

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫХ ОГНЕУПОРОВ

УДК 666.762

Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2016.

А. А. БИРЮКОВА^{1*}, Т. А. ТИХОНОВА¹, С. Т. АКЧУЛАКОВА¹,
Т. В. ВАКАЛОВА², Л. П. ГОВОРОВА²

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *biryuk.silikat@mail.ru

²ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, Россия

ВЛИЯНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА

Изучен химико-минералогический состав огнеупорных глин Аркалыкского и бокситов Красноярского месторождений. Установлено, что главным породообразующим минералом аркалыкской глины является каолинит, который при термообработке сырья в интервале 1200-1500 °С преобразуется в муллит и кристобалит. Главным минералом красноярских бокситов является гиббсит, в примесях присутствуют оксиды железа в виде гематита и каолинит. При термообработке боксита в интервале 1150-1400 °С образуются Al_2O_3 , муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), твердый раствор железа в муллите и герцинит ($Fe_2Al_2O_3$). Изучено влияние фторсодержащих добавок NH_4FHF , MgF_2 , CaF_2 на активацию процессов синтеза, спекания и упрочнения структуры муллитовой керамики на основе алюмосиликатного сырья Казахстана. Выявлено, что в композициях без добавок интенсивное муллитобразование происходит при 1350-1450 °С, а в присутствии фторсодержащих добавок - при температуре 1250-1400 °С. Установлено, что добавки NH_4FHF , MgF_2 , CaF_2 способствуют повышению содержания муллита при синтезе алюмосиликатной керамики на основе огнеупорной глины и боксита с 58-67 % до 78-85 %. Показано, что фторсодержащие добавки активизируют процессы спекания и упрочнения алюмосиликатной композиции на основе аркалыкской глины и боксита. Добавки фторсодержащих соединений позволили снизить водопоглощение алюмосиликатной керамики с 5 до 0,5-2 %, и повысить прочность на сжатие с 58 МПа до 65-86 МПа.

Ключевые слова: глина, боксит, каолинит, гиббсит, синтез, фаза, минерализующая добавка, спекание, водопоглощение, структура, прочность.

Введение. Среди множества керамических материалов особую популярность получили алюмосиликатные материалы, сочетающие в себе высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность. Алюмосиликатная керамика применяется во многих отраслях промышленности: в черной и цветной металлургии, в стекольной и цементной отраслях, в строительной индустрии, в машиностроении и так далее [1-11]. Нетрадиционное применение алюмосиликатная керамика получила в нефтегазодобывающей промышленности в качестве проппантов [12-14]. При разработке трудноизвлекаемых нефтяных скважин применяют метод гидроразрыва пласта (ГРП). Суть ГРП заключается в искусственном создании новых и расширении имеющихся в пласте трещин. В образованные трещины жидкостями разрыва транспортируется искусственно полученный зернистый материал (проппант), за-

крепляющий трещины в раскрытом состоянии и после снятия избыточного давления. В результате этого значительно повышается нефтеизвлечение за счет приобщения к выработке слабо дренируемых зон и пропластков.

Современные керамические проппанты, независимо от их разновидности, должны обладать высокой прочностью и низкой насыпной плотностью. Получение гранулированного материала с такими взаимно конкурирующими свойствами является сложной задачей, о чем свидетельствует отечественная и зарубежная практика. Немаловажное значение при производстве проппантов имеет снижение энергозатрат при сохранении прочности готового продукта [14].

Ужесточение требований к материалам специального назначения обуславливает необходимость увеличения доли керамики из синтетического сырья. Однако синтетические материалы

значительно повышают себестоимость конечной продукции, поэтому до сих пор не потеряли актуальность традиционные керамические материалы на основе природного алюмосиликатного сырья, такого как, каолины, огнеупорные глины, бокситы, гидраты и силикаты глинозема. Решение указанных проблем требует разработки новых подходов к комплексному исследованию такого сырья с целью создания новых видов керамических материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, в том числе керамических пропантов.

Анализ научных публикаций зарубежных и отечественных ученых показал, что по-прежнему остается актуальным химическое воздействие на процессы синтеза, спекания и упрочнения алюмосиликатных композиций с помощью модифицирующих добавок.

