

УДК 542.464; 542.913; 544.25.022.5; 544.022.584; 549.07

Потиха И.А. – младший научный сотрудник

E-mail: i.a.pot@web.de

Власов В.В. – кандидат геолого-минералогических наук

Горбачев Б.Ф. – кандидат геолого-минералогических наук

Гревцев В.А. – доктор геолого-минералогических наук

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»

Адрес организации: 420097, Россия, Казань, ул. Зинина, д. 4

### Перспективы аномально ускоренного синтеза кристаллических фаз при ликвотермально-активном обжиге минерального сырья

#### Аннотация

Изложены результаты обжига глинистых минералов принципиально новым способом – в солевом расплаве при пониженных температурах, рассмотрен процесс ускоренного и безусадочного синтеза высокотемпературных кристаллических фаз из слоистых силикатов при (ликвотермально-активном) ЛТА-обжиге. Этот способ, разработанный на большом наборе полиминеральных глин различного состава, выгодно отличается от традиционных (газо-воздушная среда, гидротермальная обработка, расплав металла). Температура (ЛТА)-обжига составляет 620-820°C, время получения безусадочного керамического изделия – от 3 до 60 мин.

**Ключевые слова:** глины, слоистые алюмосиликаты, ЛТА-обжиг, ГВС, синтез, муллит, карнегиит, солевой расплав.

#### Введение

В настоящее время традиционно преобладает обжиг (термообработка) минерального природного и техногенного сырья в газо-воздушной среде (ГВС) в печах различных конструкций (муфельных, туннельных, конвейерных, вращающихся и др.), отличающихся способом нагрева, возможностью изменения не только температуры, но и свойств ГВС. Менее распространена гидротермальная обработка (ГТО) в автоклавах при различных температурах и давлениях. Имеются сведения о попытках обжига в жидком теплоносителе – расплаве металла (РМ).

В данной статье изложены результаты обжига глинистых минералов (слоистых алюмосиликатов) принципиально новым способом – в химически активном жидком теплоносителе – расплаве соли. Этот новый способ обжига сырьевых материалов алюмосиликатного состава зарегистрирован двумя авторскими свидетельствами (Потиха и др., 1978, 1985) [1, 2] и предварительно охарактеризован в работах [3, 4]. Соответственно, авторами введено новое понятие – ликвотермально-активный обжиг (ЛТА-обжиг).

Предлагаемый способ принципиально отличается от перечисленных выше тем, что обрабатываемый материал или изделие, имеющие комнатную температуру, при атмосферном давлении погружаются в расплав соли с температурами от 300 до 950°C. При этом в объекте термообработки аномально-ускоренно формируются новые кристаллические фазы, в том числе фазы, в составе которых содержатся катионы, перешедшие из расплава соли. Другая отличительная особенность ЛТА-обжига глинистых минералов (слоистых алюмосиликатов) – отсутствие усадки.

Эксперименты по ЛТА-обжигу глинистых минералов и интерпретация результатов проведены в лабораториях ФГУП «ЦНИИгеолнеруд».

#### Техника проведения экспериментов и методы фазового контроля

Для проведения экспериментов были отобраны представительные пробы каолина, бентонита, диккитового агальматолита, а также полиминеральные легкоплавкие глины. Агальматолит и глины проходили ЛТА-обжиг в природном виде, а из каолинов для этих целей были выделены близкие к мономинеральным каолиновые фракции.

Из проб при влажности до 6 % прессованием при давлении 20 МПа были получены образцы в форме куба с ребром 5 см, из агальматолита выпиливались кубики

аналогичного размера. Образцы помещались в солевой расплав и выдерживались в нем в течение 10 и 60 мин. Наиболее часто для приготовления расплава использовалась поваренная соль, а для доказательства достоверности идентичности механизма взаимодействия процесса, зависящего от состава расплава на различное минеральное сырье – хлориды лития, бария, нитриды натрия и калия. При извлечении из расплава образцы охлаждались на воздухе. При необходимости, для чистоты эксперимента, образцы подвергались изотермической выдержке над расплавом соли с температурой на 50-100°C выше температуры расплава соответствующей соли и выдерживались над расплавом в течение нескольких (1-2) минут до полного стекания расплава соли с образца. Для выяснения механизма фазовых трансформаций проведён ЛТА-обжиг образцов (кубиков), в расплаве NaCl и LiCl, при температурах 820 и 620°C соответственно. Химический состав проб, подготовленных для экспериментов, приведен в табл. 1.

