

Chemistry and Chemical Engineering

Volume 2018 | Number 3

Article 7

December 2018

Study of phase formation in the system of graphite-kaolin during firing in the inert environment

Zebo Abdullaevna Babakhanova

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, zebo.babakhanova@gmail.com

Mastura Khikmatovna Aripova

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, aripova1957@yandex.ru

Shakhnoza Urunbayevna Ruzimova

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, ms.sruzimova@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Babakhanova, Zebo Abdullaevna; Aripova, Mastura Khikmatovna; and Ruzimova, Shakhnoza Urunbayevna (2018) "Study of phase formation in the system of graphite-kaolin during firing in the inert environment," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 3 , Article 7.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss3/7>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

STUDY OF PHASE FORMATION IN THE SYSTEM OF GRAPHITE-KAOLIN DURING FIRING IN THE INERT ENVIRONMENT

Zebo Abdullaevna BABAKHANOVA (zebo.babakhanova@gmail.com), Mastura Khikmatovna ARIPOVA (aripova1957@yandex.ru), Shakhnoza Urunbayevna RUZIMOVA (ms.sruzimova@mail.ru) Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

Fireclay ceramic materials based on the graphite-kaolin system were synthesized using graphite concentrate of Zakhchakhona site and enriched kaolin AKF-78 of the Angren deposit with refractoriness more than 1750 °C. The phase formation of crystals in the part of the graphite-kaolin system were studied by performing a synthesis in a Nitrogen at 1400 °C in a tube furnace. The main crystalline phases in all compositions are mullite, sillimanite and graphite, in small amounts anorthite, cristobalite and aluminum nitride are present.

Keywords: graphite, kaolin, mullite, ceramics, refractoriness.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ГРАФИТ-КАОЛИН ПРИ ОБЖИГЕ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Зебо Абдуллаевна БАБАХАНОВА (zebo.babakhanova@gmail.com), Мастура Хикматовна АРИПОВА (aripova1957@yandex.ru), Шахноза Урунбаевна РУЗИМОВА (ms.sruzimova@mail.ru) Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

Синтезированы шамотные материалы на основе системы графит-каолин с использованием графитового концентрата проявления Захчахона и обогащённого каолина Ангреноского месторождения АКФ-78 с огнеупорностью более 1750 °C. Были изучены закономерности кристаллообразования в разрезе системы графит-каолин путем проведения синтеза в среде азота при 1400 °C в трубчатой печи. Основными кристаллическими фазами во всех составах являются муллит, силлиманит и графит, в небольших количествах присутствуют анортит, кристобалит и нитрид алюминия.

Ключевые слова: графит, каолин, керамика, муллит, огнеупорность.

GRAFIT-KAOLIN SISTEMASIDA INERT MUXITDA KUYDIRISHDA FAZALAR HOSIL BO'LISH JARAYONINI O'RGANISH

Zebo Abdullaevna BABAKHANOVA (zebo.babakhanova@gmail.com), Mastura Khikmatovna ARIPOVA (aripova1957@yandex.ru), Shakhnoza Urunbayevna RUZIMOVA (ms.sruzimova@mail.ru) Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston

Grafit-kaolin sistemasida Zaxchaxona namoyondasi grafit konsentrati va AKF-78 Angren boyitilgan kaolini asosida olovbardoshligi 1750 °C dan yuqori bo'lgan shamotli keramik materiallar sintez qilindi. Grafit-kaolin sistemasining qirgimida kristallar hosil bo'lish qonuniyatlari o'rganildi. Sintez truba pechida 1400 °C da azot gazli muxitada bajarildi. Barcha tarkiblarda asosiy kristall fazalar sifatida mullit, sillimanit va grafit, hamda kam miqdorda anorit, kristobalit va alyuminiy nitridi mavjudligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: grafit, kaolin, mullit, keramika, olovbardoshlik.

Введение

В современных производствах металлургической отрасли при разливке жидких металлов и футеровке печей используются огнеупорные керамические изделия. Огнеупоры применяются для футеровки и изготовления устройств в агрегатах, работающих в условиях высоких температур для защиты их неогнеупорных частей и внешней среды от действия тепловой энергии и агрессивных реагентов-расплавов, горячих газов и др. Черная и цветная металлургия потребляет до 65 % произведенных в мире огнеупорных керамических материалов. Суммарное потребление огнеупоров, отнесенное к 1 т. выплавленной стали, колеблется в разных странах от 20-30 до 60-90 кг [1]. Использование в качестве огнеупоров керамических материалов объясняется удачным сочетанием различных свойств: огнеупорности, термостойкости, износостойкости, шлако- и кислотоустойчивости, теплопроводности и др.

