

УДК 504.064.4

**ФТОРАПАТИТ-КВАРЦ-КАЛЬЦИЙ СИЛИКАТЫ ЖҮЙЕСІН
ДИАГРАММАЛЫҚ ТАЛДАУ НЕГІЗІНДЕ ЗЕРТТЕУ**

Г.С. Жақсыбаева
Хим. ғылымд. канд. З.Ж. Сакиева
Хим. ғылымд. докторы Р.Ә. Қазова

Осы мақалада 1000 °С температурадағы фторапатит-кварц-кальций силикаты жүйесіндегі әрекеттесулер қарастырылған, тәжірибелердің жоспарлау матрицасы көрсетілген.

Фосфориттердің балқымасынан элементті фосфорды айдау кезінде электротермиялық пеш ваннасында түзілетін электротермофосфорлы қождың құрамына реакцияға түспеген кварц пен кальций силикатының, фторапатиттің қалдық мөлшері кіреді.

Фосфориттердің бастапқы минералдары декарбонизация, дегидратациядан кейін фторапатитке $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ өтетін фторкарбонатапатитпен $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_2, F)_2$ немесе фторкарбонат гидроскидапатитпен $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_2, OH, F)_2$ көрсетілген. Слюда көбінесе төмен балқитын қоспа ретінде жүреді және қатты фазалы жүйе компоненттерінің толық өзара әрекеттесуіне мүмкіндік жасайды. Қыздыру кезінде компоненттер арасында әр түрлі өзара әрекеттесулер жүреді. Көрсетілген минералдардың әрекетін ақырғы өнімнің құрамы және қасиеті анықтайды.

Жеке алғанда, қожды термолитикалық жағдайда өңдеу кезінде β – волластониттің құрылымы ($\beta - CaSiO_3$) қалыптасады. Сондықтан, қыздыру кезінде қож компонентінің термолитикалық айнымалылары мен өзара әрекеттесулерін негіздеу мақсатында 1000 °С температура кезінде фторапатит-кварц-кальций силикаты жүйесі зерттелді. Фторапатит-кварц-кальций силикаты жүйесіндегі өзара әрекеттесулерді зерттеу кезінде минералдардың мұражайлық үлгілері пайдаланылды.

Фосфатты қож пеш көлемінде пайда болғанда әр түрлі минералдар өзара әрекеттесіп қождың қасиеттеріне, құрамына әсер етеді. Күрделі жүйедегі әрекеттесуді симплекс-торлы модельдеу тәсілімен анықтауға болады. Алдын ала симплекс-торлы матрица жасалады, тәжірибелердің шарттары матрицаға сәйкес болады (1-кесте). Алынған нәтижелерді

$(Y_1, Y_2 \dots)$ математикалық модельдің коэффициенттерін көрсетілген формулаларды қолданып есептейді.

1-кесте

Төртінші дәрежелі модельді алу үшін жоспарлау матрицасы

X_1	X_2	X_3	Өзгеру дәрежесі, %	Коэффициент индексі
1	0	0	92,0	Y_1
0	1	0	3,2	Y_2
0	0	1	2,1	Y_3
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	94,2	Y_{12}
$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	93,2	Y_{13}
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	3,1	Y_{23}
$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	94,2	Y_{1112}
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	96,2	Y_{1222}
$\frac{3}{4}$	0	$\frac{1}{4}$	94,2	Y_{1113}
$\frac{1}{4}$	0	$\frac{3}{4}$	94,8	Y_{1333}
0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	2,0	Y_{2223}
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0,4	Y_{2333}
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	93,8	Y_{1123}
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	96,2	Y_{1223}
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	97,2	Y_{1233}

Құрам-қасиет көп компонентті жүйелерін құру тәжірибелік жұмыстардың көп мөлшерімен байланысты екені белгілі. Бірақ мұндай жүйелерді тәжірибені симплекс-торлы жоспарлау әдістерімен зерттеуге болады, ол зерттеліп отырған жүйедегі өзара әрекеттерді зерттеу үшін қолданылды. Жоспарлау матрицасы бойынша 15 тәжірибе жүргізілді, мұндағы тәуелсіз айнымалылар жүйесіндегі белгілі бір минералдардың мөлшерімен көрсетілді ($X_1 - Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; $X_2 - SiO_2$; $X_3 - CaSiO_3$).

