

## Влияние на добавка от боксит върху физико-механичните свойства на високоалумооксидни огнеупори

Снежана Корудерлиева, Милена Иванова, Иван Чомаков, Ганка Колчакова

*Effect of bauxite adding on the physico-mechanical properties of high alumina oxid content refractories: A effect of using of thermal treated bauxite by the production of high alumina content refractories was studied. A thermal treated bauxite was added from 20 to 60 mass.% to the batch instead of chamotte ingredient. A sintering process was studied and physico-chemical and technical characteristics are measured.*

**Key words:** bauxite, aluminosilicate refractory, batch composition, physico-mechanical properties

### ВЪВЕДЕНИЕ

Ролята на огнеупорите в съвременната промишленост е важна, както в технологичен аспект, така и от гледна точка на редуциране на енергия и суровини. Във връзка с повишаване потреблението на високоалумооксидни огнеупори особено актуално е търсенето перспективни суровинни компоненти за огнеупорни маси [1-2]. Въвеждането на природни суровини в състава на маси за конвенционални огнеупори - шамотни, осигурява получаването на алумосиликатни огнеупорни материали с високи физико-технически свойства [3-4].

Целта на настоящото изследване е изучаване възможността за използване на накален боксит при производството на високоалумооксидни огнеупори.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Суровините, използвани в експеримента са: Глина от находище Жабляно, каолин от находище Вятково, шамот от производството на "Труд" ООД гр. Русе и накален боксит /Корея /. Глината от находище Жабляно има следния химичен състав, mass.% :  $\text{SiO}_2$  - 55,56;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 26,62;  $\text{TiO}_2$  - 1,50;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 2,30;  $\text{CaO}$  - 0,60;  $\text{MgO}$  - 0,50;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 1,10;  $\text{K}_2\text{O}$  - 1,10;  $\text{Zn}$  - 10,72. Химичният състав на каолина от находище Вятково е, mass.%:  $\text{SiO}_2$  - 51,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 33,36;  $\text{TiO}_2$  - 0,26;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,94;  $\text{CaO}$  - 0,56;  $\text{MgO}$  - 0,38;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,20;  $\text{K}_2\text{O}$  - 1,10;  $\text{Zn}$  - 12,10. Шамотът от има химичен състав, mass.%:  $\text{SiO}_2$  - 59,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 37,20;  $\text{TiO}_2$  - 0,30;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,97;  $\text{CaO}$  - 1,45;  $\text{MgO}$  - 0,37;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,04;  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,05;  $\text{Zn}$  - 0,52. Привидната плътност на боксита е в граници 2,80 - 3,00.  $10^3 \text{kg/m}^3$ , а водопоглъщаемостта се движи от 3,40 до 8,00 % при химичен състав, mass.%:  $\text{SiO}_2$  - 8,80;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 84,62;  $\text{TiO}_2$  - 4,49;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,63;  $\text{CaO}$  - 0,15;  $\text{MgO}$  - 0,11;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,07;  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,09;  $\text{Zn}$  - 0,04.

Основна кристална фаза в каолина е каолинитът с примеси от монтморилонит и кварц. Жабленската глина съдържа също основно каолинит, примеси от монтморилонит и кварц. Използваният в шихтата шамот съдържа като основна фаза мулит и  $\alpha$  - кристобалит, като фракционния състав е в интервал 0,2-3mm. Протекла е мулитизация на глинестата свързка и е образуван "първичен мулит". Изходните маси са разработени на база на шамотна маса, състояща се от 40 mass.% свързка и 60 mass.% шамот. За сметка намаляване съдържанието на шамота се внася накален боксит от 20 и 60 mass.% в основния състав. От дифрактограмата на накаления боксит се вижда, че основна фаза е  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при незначително съдържание на кварц.

Рецептурни състави на пробните маси са представени в Таблица 1.