Для нужд металлургической, химической и других отраслей выпускаются тигли на основе оксида алюминия (корундовая, алундовая, высокоглиноземистая керамика); карбида кремния; периклаза; графита; графитосодержащих материалов; графита с пироуглеродным покрытием; различных огнеупорных материалов (периклазовых, корундо-периклазовых, муллито-корундовых, бадделейто-корундовых и т.п.).

В металлургии при выплавке и отливке металлов широкое применение находят графитовые, графито-шамотные и графит-корундовые изделия, которые отличаются не только высокой огнеупорностью, но и устойчивостью к воздействию расплавленных шлаков [2]. Для повышения огнеупорности и шлакоустойчивости шамотных огнеупоров разрабатываются новые составы композиционных материалов, в частности уделяется особое внимание подбору определенных связующих и специальных добавок [3, 4].

Изучение системы графит-каолин актуально с целью получения графитосодержащих огнеупорных керамических материалов. Графит способствует повышению шлакоустойчивости изделий и обеспечивает большие, по сравнению с шамотными, сроки службы тиглей и их сохранность при термических ударах.

Объекты и методы исследования

Химический состав сырьевых материалов, использованных для синтеза графито-керамических материалов: каолин ангренинский обогащенный АКФ-78 - 52,70 SiO₂; 31,40 Al₂O₃; 0,60 Fe₂O₃; 0,74 CaO; 0,50 MgO; 1,16 Na₂O+K₂O; 12,90 п.п.п.; графитовый концентрат (проявление Захчахона) - 3,5 SiO₂; 0,3 Fe₂O₃; 2,91 CaO; 90,3 C; 2,99 п.п.п. Обогащенный графитовый концентрат, полученный методом флотационного и

Таблица 1
Химический состав керамических масс

№ состава массы	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	C
6	52,86	39,42	0,65	0,75	0,30	1,16	4,86
7	50,16	37,25	0,62	0,88	0,29	1,10	9,71
8	47,46	35,09	0,58	1,00	0,27	1,04	14,57
9	44,76	32,93	0,55	1,13	0,25	0,97	19,42
10	42,14	30,84	0,51	1,25	0,24	0,91	24,12
11	39,46	28,69	0,47	1,37	0,22	0,85	28,94
12	36,78	26,54	0,44	1,49	0,21	0,78	33,76
13	34,24	24,51	0,41	1,61	0,19	0,72	38,33
14	31,57	22,38	0,37	1,73	0,17	0,66	43,12
15	28,91	20,24	0,34	1,85	0,16	0,60	47,91

химического обогащения графитсодержащих сланцев проявления Захчахона Кашкадарьинской области в соответствии с ГОСТ 17022-81 соответствует марке ГТ-3 [5, 6].

Для изучения процессов фазообразования в системе каолин-графит при получении графитсодержащих керамических материалов процесс высокотемпературного синтеза проводили в нейтральной среде для предотвращения окисления графита. Синтез проводился в трубчатой печи в среде азота при 1400 °С. Были составлены композиции с содержанием каолина обогащенного Ангреноского месторождения, шамота и графита (от 5 до 50 мас.%), химический состав которых приведен в табл. 1.

Минералогический состав обожженных керамических материалов установлен с помощью полуквантитативного рентгенографического анализа. Зависимость содержания основных кристаллических фаз в зависимости от содержания графита приведена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Физико-механические свойства синтезированных материалов закономерно изменяются в зависимости от химического состава керамических масс: составы №13-15 с содержанием графита более 40 мас.% обладают высокими значениями пористости и водопоглощения (от 5,8 до 8,8%) (рис. 2). Оптимальными свойствами обладают составы № 6-10 с содержанием графита от 5 до 25 мас.%. Свойства и минералогический состав обожженных керамических масс в системе графит-каолин № 6-15 закономерно изменяются в зависимости от соотношения в них содержания оксидов кремния, алюминия и графита (рис. 1, 2). Основными кристаллическими фазами во всех составах являются муллит, силлиманит и графит, в небольших количествах присутствуют анортит, кристобалит и нитрид алюминия.