Опыт российских ученых в области создания керамических пропантов показал, что основной причиной низкой прочности пропантов на основе глинистого сырья является полиморфизм кремнеземистой составляющей, присутствующей в продукте обжига [13-15].

Повышение доли синтезируемого муллита из природного алюмосиликатного сырья с преобладающим содержанием каолинита и примесями свободного кварца возможно при использовании фторсодержащих добавок. Кремнеземистая часть сырья в виде структурной составляющей в решетке каолинита или свободного кварца под действием фтор-иона разлагается непосредственно в процессе синтеза муллита. В частности в работе [16] показано активизирующее действие гидродифторида аммония при разложении каолинита в процессе обжига с последующим синтезом муллита из промежуточных продуктов.

Целью данной работы являлось изучение влияния фторсодержащих добавок на процессы синтеза, спекания и упрочнения муллитосодержащей керамики из природного алюмосиликатного сырья Казахстана.

Методики эксперимента и исходные материалы. В работе были использованы природные бокситы Краснооктябрьского и огнеупорная глина Аркалыкского месторождений.

Исследование химико-минералогического состава исходных материалов и структурно-фазовых преобразований при термообработке керамических композиций на их основе проводили с привлечением химического, микроскопического, рентгеноструктурного и термического методов

анализа. Изготовление образцов керамики производили с применением приемов, принятых в технологии керамических и огнеупорных материалов, а оценку их свойств по методикам и требованиям ГОСТов на соответствующую продукцию.

Термический анализ проб проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Нагрев проб осуществлялся со скоростями 10°C/мин., 15°C/мин., в атмосфере высокоочищенного аргона. Обработка результатов, полученных с помощью STA 449 F3 Jupiter, производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Микроскопические исследования проб проводили под микроскопами МИН-8 и OLYMPUS в проходящем свете в иммерсионной среде и в полированных шлифах в отраженном свете с помощью программы Stream Basic R.

Рентгеноструктурный анализ исходного сырья проводили на дифрактометре D8 Advance (DRKER), излучение α -Cu.

Химический анализ исходного сырья проводили в специализированной лаборатории по сертифицированным методикам на современном оборудовании. Химические составы исходных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Содержание компонентов, мас. %								
	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	П.п.п
<i>глина аркалыкская</i>									
На воздушно-сухое вещество	37,2	< 0,1	0,83	40,4	1,93	0,32	0,12	2,7	16,40
На прокаленное состояние	44,5	0,12	0,99	48,3	2,3	0,38			-
<i>боксит краснооктябрьский</i>									
На воздушно-сухое вещество	7,6	< 0,1	1,14	47,8	17,3	0,03	0,03	3,5	22,5
На прокаленное состояние	9,7	0,1	1,4	61,5	22,1	-	-	5,2	-

Огнеупорная глина. Основными породообразующими минералами пробы огнеупорной глины Аркалыкского месторождения являются каолинит и в меньшей степени – гиббсит (рисунок 1, 2). В пробе присутствует незначительное количество мусковита, кварца – SiO₂ и примесей железа в виде гематита, гриналита.