Таблица 1

## Химический состав исходных глинистых пород

Месторождение	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, 105°C
Еленинское	46,91	39,01	0,04	0,42	0,05	0,10	0,08	-	0,17	13,5
Глуховецкое	47,18	38,30	0,02	0,32	0,12	0,13	0,22	0,05	0,10	13,70
Калактас	46,71	37,22	0,02	0,07	0,11	0,23	0,05	-	0,06	14,43
Гумбрийское	62,68	16,93	0,64	5,38	0,07	2,03	3,57	0,13	0,33	11,2
Огланлинское	3,56	17,20	0,25	1,95	0,08	1,08	3,73	3,25	0,20	8,83
Даш-Салахлы	59,36	15,43	1,30	7,82	0,28	2,13	3,43	1,23	0,30	8,58
Афонинское	73,75	11,81	0,70	3,62	0,49	1,64	1,12	1,01	2,28	3,00
Афанасовское	64,65	11,62	0,68	3,95	0,47	5,57	2,19	1,23	2,12	2,76
Стрижевское	60,03	15,00	0,74	10,6	0,42	0,37	3,30	1,93	1,56	2,28
Кошачковское	69,77	12,89	0,68	4,16	0,44	1,88	2,09	1,22	2,18	2,65

Примечание: 1, 2 – каолинит; 3 – дикиит; 4-6 – бентонит; 7-10 – полиминеральные глины

Изучение фазового состава образцов до и после ЛТА-обжига проводилось с использованием рентгеновского фазового анализа, комплексного термического и термогравиметрического анализа (Т-ДТА-ДТГ), электронной микроскопии, ЭПР- и ЯГР-спектроскопии.

– В методе рентгенографии применены дифрактометры ДРОН-1,5 и УРС-50ИМ со счетчиком БДС-6-03 и стойкой ССД-1, с использованием Cu – излучения, Ni – фильтр, скорость вращения счетчика – 1°/мин. Регистрация дифракционных картин осуществлялась на ленту самописца.

– Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем микроскопе типа УЭМВ-100 к. В качестве препаратов использовались самооттененные угольные реплики, полученные методом напыления в вакууме на скол образца угольной пленки. Напыление проводилось на приборе ВУП-2К. Толщина напыления угольной пленки варьировалась в пределах 15-25 нм для получения качественного изображения муллитовых глобулей.

– Комплексный дифференциальный термический и термогравиметрический анализы выполнены на термоанализаторе «дериватограф D-1500Q» фирмы MOM (ВНР) при следующих режимах: чувствительность записи сигналов ДТА, ДТГ-1/5, ТГ – 100 мг; скорость нагрева 10°/мин до 1000°C в платиновых тиглях.

– Контроль распределения ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> по структурным позициям минералов, позволивший идентифицировать железосодержащие природные и новообразованные минералы, проведен с помощью резонансных методов: ЭПР- и ЯГР-спектроскопии. Использованы радиоспектрометр ЭПР типа РЭ-1306 и ЯГР-спектрометр на основе многоканального анализатора импульсов NTA-1024 (ВНР). Снимались спектры с порошковых препаратов, взятых из различных участков проб, прошедших ЛТА-обжиг.

### Трансформация фазового состава глин при ЛТА-обжиге

В первую очередь, эксперименты проводились на образцах, близких к мономинеральным фракциям – каолиновым и монтмориллонитовым. В сопоставительных целях к экспериментам были привлечены также кварц, мусковит и смесь аморфных кремнезёма и глинозёма (1:1). Дифрактограммы исходных глинистых пород представлены на рис. 1.

В табл. 2 приведены обобщённые результаты рентгенофазового анализа образцов, прошедшие ЛТА-обжиг при температурах: 620°C (расплав LiCl) и 820°C (расплав NaCl).

