400	21,1	4,67
5	500	23,9	3,98
6	600	25,8	4,19
7	650	27,1	6,38
8	700	28,0	6,10
9	800	14,3	13,58
10	900	13,1	16,08



Rys. 4. Skurczliwość odpadowego fluorku wapnia w zakresie temperatur 20–1200 °C
Shrinkage of calcium fluoride waste in the temperature range of 20–1200 °C

W kolejnej serii pomiarów wykonano badania mające określić zachowania się odpadowego fluorku wapnia w podwyższonej temperaturze. Przeprowadzono je za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego, firmy Leitz, a polegały na obserwacji

i rejestracji fotograficznej zmian wymiarów i kształtu próbek wywołanych zmianami fizykochemicznymi zachodzącymi w procesie wypalania. Z różnic planimetrycznych powierzchni próbek wyliczono skurczliwość. Zależność skurczliwości od temperatury przedstawiono na rys. 4.

Z obserwacji mikroskopowych w warunkach termicznej obróbki odpadowego fluorku wapnia wynika, że w zakresie temperatur 750–1000 °C skurczliwość wynosi około 3%. W temperaturze około 850 °C obserwuje się spiekanie próbek w wyniku zachodzących przemian fizykochemicznych pomiędzy poszczególnymi cząstkami substancji wchodzących w skład próbek. Powyżej temperatury 1000 °C zaczyna się mięknięcie próbek.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przemianom chemicznym i fazowym, jakie kolejno zachodzą w czasie ogrzewania odpadowego fluorku wapnia, towarzyszą zmiany własności fizycznych materiału. Walce wygrzewane do temperatury 700 °C wykazują wzrost wytrzymałości na ściskanie. Wygrzewanie walców w temperaturach powyżej 800 °C przyczynia się do obniżenia wytrzymałości próbek i jest wynikiem reakcji dysocjacji termicznej węglanu wapnia oraz reakcji między fazami stałymi, co prowadzi do wstępnego spieczenia materiału.

W zakresie temperatur 750–1000 °C skurczliwość wynosi około 3%. W miarę dalszego podwyższania temperatury następuje mięknięcie próbek.

Wraz ze wzrostem czasu wygrzewania następuje wzrost wytrzymałości walców. Optymalne wydaje się być brykietowanie w temperaturze >500 °C przez 2 godziny. W przypadku wygrzewania walców przez 1,5 godziny wytrzymałość taką uzyskuje się w temperaturze 700 °C. Wartości wytrzymałościowe na ściskanie brykietów otrzymanych z odpadowego fluorku wapnia odpowiadają wytrzymałości fluorytu naturalnego.

Wyniki te wskazują, że syntetyczny fluoryt otrzymany z odpadowego fluorku wapnia metodą spiekania, może być wykorzystany w przemyśle metalurgicznym. Wymaga to jednak wstępnego wysuszenia szlamów fluorku wapnia w warunkach powietrzno-suchych a następnie jego brykietowania. Brykiety należy poddać obróbce termicznej.

Warunki spiekania w zasadniczy sposób rzutują na wytrzymałość produktów spiekania. Istotną rolę odgrywają czas i temperatura spiekania brykietów.

LITERATURA

- GOLLINGER H., KOWALSKI Z., WZOREK Z. (1994), *Wykorzystanie fluorku wapniowego do produkcji materiałów budowlanych*, Arch. Ochr. Środ., 3–4, 423.
- JAROSIŃSKI A., NATANEK W., KOWALSKA B. (1991), *Badania fizykochemiczne odpadowego fluorku wapnia*, Prace własne, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej PK Kraków, (praca niepublikowana).

- JAROSIŃSKI A., NATANEK W. (1996), *Ocena właściwości fizykochemicznych odpadowego fluorku wapnia w aspekcie jego zagospodarowania* (materiał w przygotowaniu na III Krakowską Konferencję Naukowo-Techniczną).
- KOWALSKI Z., PIWOWARSKI M., PASZEK A., WZOREK Z. (1995), *Wytwarzanie fluorytu syntetycznego ze szlamów fluorku wapniowego*, *Chemicz* 7–8, 215.
- SKRZYPEK J., ANDRZEJCZAK T., WESOŁOWSKI J., KWIATKOWSKI M. (1991), *Badania nad wykorzystaniem fluorku wapnia jako materiału budowlanego*, cz. I, Opracowanie Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa (praca niepublikowana).

Jarosiński A., Natanek W. (1996), Effect of temperature and time of sintering on the mechanical properties of products obtained from calcium fluoride waste, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 127–133 (Polish text).

This study has been conducted in order to determine the influence of temperature and time on the mechanical properties of sintering products obtained from calcium fluoride waste. The obtained product – synthetic fluoride – has comparable mechanical strength with that of natural fluoride and may be used in metallurgical industry. The maximum temperature of sintering is 700 °C. At higher temperatures a change of the phase composition of tested materials as well as a decrease of the mechanical strength of the obtained sintering products were observed.