Таблица 1 Рецептурни състави на пробните маси

№ по ред	Суровини	Състави на пробните маси, mass. %			
		BA <sub>0</sub>	BA <sub>1</sub>	BA <sub>2</sub>	BA <sub>3</sub>
1.	Глина	20	20	20	20
2.	Каолин	20	20	20	20
3.	Шамот	60	40	20	-
4.	Боксит	-	20	40	60

Въз основа на рецептурните състави на пробните маси е изчислен химичния състав на маси BA<sub>0</sub>, BA<sub>1</sub>, BA<sub>2</sub>, BA<sub>3</sub> представен в Таблица 2.

Таблица 2 Изчислен химичен състав на работните маси, mass. %

Маси	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ЗН
BA <sub>0</sub>	56,79	34,32	0,53	1,23	1,10	0,39	0,28	0,47	4,88
BA <sub>1</sub>	46,73	43,80	1,37	1,36	0,84	0,35	0,29	0,48	4,78
BA <sub>2</sub>	36,67	53,28	2,21	1,49	0,58	0,29	0,30	0,49	4,68
BA <sub>3</sub>	26,61	62,77	3,06	1,63	0,32	0,24	0,30	0,49	4,59

Съдържанието на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в черепа за съответните състави е както следва: BA<sub>0</sub> - 36,08 mass.%; BA<sub>1</sub>-46,01mass.%; BA<sub>2</sub>-55,90 mass.%; BA<sub>3</sub>- 65,78 mass.%. Пробните образци са изпечени при температури 1250°C, 1350 °C, 1450°C и 1650°C с изотермична задръжка при максималната температура 2h и 4h. Същите са охарактеризирани по отношение на водопоглъщаемост, линейна свиваемост, привидна плътност и привидна порестост. Получените резултати са представени в Таблице 3-6. За сравнение, при същите условия са изпичани и образци от базовия състав BA<sub>0</sub>.

Характеристики на образци от BA<sub>0</sub>-BA<sub>3</sub>, спечени при температура 1250 °C-2h задръжка

Таблица 3

Показател	BA <sub>0</sub>	BA <sub>1</sub>	BA <sub>2</sub>	BA <sub>3</sub>
1. Привидна плътност, ρ <sub>пр.</sub> , 10 <sup>-3</sup> , kg/m <sup>3</sup>	2,14	1,98	1,86	1,71
2. Водопоглъщаемост, ВП, %	8,30	13,43	19,93	27,78
3. Привидна порестост, П <sub>пр.</sub> , %	17,77	28,56	37,04	47,31
4. Линейна свиваемост, ЛС, %	4,60	4,20	3,10	2,70

Характеристики на образци от BA<sub>0</sub>-BA<sub>3</sub>, спечени при температура 1350 °C-2h задръжка

Таблица 4

Показател	BA <sub>0</sub>	BA <sub>1</sub>	BA <sub>2</sub>	BA <sub>3</sub>
1. Привидна плътност, ρ <sub>пр.</sub> , 10 <sup>-3</sup> , kg/m <sup>3</sup>	2,29	2,15	1,96	1,79
2. Водопоглъщаемост, ВП, %	2,71	9,71	15,90	23,24
3. Привидна порестост, П <sub>пр.</sub> , %	6,22	20,48	31,19	42,48
4. Линейна свиваемост, ЛС, %	7,10	6,70	5,20	4,40

Характеристики на образци от ВА<sub>0</sub>–ВА<sub>3</sub>, спечени при температура 1450 °С- 2h задръжка

Таблица 5

Показател	ВА <sub>0</sub>	ВА <sub>1</sub>	ВА <sub>2</sub>	ВА <sub>3</sub>
1. Привидна плътност, ρ <sub>пр</sub> , 10 <sup>-3</sup> , kg/m <sup>3</sup>	2,32	2,32	2,12	1,83
2. Водопоглъщаемост, ВП, %	0,34	4,20	11,29	22,56
3. Привидна порестост, П <sub>пр.</sub> , %	0,27	9,70	24,01	41,36
4. Линейна свиваемост, ЛС, %	7,40	8,15	7,20	6,00