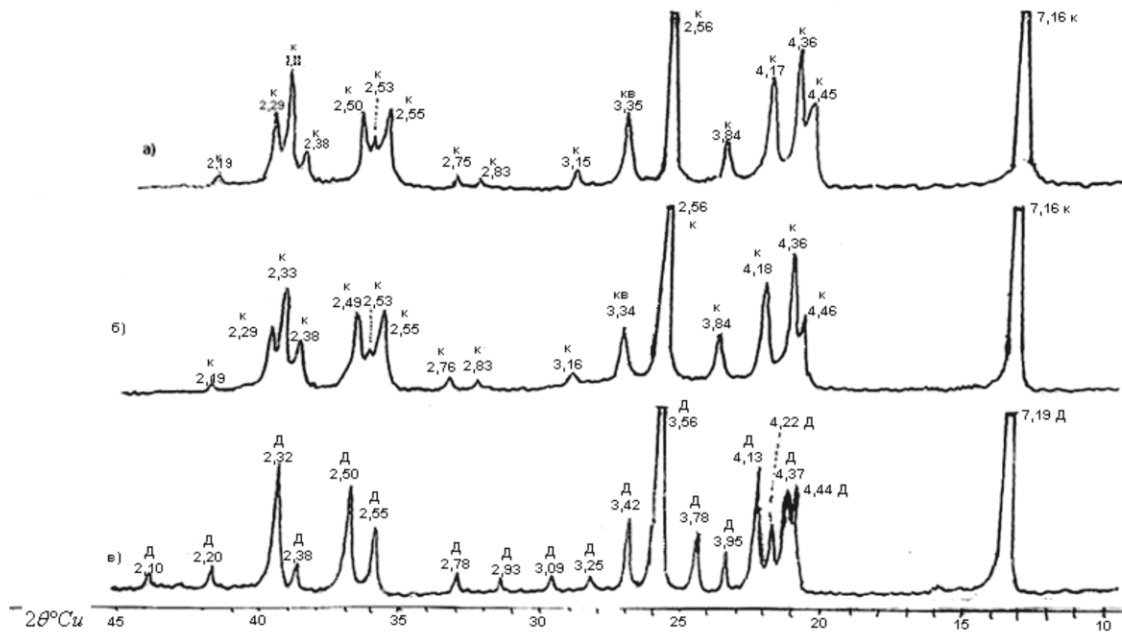


Рис. 1. Дифрактограммы природных (исходных) глинистых пород:  
а) еленинский каолинит; б) глуховецкий каолинит; в) диккитовый агальматолит (Калактас).  
Обозначения: К – каолинит; Д – диккит; Кв – кварц

Таблица 2

### Результаты рентгенофазового анализа мономинеральных образцов, прошедших ЛТА-обжиг в расплаве соли

Мономинеральные фракции	Новообразованные минеральные фазы	
	Расплав LiCl (620°C)	Расплав NaCl (820°C)
кварц	кварц	кварц
смесь аморфных Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и SiO <sub>2</sub> , (1:1)	–	кристобалит карнегиит
мусковит	–	парагонит
монтмориллонит	β-сподумен	карнегиит + стеклофаза
диккит	β-сподумен, муллит	карнегиит, муллит

Кварц при ЛТА-обжиге не претерпел изменений, мусковит частично заместился парагонитом, из смесей аморфных гелей сформировались кристобалит и карнегиит. Наиболее активно реагируют на ЛТА-обжиг образцы глинистых минералов. Экспериментально установлено, что в составе новообразованных кристаллических фаз участвует катион солевого расплава (табл. 3).

Таблица 3

**Влияние минерального состава глин и состава расплава соли на формирование новообразованных кристаллических фаз после ЛТА-обжига**

Месторождение	Основные компоненты, %	Тип расплава	Температура расплава, °С	Новообразованные фазы
Афонинское	Гидрослюда – 25 смешанно-слоистая, кварц – 30-35	LiCl	620	полевой шпат, стеклофаза
		NaCl	820	муллит, полевой шпат, стеклофаза
Кошачковское	Монтмориллонит – 12 кварц – 40, полевой шпат – 15	LiCl	620	полевой шпат, стеклофаза
		NaCl	820	муллит, полевой шпат, стеклофаза
Кошачковское	Монтмориллонит – 30, кварц – 25, полевой шпат – 15	Al	900	стеклофаза
		LiCl	620	полевой шпат, стеклофаза
		NaCl	820	муллит, полевой шпат, стеклофаза
Гумбрийское	Монтмориллонит – 80	LiCl	620	β-сподумен, магнетит
		NaCl	820	кристобалит, полевой шпат, стеклофаза
Огланлинское	Монтмориллонит – 70	LiCl	620	β-сподумен, муллит
Даш-Салахлинское	Монтмориллонит – 85	LiCl	620	β-сподумен, муллит, форстерит
Еленинское	Каолинит – 90	NaNO <sub>3</sub>	320	карнегит
		LiCl	620	β-сподумен
		NaCl	820	муллит
Глуховецкое	Каолинит – 90	Al	900	кремневая шпинель, кварц
		KNO <sub>2</sub>	300	калиофиллит, кварц
		LiCl	620	β-сподумен
		NaCl	820	муллит, карнегит
		BaCl <sub>2</sub>	950	цельзиан
Калактас	Диккит – 90	LiCl	620	β-сподумен, муллит
		NaCl	820	муллит, карнегит

Так, при обжиге в расплаве BaCl<sub>2</sub> (T= 950°С) в образцах формируется бариевый полевой шпат – цельзиан (Ba[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]), в расплаве KNO<sub>2</sub> (T= 320°С) – калиофилит (KAlSiO<sub>4</sub>), в расплаве NaCl (T= 820°С) – карнегит (NaAlSiO<sub>4</sub>), в расплаве LiCl (T= 620°С) – β-сподумен (LiAl[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]). В зависимости от особенностей химического состава каолиновые, монтмориллонитовые и полиминеральные глины по-разному реагируют на

ЛТА-обжиг (табл. 3). Характерно, что для полиминеральных глин в силу их легкоплавкости, высокого содержания  $\text{SiO}_2$  и пониженного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наиболее распространенными новообразованиями являются стеклофаза и полевой шпат, муллит. У бентонитов, в связи с содержанием в них  $\text{MgO}$ , иногда отмечается появление форстерита.