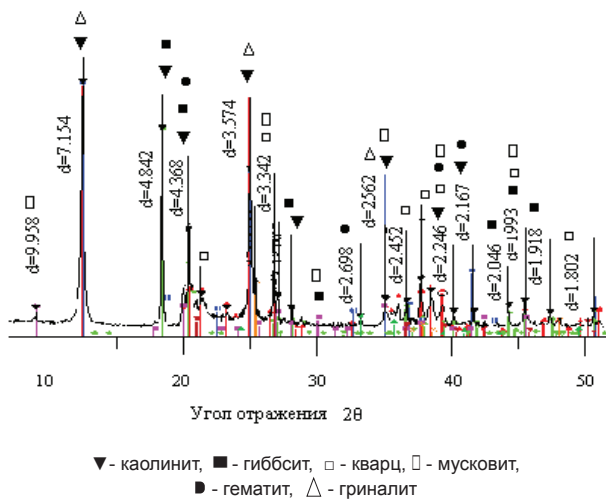


Рисунок 1 – Дифрактограмма аркалыкской глины

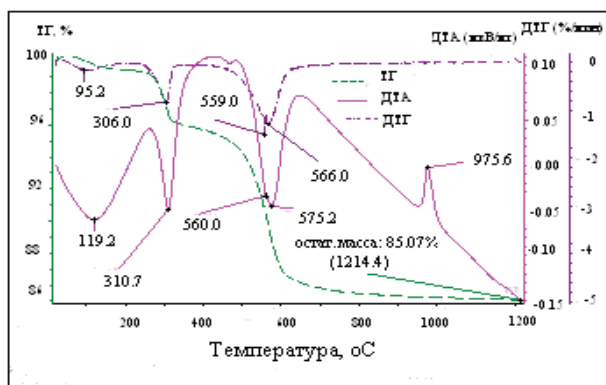


Рисунок 2 – Термограмма аркалыкской огнеупорной глины

Микроскопическое исследование пробы огнеупорной глины показало, что каолинит присутствует в виде бесцветных пластинок псевдогексагонального облика с показателем светопреломления $N_p = 1,57$; $N_g = 1,56$. Гиббсит (гидраргиллит) – бесцветный чаще таблитчатой или чешуйчатой и реже волокнистой формы. Показатель светопреломления гиббсита – $N_g = 1,59$; $N_p = 1,57$. Зерна кварца имеют гексагональный облик, с $N_g = 1,55$; $N_p = 1,53$.

На кривой ДТА пробы огнеупорной глины отмечены эндотермические эффекты с максимальным развитием при 119,2 °С, 310,7 °С, 560 °С, 575,2 °С. На кривой ДТГ им соответствуют минимумы при 95 °С, 306 °С, 559 °С, 566 °С. Все они развиты на фоне снижения массы навески. Сочетание экзотермического эффекта с пиком при 975,6 °С, развитым на фоне стабильной массы с эндотермическим эффектом с экстремумом при 560 °С можно интерпретировать как проявление каолинита.

Эндотермический эффект с максимальным развитием при 575,2 °С относится к процессу

энантиотропного полиморфного превращения кварца. Сочетание эндотермических эффектов с экстремумами при 310,7 °С и 575,2 °С отражает наличие гиббсита.

Таким образом, аркалыкская глина по химическому составу представляет собой высокоосновное сырье с содержанием Al_2O_3 в прокаленном состоянии 48,3 мас.% и средним содержанием красящих оксидов ($Al_2O_3 + TiO_2$ - 4,63 мас.%).

По минералогическому составу глина представляет собой полиминеральное сырье преимущественно каолинитового состава с примесью в глинистой части гидраргиллита (гиббсита). В грубодисперсной части в качестве непластичной примеси фиксируется наличие гематита и кварца, который обуславливает относительно невысокую прочность на сжатие керамики после обжига образцов.

Огнеупорность аркалыкской глины по данным проведенных испытаний составила 1680-1730 °С.

Бокситы. Данные таблицы 1 показывают, что бокситы отличаются высоким содержанием оксидов алюминия и железа и низким – оксидов кремния.

Комплекс методов исследования сырья, использованный в работе показал, что проба бокситов представлена основными минералами гиббситом $Al(OH)_3$ и каолинитом $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ с характерными для них линиями на дифрактограмме. В пробе присутствует значительное количество примесей железа в виде гематита и незначительное – кварца (рисунки 3, 4).

Минералы, присутствующие в пробе боксита, имеют характерные для них оптические свойства.

Наличие установленных фаз подтверждается и данными термического анализа пробы боксита (рисунок 4).