Соотношение SiO₂/Al₂O₃ в системе изменяется незначительно от 1,34 до 1,43. Соотношение Al₂O₃/C изменяется довольно значительно от 8 до 0,4. В составах №6-10 высокое содержание оксидов SiO₂ и Al₂O₃ приводит к образованию силлиманита и муллита, образующийся при кристаллизации муллита из псевдокаолинита избыток SiO₂ кристаллизуется в виде кристобалита, а также связывается в составе анортита. В составах с преобладающим содержанием графита (№13-15) вследствие создания сильновосстановительной среды, происходит синтез нитрида алюминия, при этом содержание муллита резко сокращается. Составы № 12-15 по химическому составу могут быть отнесены к алюмосиликатным полукислым (Al₂O₃ менее 28%), составы №6-11 - к шамотным и каолиновым огнеупорам (Al₂O₃ от 28 до 45%).

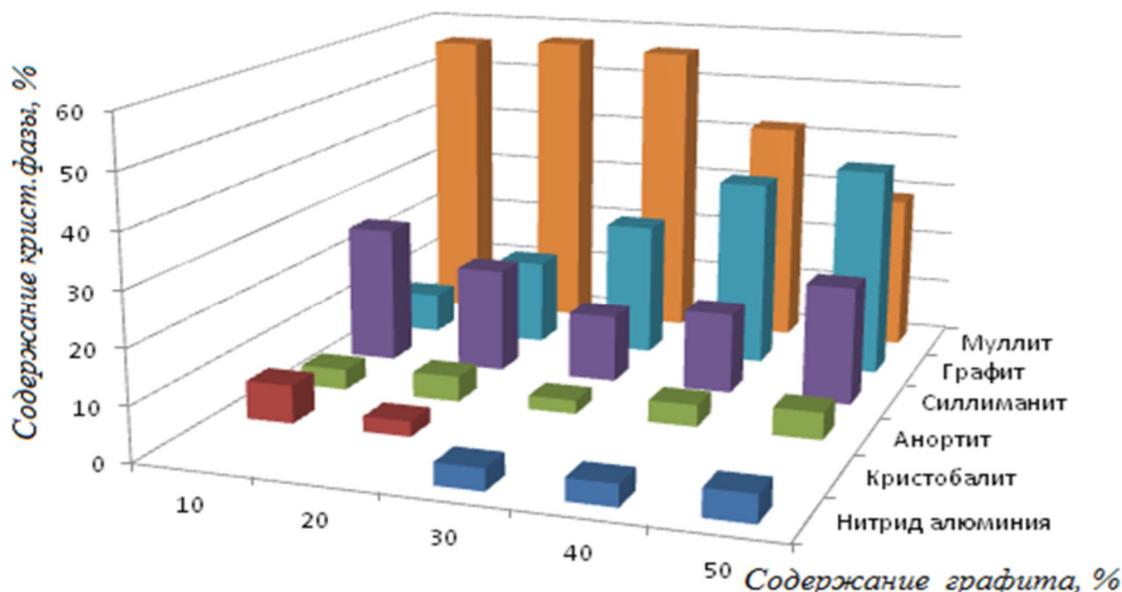


Рис. 1. Зависимость содержания основных кристаллических фаз в зависимости от содержания графита.



Рис. 2. Зависимость свойств синтезированных материалов от содержания графита.

В связи с кратковременностью термообработки (время обжига 1 ч.), образование муллита протекает не полностью, некоторая часть кристаллической фазы представлена силлиманитом. Эти согласуются с данными Н. Schneidera [7], согласно которым муллит образуется при различных соотношениях Al-Si и характеризуется как твердый раствор состава $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$, с x в диапазоне от около 0 до 0,9 (от 55 до 90 мол.% Al_2O_3). При этом при $x=0$ образуется кристаллическая фаза силлиманита, при $x=0,25$ – фаза муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, при $x=0,4$ – фаза муллита $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Для более полного обеспечения перехода силлиманита в муллит необходимо увеличить время термообработки (в зависимости от состава – от 40 до 60 ч.). Необходимо отметить, что структура силлиманита и муллита очень похожа и представляет собой цепочечный силикат, состоящий из деформированных октаэдров Al-O в углах и центре каждой элементарной ячейки, проходящей параллельно оси c. Цепи шиты с помощью тетраэдров SiO_4 и AlO_4 [8]. Структура и химическая формула муллита до сих пор является причиной научных дискуссий, некоторыми исследователями силлиманитовая фаза представляется в виде переходной неравновесной модификации муллита.