На рис. 2 приведены рентгенограммы, полученные после ЛТА-обжига каолинита и диккитового агальматолита с поверхности образца и после снятия наружного слоя. Установлено, что новообразованные фазы, имеющие в своём составе катион солевого расплава, образуются только у поверхности образца в зоне толщиной 0,1-0,3 мм, в то время как формирование муллита происходит по всему объёму образца.

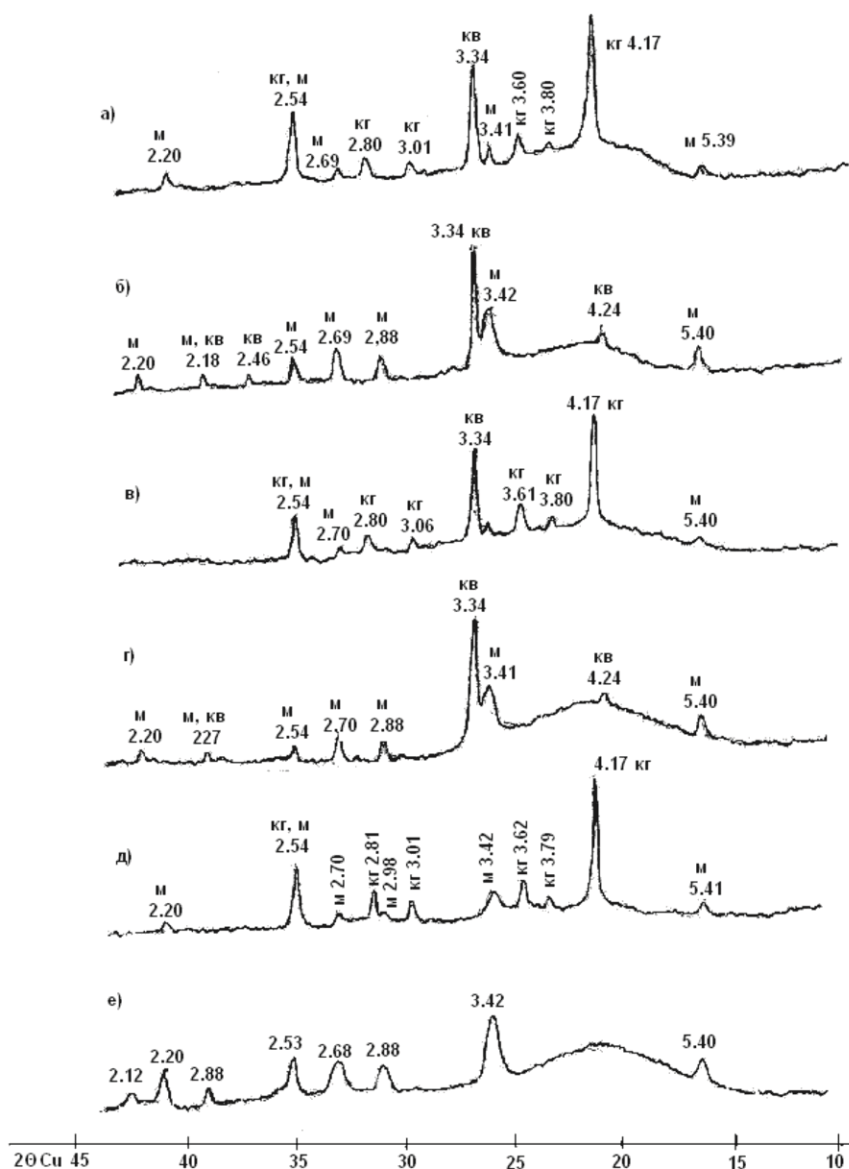


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов после ЛТ-обжига в расплаве  $\text{NaCl}$ ,  $820^\circ\text{C}$ , в течение 10 мин, где: а, в – еленинский каолинит; б, г – глуховецкий каолинит; д, е – диккитовый агальматолит; а, в, д – наружные участки образца; б, г, е – внутренние участки образца; Обозначения: Кв – кварц; М – муллит; Кг – карнегиит

Показательно, что в предварительно дегидратированных образцах в ГВС до  $700^\circ\text{C}$ , при последующем помещении их в соляной расплав новообразованные фазы, включающие в свой состав катионы солевого расплава, на поверхности образцов не формируются, а внутри них наличие муллита не подтверждено.

Для оценки скорости фазовых трансформаций в образец диккитового агальматолита были введены две микротермопары на глубину 2 и 10 мм от поверхности. При

погружении образца в расплав соли проведены замеры ЭДС. Термопара, помещённая ближе к поверхности образца, уже через 3 сек зафиксировала экзотермический эффект при температуре 370-380°C; далее, при 770°C – экзотермический эффект, связанный с деструкцией структуры диккита, и при температуре, приближающейся к 820°C (через 80-90 сек) – экзоэффект, отвечающий началу кристаллизации муллита. Процесс муллитообразования продолжается 180 сек, после чего дальнейших изменений не отмечено. Вторая термопара, погружённая на 10 мм, зафиксировала лишь эффекты, связанные с разрушением структуры диккита и кристаллизацией муллита.