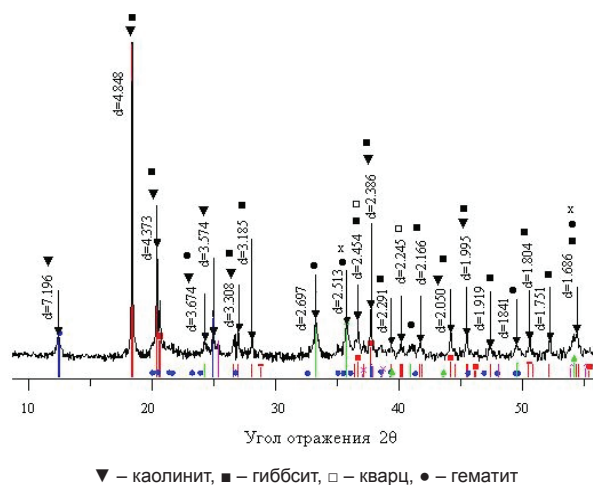


Рисунок 3 - Дифрактограмма пробы краснооктябрьского боксита

На кривой ДТА отмечены эндотермические эффекты с максимальным развитием при 125,2 °С, 330 °С, 548,8 °С. На кривой ДТГ им соответствуют минимумы при 108,4 °С, 320,4 °С, 535,6 °С. Кроме того, в области развития наиболее интенсивного эндотермического эффекта с экстремумом при 330 °С зафиксированы дополнительные минимумы при 287 °С, 313 °С, 351,3 °С. Все эффекты развиты на фоне снижения массы навески. Это является свидетельством поэтапной дегидратации минералов, присутствующих в боксите (гиббсита, каолинита).

Таким образом, по химико-минералогическому составу краснооктябрьский боксит представляет собой гематит-бемит-каолинитовую породу. Высокое содержание железистых примесей в данном случае может обуславливать хорошее спекание керамических композиций с его участием с формированием достаточно прочных структур.

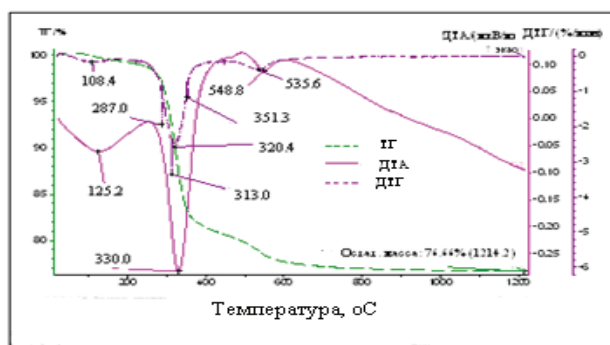


Рисунок 4 – Термограмма пробы краснооктябрьского боксита

Экспериментальная часть и обсуждение результатов исследований. Для изыскания возможности улучшения функциональных свойств керамики на основе аркалыкской глины и краснооктябрьского боксита за счет активации процессов синтеза муллита и спекания алюмосиликатных композиций системы $Al_2O_3 - SiO_2$ был использован метод применения модифицирующих добавок в виде фторидов одно- и двухвалентных катионов.

В первую очередь была проведена оценка поведения сырья при его термообработке.

Для этого нами были подготовлены массы из бокситов и огнеупорной глины с использованием в качестве связки раствора лигносульфоната технического плотностью 1,23 г/см³. Из полученных масс были изготовлены образцы диаметром 26 мм методом прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении 50 МПа. После сушки в естественных условиях образцы обжигали в интервале 1200-1500 °С.

Обожженные образцы подвергали испытанием для определения свойств, характеризующих спекание керамических композиций (таблица 2).

Таблица 2 – Состав и свойства обожженных керамических образцов из бокситов и огнеупорной глины

Температура обжига, °С	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Краснооктябрьский боксит					
1200	13,9	36,6	1,89	19,2	26,3
1300	18,37	23,8	2,27	10,4	33,2
1350	22,8	16,1	2,53	6,4	38,5
1400	32,9	7,4	2,76	2,7	61,1
Аркалыкская огнеупорная глина					
1200	11,4	30,0	1,90	15,8	25,0
1300	14,0	19,9	2,17	9,2	29,5
1350	15,6	15,4	2,28	6,8	31,7
1400	16,2	14,0	2,29	6,1	35,1
1450	16,3	11,2	2,34	4,8	41,0
1500	16,8	8,6	2,51	4,4	43,2

Результаты исследований показали, что при термообработке сырья в интервале 1200-1500 °С наблюдается снижение показателей открытой пористости и водопоглощения образцов вплоть до 1400 °С (таблица 2). В интервале 1350-1500 °С происходит спекание керамических масс. Причем, образцы из боксита спекаются при более низкой температуре, чем образцы из огнеупорной глины. Образцы с плотной и прочной структурой из боксита получены обжигом при 1350-1400 °С, причем при температуре обжига 1400 °С открытая пористость образцов составила 7,4 %; водопоглощение 2,7 %, а прочность на сжатие – 61 МПа.