Характеристики на образци от ВА<sub>0</sub>–ВА<sub>3</sub>, спечени при температура 1650 °С-2h задръжка

Таблица 6

Показател	ВА <sub>0</sub>	ВА <sub>1</sub>	ВА <sub>2</sub>	ВА <sub>3</sub>
1. Привидна плътност, ρ <sub>пр</sub> , 10 <sup>-3</sup> , kg/m <sup>3</sup>		2,34	2,28	2,02
2. Водопоглъщаемост, ВП, %	-	0,36	5,75	17,29
3. Привидна порестост, П <sub>пр.</sub> , %	-	0,82	13,78	34,93
4. Линейна свиваемост, ЛС, %	-	11,20	9,50	8,60

От таблиците се вижда, че с повишаване съдържанието на боксит при една и съща температура на изпичане, привидна плътност на образците намалява / от  $2,14 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  до  $1,7110^3 \text{ kg/m}^3$  при 1250 °С /. Зависимостта остава същата и за температури на изпичане 1350-1650°С. Привидната плътност на образците от всички състави плавно нараства с повишаване на температурата на изпичане. Вследствие по - интензивното мулитообразуване, спомагащо за по- доброто спичане и уплътняване на материала, базовият състав ВА<sub>0</sub> при 1450 °С достига максималната плътност  $2,32 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ , при значителни ниски стойности на водопоглъщаемостта и привидната порестост. По нататъшното повишаване на температурата води до раздуване на опитните образци / материалът се препича /. Състав ВА<sub>1</sub> - 20 % боксит достига при тази температура същата степен на уплътняване, но има значително по - висока водопоглъщаемост и привидна порестост. Пълно спичане на състав ВА<sub>1</sub> се достига при 1650 °С. Поради увеличеното съдържание на боксит в състави ВА<sub>2</sub> и ВА<sub>3</sub> при температури 1650 °С независимо от нарастването на привидната плътност, все още пълно спичане на материала не се постига. Водопоглъщаемостта и привидната порестост намаляват с повишаване температурата на изпичане. Най - рязко изразено е това намаляване при състав ВА<sub>1</sub>, където ВП от 13,44 % при 1250 °С намалява до 0,36 % при температура на изпичане 1650 °С. С увеличаване съдържанието на боксит в масите, поради затрудненото спичане и уплътняване на материала намаляването на ВП и П<sub>пр.</sub> е по - малко. Водопоглъщаемостта за състав ВА<sub>3</sub> намалява от 27,78 % при 1250 °С до 17,29 % при температура на изпичане 1650 °С. Водопоглъщаемостта при ниските температури е висока, поради по - ниската степен на спичане на опитните образци. Линейната свиваемост е малка при образците, изпечени при по-ниски температури, което говори за недостатъчно спичане на материала. С повишаване на температурата, тя расте, като остава благоприятно ниска за образците с водопоглъщаемост в нормата на техническите изисквания на БДС.

Увеличаването на времето на изотермична задръжка от 2 на 4 часа води до незначително повишаване привидната плътност на образците с повишаване температурата. Аналогична е картината на изследване на водопоглъщаемостта, привидната порестост и линейната свиваемост. Вижда се, че температурата в случая е доминиращ фактор при изпичането на така подобрите работни състави.

Въвеждането на по-големи количества боксит от 20 до 60 mass.% затруднява спичането на изследваните състави в посочения температурен интервал. Еднаква степен на уплътнение, с базовия състав, се достига при повишаване на температурата на термообработка с 100 - 300 °С в зависимост от съдържанието на боксит в изходните маси. При изпичане на високоалумооксидни изделия

свободният  $\text{SiO}_2$ , образуващ се при мултизацията на огнеупорната глина от  $1300^\circ\text{C}$  нагоре, реагира с намиращия се в излишък корунд и образува също мулит / вторичен мулит /. Степента на протичане на тази реакция зависи от размера на корундовите зърна.