Таким образом, муллитообразование при ЛТА-обжиге отмечено в интервале температур 620-820°C, в то время как, по данным литературных источников, муллитообразование при обжиге в ГВС начинается при температуре не менее 900°C. Наличие новообразованных фаз на поверхности образцов, например: карнегиита, форстерита, β-сподумена, и др., а внутри образцов, например: муллита, полевого шпата и др., свидетельствует о том, что расплав соли является химически-активным жидким теплоносителем.

На электронно-микроскопических снимках диккитового агальматолита, испытывавшего ЛТА-обжиг, наблюдаются новообразованные изометричные микроглобули муллита размером ~ 100 нм, с неким упорядоченным их расположением (рис. 3).

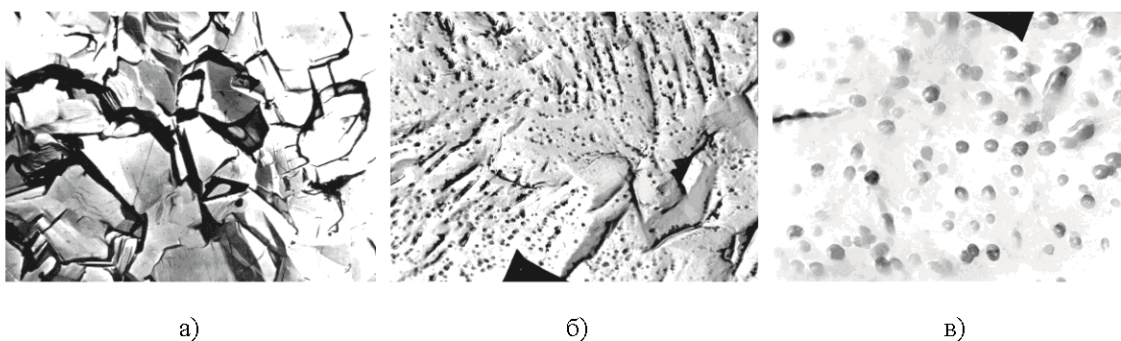
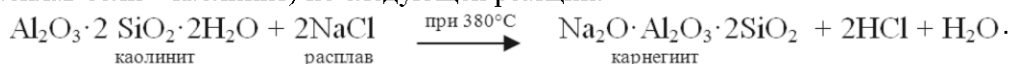


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки: а) диккит природный (Калактас); б) диккит термообработанный в расплаве NaCl, 10мин, (x 6200); в) диккит термообработанный в расплаве NaCl, 10мин, (x 35000)

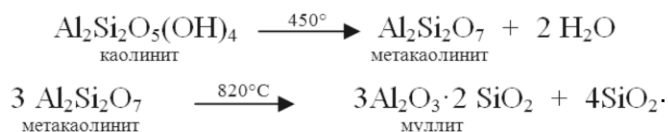
Вышеуказанными аналитическими методами подтверждено образование новых кристаллических фаз, возникающих в результате обжига минерального сырья в расплавах солей щелочных металлов. В частности, кроме перечисленных минеральных новообразований, спектрами ЯГР- и ЭПР-спектроскопии установлено, что гематит ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) концентрируется, в основном, во внутренней части продукта обжига, а маггемит ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – в поверхностном слое [5].

#### Обсуждение результатов

Формирование в результате ЛТА-обжига на поверхности образцов тонким слоем, новообразованной кристаллической фазой, в составе которой участвует катион расплава соли, можно объяснить следующим образом. При поступлении в расплав соли образец испытывает тепловой удар, что приводит к переходу капиллярной воды в парообразное состояние. Перегретый пар, вступая в контакт с расплавом соли, преобразуется в весьма агрессивный щелочной флюид. Под воздействием флюида в зоне контакта происходит трансформация структуры глинистого минерала (минералов) в новообразованную на поверхности образца – кристаллическую фазу, содержащую в своей структуре катион, заимствованный из солевого расплава, например карнегиит, а внутри образца новообразованные фазы – муллит и др. К примеру, формирование новообразованных фаз карнегиита и муллита может быть описано следующей реакцией: в данном случае NaCl участвует в ионном обмене с образованием карнегиита на границе раздела двух фаз Ж – Т (расплав соли – каолинит) по следующей реакции:



NaCl также выполняет роль катализатора при образовании муллита по следующей реакции:



При контакте солевого расплава со слоистыми силикатами на границе контакта (Ж – Т) катионы  $\text{Me}^{n+}$  проникают в объем образца и взаимодействуют с избыточным кремнеземом, образуя стеклофазу ( $\text{Me}_n\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ). При этом следует отметить активную роль воды в процессе новообразования кристаллических фаз.