Для получения керамики с плотной структурой из аркалыкской глины обжиг образцов необходимо проводить при температуре 1450-1500 °С. Керамика, обожженная при температуре 1500 °С, имеет открытую пористость 8,6%; водопоглощение 4,5 %, а прочность 43 МПа. Пониженная прочность образцов из огнеупорной глины по сравнению с образцами из боксита можно объяснить присутствием свободной кремнеземистой составляющей в структуре керамики из глины после обжига.

Исходя из вышесказанного, очевидно, что боксит спекается при более низкой температуре обжига, чем аркалыкская глина, вследствие высокого содержания примесей железа в сырье. Это говорит о том, что краснооктябрьский боксит можно использовать как спекающий компонент шихты при получении муллитовой керамики.

Рентгенофазовый анализ продуктов обжига (1450-1500 °С) огнеупорной глины показал, что фазовый состав представлен в основном муллитом (67 %), кристобалитом и кварцем (25 %) и примерно 8 % составляют фазы, образованные примесями в сырье, что соответствует расчетным данным согласно химическому анализу сырья (рисунок 5).

Поэтому температурный интервал (1450-1500 °С) можно считать температурой полноты синтеза муллита на основе огнеупорной глины.

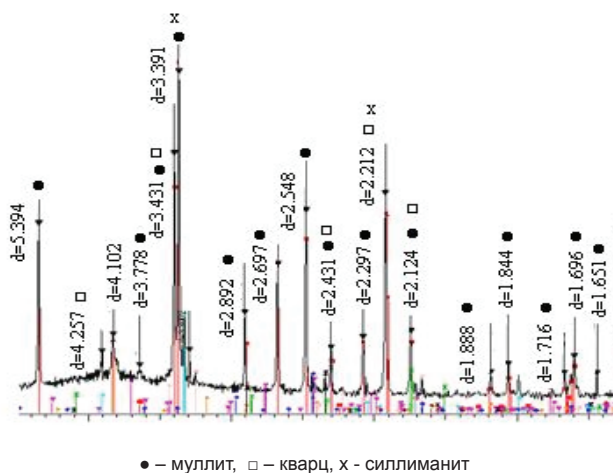


Рисунок 5 - Дифрактограмма продуктов обжига огнеупорной глины при 1450-1500 °С

С целью повышения плотности структуры и прочности алюмосиликатных композиций на основе исследуемого сырья в работе рассматривалась активация процессов синтеза и спекания алюмосиликатных композиций добавками фторидов в виде соединений NH₄FHF, MgF₂ и CaF₂. Влияние добавок минерализаторов изучали на композиции, содержащей огнеупорную глину и боксит в соотношении 7:3. Согласно результатам химического анализа, такое соотношение компонентов позволит синтезировать керамику с максимальным содержанием муллита.

Добавки фторидов в количестве 5 % сверх 100 % шихты вводили в сырьевую смесь, затем подвергали совместному измельчению до полного прохождения материала через сито 0,063 мм. Из полученных композиций были изготовлены образцы по вышеописанному методу. Обжиг проводили в интервале 1250-1500 °С с выдержкой при максимальной температуре обжига 1 час.

Степень спекания исследуемых композиций оценивали по показателям открытой пористости, водопоглощения и прочности обожженной керамики (таблица 3, рисунок 6).