Сонымен, фторапатит-кварц-кальций силикаты жүйесіндегі өзгеру дәрежесіне құрамның әсерін суреттейтін төртінші дәрежелі модель келесі түрде болады:

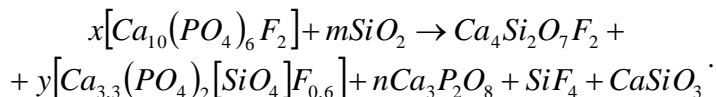
$$Y = 7001X_1 + 6X_2 + 573X_3 - 343X_1X_2 + 484X_1X_3 + 2078X_2X_3 + 181X_1X_2(X_1 - X_2) - 878X_1X_3(X_1 - X_3) - 55X_2X_3(X_2 - X_3) - 738X_1X_2(X_1 - X_2)^2 + 858X_1X_3(X_1 - X_3)^2 + 594X_2X_3(X_2 - X_3)^2 + 5668X_1^2X_2X_3 + 3537X_1X_2^2X_3 + 1339X_1X_2X_3^2$$

Алынған беттің геометриялық көрінісі үшін әр 10 % (сурет) сайын түзулер құрды. Осы мақсатта әр нүктеде заттың өзгеру дәрежесінің мәндерін есептеп, үшбұрышқа салынды.

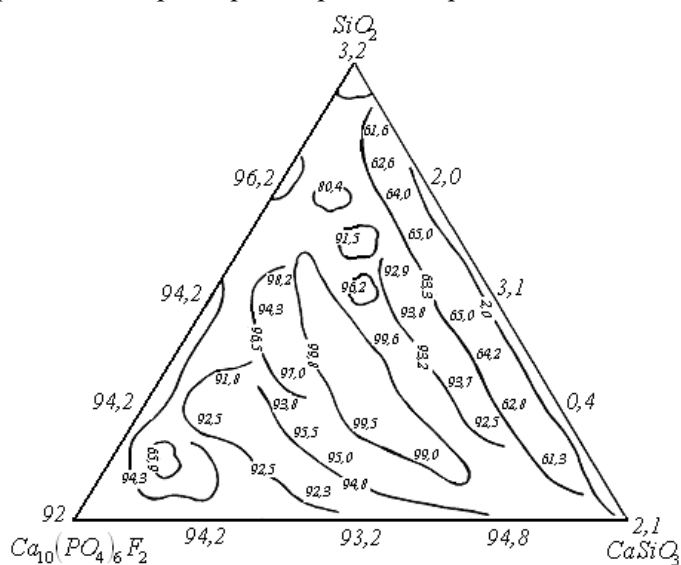
Осылайша, құрам-қасиет диаграммасын зерттеу кезінде тәжірибені симплекс-торлы жоспарлау әдісін қолдану тәжірибелердің аз саны кезінде фторапатит-кварц-кальций силикаты үштік жүйесі бойынша ақпарат алуға мүмкіндік берді.

Өзара әрекеттесулер өнімдерінде максималды беріктілік саласында рентгенфазалы талдау әдістерімен кальцийлі фосфосиликаттың $Ca_{3,3}(PO_4)_2[SiO_4]F_{0,6}$ куспидиннің $Ca_4Si_2O_7F_2$, кальций силикатының түзілуі анықталды.

Фторапатиттің кварцпен өзара әрекеттесуі келесі реакция бойынша өтеді:



Куспидин, $\alpha - CaSiO_3$ және $\beta - CaSiO_3$ кальцийлі силикаттары, силикофосфаттары үлгінің көлеміндегі қатты фазалы қоспаның беріктілігіне мүмкіндік туғызатыны белгілі, себебі олар фосфатты және силикатты керіштің байланысының құрамына кіреді. Фторапатитпен байытылған бұрышта, үлгілерде $Ca_4Si_2O_7F_2$ куспидиннің анизотропты кристалдары біраз мөлшерде (12-ден 17 %-ға дейін) анықталады, сонымен қатар ақырғы өнімнің үлгілеріне беріктілік береді.



Сурет. Өзгеру дәрежесі бойынша 1000 °C кезіндегі $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - SiO_2 - CaSiO_3$ жүйесінің изотермиялық қиындысы.