Реакция этого типа протекает в два этапа. Первый этап завершается весьма быстро, ввиду ограниченного содержания в образцах капиллярной воды. При этом на поверхности образцов образуется слой, в зависимости от вида катиона в солевом расплаве представленный: карнегиитом,  $\beta$ -сподуменом, калиофиллитом, цельзианом, и др., которые препятствуют как увеличению объема образца, так и его усадке (армирующий эффект). После контрольного ЛТА-обжига серия изделий электротехнического назначения, в отличие от испытанных обжиг аналогичные изделия в ГВС, отвечала по габаритам заводскому шаблону.

Заключительный этап формирования катионсодержащей фазы связан с деструкцией структуры глинистого минерала и высвобождением групп  $(\text{OH})^-$ . При этом количество новообразованной катионсодержащей фазы, как и муллита, возрастает по мере выдерживания образцов в расплаве соли. Об этом можно судить по возрастанию интенсивности характеристических рефлексов карнегиита и муллита на рентгеновских дифрактограммах в 1,5-2,5 раза (рис. 4).

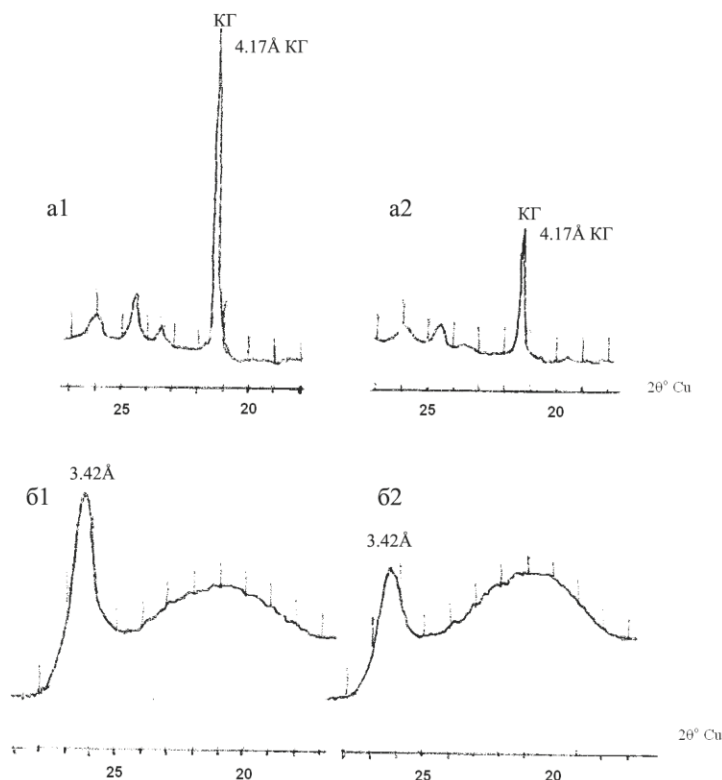


Рис. 4. Участки дифрактограмм глуховецкого каолинита, выдержанного в расплаве NaCl при 820°C. Обозначения: а) – наружные участки образца, б) – внутренние участки.

а1, б1 – обжиг в течение 60 мин; а2, б2 – обжиг в течение 10 мин;

Обозначения: М – муллит; КГ – карнегиит

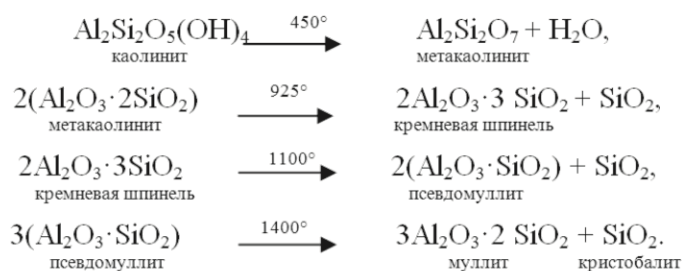
Аналогичная тенденция проявлена при выдерживании образцов каолинита, бентонита, либо полиминеральных глин в расплавах солей, например: NaCl, LiCl и др.



Тот факт, что в предварительно дегидратированных в ГВС до 700°C образцах и последующем ЛТ-обжиге новообразования кристаллических фаз, включающих катион солевого расплава, не происходит, свидетельствует, что сам по себе солевой расплав химически инертен и оказывает на образец лишь термическое воздействие, подобно обжигу в ГВС.

Масштаб проявления кристаллических фаз с участием расплава соли зависит от количества водяного пара, поступающего к поверхности образца в области его контакта с соевым расплавом. В геологии наблюдаемое замещение одних минералов другим (объем на объем) под воздействием химически активных поровых флюидов называется метасоматозом, в данном случае – щелочным метасоматозом [6].