Таблица 3 – Свойства образцов алюмосиликатного состава с 5% фторсодержащих добавок

Добавка	Температура обжига, °С	Свойства образцов			
		Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
Без добавок	1250	45,1	21,1	1,87	32
	1300	38,4	20,2	1,90	35
	1350	30,6	16,1	1,95	37
	1400	23,6	11,8	2,0	42
	1450	13,4	5,6	2,39	48
	1500	11,8	4,9	2,40	58
NH ₄ F·HF	1250	34,6	18,2	1,90	47
	1300	33,8	17,7	1,91	49
	1350	26,3	13,3	1,98	50
	1400	12,3	6,3	2,28	52
	1450	7,4	3,1	2,40	54
	1500	4,3	1,7	2,54	65
MgF ₂	1250	35,9	19,7	1,82	37
	1300	32,3	17,2	1,88	38
	1350	20,2	10,3	1,96	45
	1400	6,4	3,1	2,35	55
	1450	3,2	1,5	2,13	70
	1500	2,3	0,9	2,56	86
CaF ₂	1250	37,4	20,8	1,80	39
	1300	34,4	18,2	1,89	41
	1350	26,9	12,5	2,15	43
	1400	13,2	5,5	2,40	59
	1450	3,0	1,2	2,48	68
	1500	1,5	0,6	2,55	83

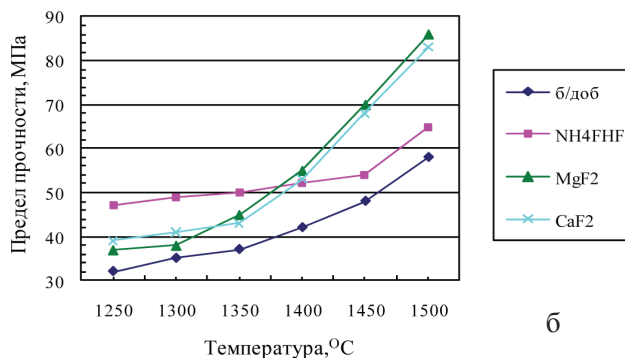
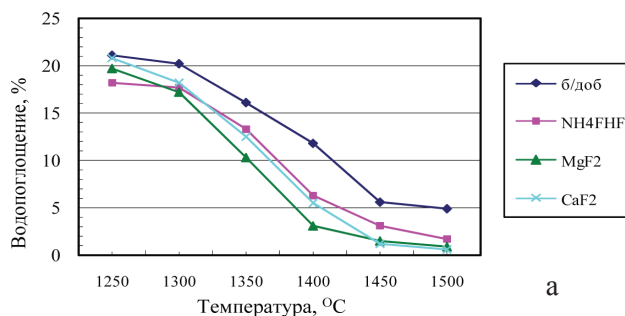


Рисунок 6 - Влияние фторсодержащих добавок на водопоглощение (а) и прочность (б) керамических образцов, обожженных при различных температурах

Результаты экспериментов (таблица 3, рисунок 6) показали, что алюмосиликатную керамику с плотной и прочной структурой можно получить обжигом при температуре 1450-1500 °С. При этом открытая пористость образцов составила 11,8 %, водопоглощение 4,9 %, прочность на сжатие 58 МПа. Применение фторсодержащих добавок позволило активизировать процессы синтеза муллита и спекание алюмосиликатных композиций, что снизило открытую пористость керамических образцов до 1,5-4,3 %, водопоглощение - 0,6-1,7 %, а прочность на сжатие повысить до 65-86 МПа. Активирующее действие гидрофторида аммония можно объяснить образованием газообразных продуктов в процессе обжига композиций, разрыхляющих структуру исходных материалов с возникновением промежуточных соединений, таких как фтортопаз, преобразующийся затем во вторичный муллит.

Активацию процессов синтеза муллита, спекания и упрочнения структуры керамики добавками двухвалентных катионов (MgF_2 , CaF_2) можно объяснить образованием при температуре 1300-1380 °С таких соединений как кордиерит и анортит, снижающих вязкость эвтектического расплава. Это способствует увеличению поверхности смачивания синтезируемой кристаллической фазы муллита, что облегчает процесс его образования, рекристаллизации и обеспечивает увеличение прочностных свойств образцов.