От дифрактограмите на състав  $\text{VA}_1$  при температури на изпичане  $1350$  и  $1650^\circ\text{C}$  за време 2 часа се вижда, че при температури на изпичане  $1350^\circ\text{C}$  се регистрират рефлекси, характерни за мулита /  $d = 5,40; 3,39; 2,69; 2,54; 2,20; 2,12 \text{ \AA}^0$  /. Регистрира се незначително количество  $\alpha$  - кварц /  $d = 3,34 \text{ \AA}^0$  / и най - интензивния рефлекс за  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $d = 2,08 \text{ \AA}^0$  /. С повишаване на температурата на изпичане на  $1650^\circ\text{C}$  рефлексите, характерни за мулита стават значително по - интензивни, като се получават и нови по-интензивни пикове на мулита. Характерното дифракционно отражение за  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  изчезва вследствие започналото образуване на "вторичен мулит" в резултат на взаимодействие между  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  от глинения компонент. За състав  $\text{VA}_2$ , при който имаме два пъти по-голямо съдържание на боксит, се наблюдават по-интензивни отражения, характерни за  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и характерните за мулита дифракционни отражения. Регистрира се незначително количество  $\alpha$  - кварц. При повишаване температурата на изпичане до  $1650^\circ\text{C}$ , едновременно с повишаване интензивността на характерните за мулита отражения, се наблюдава пълно изчезване рефлекса на  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $d = 3,47 \text{ \AA}^0$  /. Значително намалява интензивността на рефлексите за  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $d = 2,38$  и  $2,08 \text{ \AA}^0$ . Получената картина е в резултат по-интензивното протичане процесите на образуване на вторичен мулит.

С увеличаване съдържанието на боксит към основния състав до  $60\% \text{ mass.} \% / \text{VA}_3 /$  картината остава същата като регистрираните характерни отражения за  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  стават много по-интензивни. Регистрираните рефлекси на мулита са по-малко интензивни, в сравнение със състави  $\text{VA}_1$  и  $\text{VA}_2$ , като с повишаване на температурата интензивността им се повишава, а тези на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  намаляват, но остават достатъчно високи.

По стандарт, изискването за киселиноустойчивост е да бъде не по - малко от  $95\%$ . С повишаване съдържанието на боксит се наблюдава повишаване на киселино и алкалоустойчивостта. Резултатите на химическата устойчивост са в съответствие с химичния и рентгенофазен състав на образците. Съставите с по-висока химическа устойчивост / $\text{VA}_3$ - $97,2\%$  киселиноустойчивост и  $96,3\%$  алкалоустойчивост/ съдържат по-голямо количество боксит, като в изпечените образци се регистрира значително повишаване интензивността на рефлексите на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

С повишаване температурата на изпичане от  $1250$  до  $1450^\circ\text{C}$  се наблюдава значително нарастване якостта на огъване на опитните образци /  $\text{VA}_1$  от  $20,4$  на  $35,6\text{MPa}$ ;  $\text{VA}_3$  от  $5,9$  на  $14,7\text{MPa}$ /. Съставите с по-високо съдържание на мулит  $\text{VA}_1$  имат по-високи якостни характеристики, вследствие по-доброто им спичане. Намаляването съдържанието на мулит и повишаване съдържанието на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  води до по-ниски якости на огъване, поради недостатъчната степен на спичане и уплътняване на образците при тези температури на термообработка.

Състави  $\text{VA}_1$  и  $\text{VA}_2$  имат якост на натиск  $50 - 55 \text{ MPa}$  още при температура на изпичане  $1350^\circ\text{C}$  за време 2 часа. Състав  $\text{VA}_3$  достига якост на натиск  $67 \text{ MPa}$  при температура  $1650^\circ\text{C}$  за време 2 часа / по БДС 59 11 - 81 /.