Для сравнения механизмов процессов формирования новообразованных фаз с участием соевых расплавов и без них рассмотрим температурные превращения каолинита при обжиге в ГВС:



В ГВС обжиг каолинита осуществляется при температурах 1100-1400°C, т.е. значительно превышающих температуру устойчивости его кристаллической решетки (600°C), что сопровождается большими энергетическими затратами.

Муллит является одним из основных продуктов высокотемпературного синтеза в алюмосиликатных системах. Присутствие муллита существенно повышает прочностные свойства керамики, обеспечивает устойчивость при резких изменениях температуры и воздействиях агрессивной среды.

При ЛТА-обжиге кристаллизация муллита начинается при более низких температурах (620-820°C), что, видимо, следует связывать с наличием физически и механически связанной водой в образцах, ее физико-химическим взаимодействием с соевым расплавом, а также высокой скоростью теплопередачи; можно предполагать также влияние электрохимических процессов. Поскольку присутствия катиона солевого расплава в центральной части образцов не обнаружено, его участие в качестве катализатора процесса муллитизации маловероятно.

### Выводы

Таким образом, установлено новое явление – ускоренный синтез кристаллических фаз при погружении в расплав соли образцов, спрессованных из глинистых минералов (слоистых алюмосиликатов). При этом в поверхностной зоне образцов, толщиной до 0,3 мм, в зависимости от химического состава солевого расплава, формируются кристаллические фазы, содержащие в своем составе катион солевого расплава: карнегит, β-сподумен, калиофилит, цельзиан. Синтез этих фаз происходит в течение 120-180 сек. При температурах солевого расплава 620-820°C по всему объему образца формируется муллит. Последующая выдержка образца в расплаве (максимально 60 мин) способствует завершению фазовых трансформаций. Характерной особенностью ЛТА-обжига является отсутствие усадки, что, видимо, вызвано армирующим эффектом, оказываемым поверхностной зоной синтеза.

Ускоренное формирование муллита при температурах, более низких, чем при обжиге в ГВС, и отсутствие усадки исходного продукта позволяют высказать мнение, что дальнейшие исследования в теории и практике ЛТА-обжига могут привести к разработке менее энергоемких промышленных технологий направленного синтеза керамических материалов и получения изделий с прецизионной стабильностью заданных габаритов. Представленные результаты исследований свидетельствуют об «установленном



неизвестном ранее явлении объемного, аномально ускоренного и безусадочного (недеформирующего) синтеза новообразованных кристаллических фаз в области их стабильности из слоистых силикатов (минерального сырья и техногенных образований) в жидкой активной среде (расплаве соли), вступающей с ними в необратимое физико-химическое взаимодействие при температуре расплава и атмосферном давлении».

Помещение слоистых силикатов различных групп при комнатной температуре в солевой расплав с температурой 300-1000°C обеспечивает в течение 120-180 сек. безусадочный и направленный синтез новообразованных кристаллических фаз. Последующая выдержка в расплаве, способствующая окончательному прохождению физико-химических реакций в материалах, либо изделиях, зависит от объема изделия и объема расплава, составляя ориентировочно от 3 до 60 мин.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам КГАСУ: Ремизниковой В.И., Низамову М.С. и др., а также сотрудникам ФГУП ЦНИИГеолнеруд Крутикову В.Ф., Варфоломеевой Е.К., Шляпкиной Е.Н., Романовой Т.А. и др., принимавшим участие в исследованиях и обсуждении результатов работы.

### Список литературы

1. Потиха И.А., Безденежных И.С., Молчанов П.М., Ротштейн Г.М., Ашмарин Г.Д. Способ обжига изделий / а.с. СССР № 591433 // Б.И. № 5, 1978.
2. Потиха И.А., Власов В.В., Меркин А.П., Горбачев Б.Ф., Шляпкина Е.Н., Хусаинов М.А. и др. Способ обжига изделий / а.с. СССР № 1189850 // Б.И. № 41, 1985.
3. Потиха И.А., Эйриш М.В., Шмидт В.П., Ремизникова В.И. Получение керамики обжигом в расплавах солей // Сб. тр. ВИМС, ВНИИГеолнеруд «Прогноз месторождений горнохимического, горнорудного и строительного сырья». – Казань, 1981. – С. 172-176.
4. Потиха И.А., Эйриш М.В., Власов В.В. Использование глин и суглинков в строительной керамике // Разведка и охрана недр, 1982, № 6. – С. 34-36.
5. Гревцев В.А., Потиха И.А., Изотов В.Г. Процессы окисления железа и образования новых кристаллических фаз в ходе термической обработки глин // Сб. науч. тр. «Проблемы направленного изменения технологических и технических свойств минералов». – Л., Механообр, 1985. – С. 75-78.
6. Геологический словарь. Т. 2. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2011. – 228 с.
7. Brindley J.W., Nakahira M. «The kaolinite – mullite Reaktion seiles. III. The hing temperature phases» // J. Amer. Soc., 1959. – P. 311-324.
8. Нохратян К.А. Сушка и обжиг в промышленности строительной керамики. – М.: Госиздат. по строительству, архитектуре и стройматериалам, 1962. – С. 60-83.
9. Lemaître J., Bullens M., Delmon B. Influence of mineralizes on the 950°C exothermic reaction of metakaolinite / Proc. Int. Clay Conf., Mexico City, 1975. – P. 539-544.
10. Седмале Г.П., Шперберга И.Э., Седмалис У.Я. Формирование муллита из композиций «гидрослюдистая глина – оксид алюминия» // Стекло и керамика, 2004, № 2. – С. 16-18.
11. Балкевич В.А. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – С. 40-135.
12. Хайретдинов И.А. Введение в электрогеохимию. – М.: Наука, 1980. – 255 с.