Фазовый состав продуктов обжига композиции без добавок принят нами как образец сравнения.

Согласно результатам рентгенофазового анализа количество образовавшегося муллита в продуктах обжига при 1450-1500 °С алюмосиликатной композиции без добавок составило 68 %. При введении в состав шихты добавок NH_4FHF , MgF_2 , CaF_2 в продуктах обжига уже при температуре 1250 °С количество образовавшегося муллита соответственно составило – 93, 87 и 66 % от реально возможного выхода. Это говорит о том, что добавки минерализаторов активизируют процессы синтеза муллита, спекания алюмосиликатных композиций и снижают температуру обжига керамики на основе природного сырья.

Выводы. Выявлено, что фторсодержащие добавки в виде соединений NH_4FHF , MgF_2 , CaF_2 способствуют активации процессов синтеза муллита и спекания композиций на основе природного алюмосиликатного сырья.

Активирующее действие гидрофторида аммония можно объяснить образованием газообраз-

ных продуктов в процессе обжига композиций, разрыхляющих структуры исходных материалов с возникновением промежуточных соединений, таких как фтортопаз, преобразующийся затем во вторичный муллит.

Добавки двухвалентных катионов (MgF_2 , CaF_2) образуют такие соединения, как кордиерит и анортит, снижающие температуру появления эвтектического расплава до 1300-1350 °С, способствующего увеличению поверхности смачивания синтезируемой кристаллической фазы муллита, что облегчает процесс его образования, рекристаллизацию и обеспечивает увеличение прочностных свойств образцов.

Добавки фторсодержащих соединений позволили снизить водопоглощение алюмосиликатной керамики с 5 % до 0,5-2 %, и повысить прочность на сжатие с 58 до 65-86 МПа

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Огнеупоры и их применение. Под редакцией Инамура Я. Перевод с японского Тихонова А.А. - М.: Металлургия. - 1984, - 445 с.
- 2 Сандуца Т.М., Дергапуцкая Л.А. Получение шамотных легковесных огнеупоров. // Огнеупоры. - 1992. - № 7-8. - С. 19-21.
- 3 Соков В.Н., Метанидзе Т.А. Термостойкие шамотные легковесные огнеупоры. // Огнеупоры. - 1992. - № 9-10. - С. 25-27.
- 4 Хлыстов А.И., Соколова С.В. О службе шамотных огнеупоров в футеровке керамитообжигательных печей. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2007. - № 5. - С. 41-46.
- 5 Франкен М., ван Беркель П. Огнеупоры для алюминиевой промышленности. Плавильные печи и миксеры. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2009. - № 6. - С. 35-42.
- 6 Швецов Р.Н., Третьякова Ю.Ю., Пилипчатин Л.Д. Разработка безусадочной муллитокорундовой массы для футеровки сталеразливочного ковша. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2008. - № 10. - С. 30-36.
- 7 Мигаль В.П., Маргишвили А.П., Скурихин В.В. и др. Муллитовые изделия для лещади доменных печей. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2010. - № 3. - С. 39-46.
- 8 Гончаров Ю.И., Альков Ю.Т., Терсенова Л.А. Коррозионная стойкость огнеупоров ряда муллит-корунд к расплавам минераловатного производства. // Огнеупоры. - 1992. - № 11-12. - С. 18-22.
- 9 Субочев И.Г., Дергапуцкая Л.А., Еремина И.В. Анализ производства и применения муллитокремнеземистых стекловолокнистых огнеупоров и перспективы увеличения их выпуска на Северском доломитном комбинате. // Огнеупоры. - 1992. - № 5. - С. 33-36.
- 10 Масленникова Г.Н. Некоторые направления развития алюмосиликатной керамики. // Стекло и керамика. - 2001. - № 2. - С. 10-14.
- 11 Белогурова О.А., Гришин Н.Н. Высокотермостойкие муллитографитовые материалы. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2008. - № 9. - С. 35-39.
- 12 Усова З.Ю., Погребенков В.М. Керамический проппант на основе бората алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. - 2012. - № 1-2. - С. 28-32.