При этом в зависимости от температуры синтеза и атмосферы муллит способен включать в себя ряд катионов переходных металлов и другие примесные атомы. Согласно Бирюковой А.А. [9] введение некоторых оксидомодификаторов способствует кристаллизации муллита и интенсифицирует процессы муллитообразования при более низких температурах.

Другой характеристикой муллита является его температурно-устойчивая дефектная структура, которая позволяет получать изоморфные твердые растворы замещения [10]. Этот фактор

является основным при синтезе муллита из природных сырьевых материалов, которые содержат широкий ряд примесей оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Связывание оксидов-примесей, которые традиционно считаются плавнями, в составе муллита позволяет получать огнеупоры высокого качества. Температура начала размягчения синтезированных алюмосиликатов зависит от содержания Al_2O_3 и составляет для муллита $1880^\circ C$.

Муллитизация образцов закономерно возрастает при увеличении содержания графита в массах, что связано с интенсификацией процессов спекания и ускорении твердофазовых процессов синтеза. Однако при содержании углерода выше 30 мас.% одновременно наблюдается и рост пористости, а также водопоглощения образцов, что отрицательно сказывается на их химической устойчивости, в частности шлакостойчивости.

Огнеупорность керамических образцов, определенная в условиях ТПП «Огнеупор» составила более $1750^\circ C$, что относит их к высокоогнеупорным материалам. Определение шлакостойчивости керамических образцов при $1500^\circ C$ по отношению к металлургическому шлаку АГМК показало наилучшие показатели для составов № 7 и 8. Как известно, шлакостойчивость алюмосиликатных керамических материалов зависит от общего содержания Al_2O_3 , строения огнеупора (в том числе наличия и расположения пор) и от химического состава связки [11].

Для оценки шлакостойчивости важное значение имеет изучение взаимодействия с CaO, содержащемся во многих металлургических шлаках. Теоретический анализ диаграммы вязкости шлаков системы CaO- Al_2O_3 - SiO_2 при $1900^\circ C$ [12] показал, что составы № 12-15 образуют с металлургическим шлаком более вязкие растворы и в меньшем количестве, чем шамотные ог-

неупоры состава № 6-11. Однако экспериментально было установлено, что составы № 6-9 отличаются более высокой шлакоустойчивостью, что объясняется более низкими показателями пористости этих образцов (рис. 2). Анализ экспериментальных данных показал диффузионную природу проникновения шлака через поры керамического образца, при котором важное значение приобретает контроль за пористостью синтезированных материалов.

Немаловажное значение в реальных условиях эксплуатации на шлакоустойчивость керамического изделия оказывает также химический состав связки, в частности содержание Al_2O_3 в материале связки [13, 14]. Микроскопическое исследование образцов показало, что в синтезированных материалах связка представлена стеклофазой, обогащенной фазами кристобалита и графита. Таким образом, огнеупорной основой синтезированных огнеупоров являются муллит, анортит, кристобалит и стеклообразная фаза с высоким содержанием кристобалита и графита.

На основе анализа физико-механических свойств и минералогического состава синтезированных в системе каолин-графит в среде азота образцов, в качестве оптимальных были выбраны составы № 6-8 с содержанием графита от 5 до 15 мас.% с минимальными значениями водопоглощения и кажущейся пористости (рис. 2).

Технологическая схема производства графито-керамических изделий включает следующие этапы:

- подготовка сырьевых материалов и шамота;
- составление и смешивание шихты формовка сырца;
- сушка сырца обжиг полуфабриката.

Для получения графит-керамических огнеупорных изделий в действующую схему получения шамотных огнеупоров была добавлена линия подготовки и дозирования графита. Внедрение разработанной технологии позволит получать высокоогнеупорные шлакоустойчивые изделия на основе не дефицитных сырьевых ресурсов Узбекистана.