Potikha I.A. – junior researcher

E-mail: i.a.pot@web.de

Vlasov V.V. – candidate of geological-mineralogical sciences

Gorbachev B.F. – candidate of geological-mineralogical sciences

Grevtsev V.A. – doctor of geological-mineralogical sciences

CNII «Geolnerud»

The organization address: 420097, Russia, Kazan, Zinina st., 4

## Prospects of anomalously accelerated synthesis of crystal phases at liquo-thermal-active baking of mineral raw materials

### Resume

Work includes results of clay minerals baking using essentially new method: in reactive heat-transfer fluid – salt melt. This of aluminosilicate raw material baking is registered by two copyright certificates. Process of anomalously accelerated and non-shrinking synthesis of high-temperature phases of layered silicates was observed at them (LTA)-baking in salt melts, since formation of new crystal phases in initial raw material – non-deformable synthesis was first discovered. It was impossible to detect similar phenomenon out of this baking method (synthesis). The possibility of production of nonshrinking (non-deformable) materials with advance given properties was shown. Samples of layered aluminosilicate most actively react to LTA-baking. Thanks to wide spectrum of selected polymineral clays (different mineralogy, granulometry and chemical composition) regularity is revealed: «It was found phenomenon of volume, anomalously accelerated and nonshrinking (non-deformable) synthesis of neogenic crystal phases in the field of them stability from layered silicates (mineral raw and technogenic formations) in liquid active medium (salt melt), which takes physicochemical interactions at melt temperature and atmospheric pressure».

**Keywords:** liquo-thermal active baking, layered silicates, minerals, mullite, carnegiite,  $\beta$ -spodumene, cristobalite, kaliophilite.

### References

1. Potikha I.A., Bezdenezhnykh I.S., Molchanov P.M., Rothstein G.M., Ashmarin G.D. «Method of bricks burning» / a.s. USSR № 591433. B.I. № 5, 1978.
2. Potikha I.A., Vlasov V.V., Merkin A.P., Gorbachev B.F., Shlyapkin E.N., Khusainov M.A. et al. «Method of bricks burning» / a.s. USSR № 1189850. B.I. № 41, 1985.
3. Potikha I.A., Eirish M.V., Shmidt V.P., Remiznikova V.I. Production of ceramics using baking in salt melts // Sb. tr. VIMS, VNIIGeolnerud «Forecast of deposits of mine-chemical, ore and constructive raw material». – Kazan, 1981. – P. 172-176.
4. Potikha I.A., Eirish M.V., Vlasov V.V. Clay and loam application in constructive ceramics // Exploration and conservation of mineral resources, 1982, № 6. – P. 34-36.
5. Grevtsev V.A., Potikha I.A., Izotov V.G. Oxidation processes of ferrum and new crystal phases formation during heat treatment of clays // Sb. nauch. tr. «Problems of directional changing technological and technical properties of minerals». – L., Mechanobr. 1985. – P. 75-78.
6. Geology dictionary. V. 2. – SPb.: publ. VSEGEI, 2011. – 228 p.
7. Brindley J.W., Nakahira M. «The kaolinite – mullite Reaktion seiles. III. The hing temperature phases» // J. Amer. Soc., 1959. – P. 311-324.
8. Nohratyan K.A. «Drying and firing in the industry of building ceramics». – M.: Nat.publ. for Construction, Architecture and Building Materials, 1962. – P. 60-83.
9. Lemaitre J., Bullens M., Delmon B. Influence of mineralizes on the 950°C exothermic reaction of metakaolinite / Proc. Int. Clay Conf., Mexico City, 1975. – P. 539-544.
10. Sedmale G.P., Shperberga I.E., Sedmalis U.J. «The formation of mullite from hydromicaceous clay-alumina compositions». Glass and Ceramics, 2004, № 2. – P. 16-18.
11. Balkevich V.A. Technical Ceramics. – M.: Stroiizdat, 1984. – P. 40-135.
12. Khairtdinov I.A. Electrogeochemistry introduction. – M.: Nauka, 1980. – 255 p.