За образците от състав  $\text{VA}_1$  и  $\text{VA}_2$  изпечени при температури  $1350 - 1450^\circ\text{C}$ , термичната устойчивост е 12 топлосмени без загуба на маса. За огнеупорите от състав  $\text{VA}_3$  изпечени в същия температурен интервал термичната устойчивост е 7 - 9 топлосмени при загуба на маса /  $4 - 7\%$  / без откъртване и напукване на образците. За състави  $\text{VA}_1 - \text{VA}_3$ , в съответствие с повишаване съдържанието на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в получения огнеупор, огнеупорността е в граници  $1700 - 1810^\circ\text{C}$ , съгласно БДС 5916 - 83.

Допълнителната линейна свиваемост за образците от маси  $BA_1$  -  $BA_3$  е в граници 0,2 - 0,3 % при температура 1600 °C / по БДС 5916 - 83 /.

Образците от маса  $BA_1$  (изпечени при температура 1250 °C),  $BA_1$  и  $BA_2$  (изпечени при 1350°C и 1450°C) отговарят по всички показатели на изискванията на БДС 85 - 77 "Изделия огнеупорни високоалумооксидни и шамотни за облицовка на доменни пещи" и успешно могат да бъдат използвани като такива. Огнеупорите, получени от състав  $BA_3$ , при температури на изпичане 1350 - 1650 °C, отговарят на изискванията на БДС 15499-89 "Изделия огнеупорни алумосиликатни високоалумооксидни" и могат да бъдат използвани като огнеупорни изделия с общо предназначение.

От боксит със съдържание на  $Fe_2O_3$ -до 4mass.% и  $TiO_2$  повече от 4mass.% е възможно получаване на високоалумооксидни изделия с достатъчно високи показатели на механична якост и особено на термична устойчивост. Опитните изделия с боксит при изпитание в промишлени условия в стоманолеенето имат 1,5-2 пъти по - висока устойчивост, отколкото шамотните огнеупори.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Доказано е, че бокситът може да бъде използван непосредствено за синтез на високоалумооксиден огнеупор с високи показатели на механична якост и термична устойчивост. Увеличаване съдържанието на боксит от 20 на 60 mass.% за сметка на шамота в основната маса, води до повишаване температурата на изпичане на опитните образци със 100 -300°C в зависимост от съдържанието на боксит в изходната маса. Опитните образци от маса  $BA_1$  , получени при температура на изпичане 1250 °C и тези от  $BA_1$  и  $BA_2$  изпечени при температури 1350 и 1450 °C по свойствата отговарят на техническите изисквания на БДС 85 - 77 и могат да бъдат използвани като огнеупор за облицовка на доменни пещи и в стоманолеенето. Огнеупорите, в които шамотът напълно е заменен с боксит състав  $BA_3$ , изпечени в температурния интервал 1350 - 1650°C, отговарят на изискванията на БДС 15499 - 89 и могат да бъдат използвани като огнеупорни изделия с общо предназначение.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1] Rao, R.B., Veeresh, M.B., Banerjee, G.N.Effect of thermal pretreatment on grindability and upgradation of bauxite for refractory applications,Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 2002, 205-208.

[2] Zhang, C., Ye, G. , Wang, Q., Effect of coal source on quality of bauxite for refractories applications, China's Refractories, 2012, 21, 1, 22-25.

[3] Zhong, C.-J., Sun, D.-S., Chen, Y., Cao, F., Effects of mineral crystal structures on bacterial leaching of bauxite, Journal of China University of Mining and Technology, 2013,42 (4) ,638-645.

[4] Кадырова З.Р., Б.Т.Сабиоров, Х.Л.Усманов, Р.Х.Пирматов, В.А.Бугаенко, Бокситоподобные породы Шербадского месторождения-новое сырье для получения алюмосиликатных огнеупорных материалов, Огнеупоры и техническая керамика,2011,11-12,15-18.

### **За контакти:**

Доц.д-р Снежана Корудерлиева, Катедра "Технология на водата, неорганичните вещества и силикати", Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас, e-mail: sneko@abv.bg

### **Докладът е рецензиран**