Үлгілердің беріктілігі – қатты фазалы жүйеде өтетін үрдістердің тенденциясын сипаттайтын зерттеп отырған жүйедегі өзара әрекеттесулердің интегралды эффектісі. Күрделі көп минералды ассоциацияларда өзара әрекеттесулерді зерттеу үшін ұсынылып отырған әдіс жарамды және үрдіс бағыттылығын сапалы және сандық бақылауға мүмкіндік береді. Слюдалармен өзара әрекеттесулердің ерекшелігі мынада: бұл минералдардың алюмокремнийлі қаңқасы әр түрлі элементтердің, мысалы, жерсілтілік металдардың аниондары мен катиондарын диффузиялауы мүмкін. Бұл алюмокремнийлердің $[SiO_4]$, $[AlO_4]$ көлемі жағынан онда кальций, магний, хлор, фтор, сульфат иондары орналаса алатын үлкен жолақтар түзіп, жылжу мүмкіндігімен негізделген көрсетілген минералдардың шынайы қатынасына жауап беретін диаграмманың облысы (фторapatитті бұрышқа жақын) беріктіліктің орташа шамасымен 80...125 кг/см² сипаттайды.

Компоненттердің $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ – 65...70 %; SiO_2 – 25...30 %; $CaSiO_3$ – 15...20 % қатынасы кезінде өзара әрекеттесу өнімдерінде негізінен реакцияласпаған фторapatит (55...60 % дейін), кристаболит (28 % дейін) және бекіткіш минералдар: кальцийлі фосфосиликат, куспидин (12...18 %) қатысады. Фторapatит-кварц-кальций силикаты жүйесіндегі өзара әрекеттесулер 2-кестеде көрсетілген, мұнда өзара әрекеттесу үрдісінде диаграмманың әр түрлі облысында танылатын жеке қосылыстар көрсетілген. Фторapatит және кальций силикатының әсері мини-макси принципі бойынша өзгереді, бұл қоспа құрамынан тәуелділікке өзара әрекеттесу күрделі екенін растайды.

2-кесте

Құрам-қасиет диаграммаларындағы фазалық түзілуі

Мөлшері, %			Өнімнің фазалық құрамы
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	SiO_2	$CaSiO_3$	
70	20	10	$Ca_{3,3}(PO_4)_2[SiO_4]F_{0,6}$; $Ca_4Si_2O_7F_2$; $Ca_3P_2O_8$; $CaSiO_3$
10	80	10	$Ca_4Si_2O_7F_2$; $CaSiO_3$; SiO_2 ; $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; Ca_2SiO_4 ; $Ca_3P_2O_8$;
20	20	60	$Ca_4Si_2O_7F_2$; $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; $Ca_3(PO_4)_2$; $CaSiO_4$; SiO_2
30	40	30	$Ca_{3,3}(PO_4)_2[SiO_4]F_{0,6}$; $Ca_4Si_2O_7$;

			$SiO_2; Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
--	--	--	-----------------------------

Фторапатит-кварц-кальций силикаты жүйесіндегі өзара әрекеттесулерді зерттеу нәтижелері өзара әрекеттесулердің және қыздыру кезінде қож құраушыларының термиялық айналымдарының негіздеуі ретінде қызмет етеді. Керамиканың синтезі кезінде қоспалы компоненттер, жеке алғанда фторапатит, кварц, кальций силикаты, фосфосиликат, алюмосиликаттар түзілуімен әр түрлі термиялық айналымдарға қатыса отырып жаңа материалдардың қасиеттеріне әсер етеді деп санауға болады, яғни беріктілік секілді маңызды физико-механикалық қасиеттерінің жақсарту себебі болып табылады. Қазақстанның фосфорлы өндірістерінің электротермофосфорлы қождан керамика - әмбебап бейорганикалық материал алуға болады, себебі оның құрамының қалыптасуы фосфориттер балқымасынан элементті фосфорды айдау үрдісінде электротермиялық пеште түзілетін бастапқы шикізат – қождың құрамына кіретін негізгі фаза кальций силикаты болса, ал фторапатит, мелилит, алюминий қосылыстары модификатор ретінде әсер етеді.

Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ, Алматы қаласы

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ФТОРАПАТИТ-КВАРЦ-СИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ ДИАГРАММНОГО АНАЛИЗА

	Г.С. Жаксыбаева
Канд. хим. наук	З.Ж. Сакиева
Доктор хим. наук	Р.А. Казова

В статье рассмотрено взаимодействие в системе фторапатит-кварц-силикат кальция при 1000 °С, дана матрица планирования экспериментов. Выполнен диаграммный анализ системы $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ - SiO_2 - $CaSiO_3$ методом симплекс-решетчатого планирования.