Заключение

Синтезированы огнеупорные шамотные материалы на основе системы графит-каолин с использованием графитового концентрата проявления Захчахона и обогащенного каолина Ангрэнского месторождения АКФ-78. Были изучены закономерности кристаллообразования в системе каолин-графит путем проведения синтеза в среде азота при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в трубчатой печи. Синтезированные графитсодержащие алюмосиликатные материалы могут быть использованы для производства кирпича-подстаканника, используемого при разливке черных и цветных металлов.

REFERENCES

1. Lee W. E. "Refractories" in *Comprehensive Composite Materials Vol 4: Ceramic, Carbon and Cement Matrix Composites*, edited by A. Kelly and C. Zweben. Elsevier, 2000 Chap. 4.12, p. 363-373
2. Tetsuo Nakayasu, Yamaguchi-Ken (JP) *Matrix for high-performance ceramic matrix composite*. Application US No. 2001/0008865 A1, 2001.
3. Chuklaya A.M., Goreyeva N.G., Shatilova O.F., Bibayeva V.M. i dr. *Shpinel' no periklazo-uglerodisty ogneupor* [Spinel periclase-carbon refractory]. Patent RF, no. 2167123, 2001.
4. Babakhanova Z., Aripova M., Khodjaev N., Khamidov R. The study of the mineralogical composition and flotation parameters of quartz-graphitized schist. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 343-348.
5. GOST 17022-81. *Grafit. Tipy, marki i obshchiye tekhnicheskkiye trebovaniya* [Graphite. Types, brands and general specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 6 p. (In Russian)
6. Khakberdiyev N.M., Khamidov R.A., Khodzhaev N.T., Babakhanova Z.A., Aripova M.A. Kachestvennaya kharakteristika i vozmozhnosti tekhnologicheskogo obogashcheniya grafitovykh rud proyavleniya Zakhchakhona [Qualitative characteristics and possibilities of technological enrichment of graphite ores Zakhchakhon manifestations]. *Materialy mezhd. nauch.-tekhn. konf. "Mekhanizm effektivnogo razvitiya geologicheskoy otrasli Respubliki Uzbekistan"* [Materials Int. scientific conf. "The mechanism for the effective development of the geological industry of the Republic of Uzbekistan"]. Tashkent, 2014, pp. 532-535.
7. Schneidera H., Schreuerb J., Hildmanna B. Structure and properties of mullite. A review. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 2, 2008, pp. 329-344.
8. David J. Duval, Subhash H. Risbud, James F. Shackelford. *Chapter 2. Mullite. Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*. Springer, 2008, pp. 27-39.
9. Biryukova A.A., Tikhonova T.A., Boronina A.V. Vliyaniye modifitsiruyushchikh dobavok na protsessy mullitooobrazovaniya v kompozitsiyakh sistemy $Al_2O_3 - SiO_2$ [The effect of modifying additives on the processes of mullite formation in the compositions of the $Al_2O_3 - SiO_2$ system]. *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya*, 2011, no. 1, pp. 35-40.
10. Holm J.L. On the energetics of the mullite solid-solution formation in the system $Al_2O_3 - SiO_2$. *Journal of Materials Science Letters*. 2002, no. 21, pp. 1551-1553.
11. Pletnev P. M., Tyul'kin D. S. Strukturno-fazovyye kharakteristiki importnogo ogneupora i mullitkorundovyye sostavy s ispol'zovaniyem yego boya [Structural-phase characteristics of imported refractory and mullite-corundum compositions using its battle]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2013, no. 1/2, pp. 20-25.
12. Dyatlova Ye. M., Kakoshko Ye. S., Podbolotov K. B. Vliyaniye vida syr'ya i aktiviruyushchikh dobavok na protsess spekaniya, svoystva i strukturu keramiki na osnove sistemy $Al_2O_3 - SiO_2$ [Influence of the type of raw materials and activating additives on the sintering process, properties and structure of ceramics based on the $Al_2O_3 - SiO_2$ system]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2013, no. 7/8, pp. 12-19.
13. Lee W. E., Zhang S., Karakus M. Refractories: Controlled microstructure composites for extreme environments. *Journal Of Materials Science*, 2004, no. 39, pp. 6675-6685.
14. Resende W.S., Stoll R.M., Justus S.M., Andrade R.M. and oth. Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, no. 20, pp. 1419-1427.