13 Pogrebenkov V.M., Reshetova A.A., Vakalova T.V. Criteria for selecting clay initial materials for making aluminum silicate proppants // *Glass and Ceramics* (English translation of *Steklo i Keramika*). - 2009. - Vol. 66, N 9-10. - P. 313-317.

14 Вакалова Т. В., Решетова А. А. Физико-химические и технологические факторы повышения прочности алюмосиликатных пропантов из глинистого сырья // *Новые огнеупоры*. - 2011 - № 3 - С. 46-47.

15 Вакалова Т.В., Решетова А.А., Погребенков В.И., Верещагин В.И. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья // *Огнеупоры и техническая керамика*. - 2009. - N 7-8 - С.74-81

16 Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Черноусова О.А. Структурно-фазовые превращения при обжиге нового керамического сырья - топазсодержащих пород // *Стекло и керамика*. - 2002. - № 6 - С. 24-27.

REFERENCES

1 *Ogneupory i ikh primeneniye*. (Refractories and their application). under the editorship of Inamura Ya. Translation from Japanese Tikhonov A.A. Moscow: Metallurgy. **1984**. 445. (in Russ.)

2 Sandutsa T.M., Dergaputskaya L.A. *Poluchenie shmatnykh legkovesnykh ogneuporov* (Obtaining of chamotte lightweight refractories). *Ogneupory = Refractory materials*. **1992**. 7-8, 19-21. (in Russ.)

3 Sokov V.N., Metanidze T.A.. *Termostojkie shmatnye legkovesnye ogneupory* (Heat-resistant chamotte lightweight refractories *Ogneupory = Refractory materials*. **1992**. 9-10, 25-27. (in Russ.)

4 Hlystov A.I., Sokolova S.V. *O sluzhbe shmatnykh ogneuporov v futerovke keramzitoobzhigatel'nykh pechej* (About service of the chamotte refractory materials in lining of expanded clay furnaces) *Ogneupory i tehnikeskaya keramika = Refractory materials and technical ceramics* **2007**. 5, 41-46 (in Russ.)

5 Franken M., van Berkel P. *Ogneupory dlya aljuminievoj promyshlennosti. Plavil'nye pechi i miksery* (Refractory materials for the aluminum industry. Melting furnaces and mixers) *Ogneupory i tehnikeskaya keramika = Refractory materials and technical ceramics*. **2009**. 6, 35-42 (in Russ.)

6 Shvetsov R.N., Tretyakova Yu.Yu., Pilipchatin L.D. *Razrabotka bezusadochnoj mullitokorundovoj massy dlya futerovki stalerazlivochnogo kovsha*. (Development of nonshrinking mullite-corundum mixture for lining of a steel casting ladle) *Ogneupory and technical ceramics = Refractory materials and technical ceramics*. **2008**. 10, 30-36 (in Russ.)

7 Migal V.P., Margishvili A.P., Skurikhin V.V. *Mullitovye izdeliya dlya leshhadi domennykh pechej* (Mullite product for bed of blast furnaces) *Ogneupory and technical ceramics = Refractory materials and technical ceramics*. **2010**. 3, 39-46 (in Russ.)

8 Goncharov Yu.I., Al'kov Yu.T., Tersenova L.A. *Korroziionnaya stojkost' ogneuporov ryada mullit-korund k rasplavam mineralovotnogo proizvodstva* (Corrosion resistance of refractory materials of a row mullite-corundum to mineral-cotton production melts). *Ogneupory = Refractory materials*. **1992**. 11-12, 18-22 (in Russ.)

9 Subochev I.G., Dergaputskaya L.A., Eremina I.V. *Analiz proizvodstva i primeneniya mullitokremnezemistykh steklovoloknistykh ogneuporov i perspektivy uvelicheniya ih vypuska na Severskom dolomitnom kombinat* (The analysis of production and application of the mullite siliceous glass-fiber refractory materials and prospect of their production increase at the Severusk dolomite combine). *Ogneupory = Refractory materials*. **1992**. 5, 33-36 (in Russ.)

10 Maslennikova G.N. *Nekotorye napravleniya razvitiya aljmosilikatnoj keramiki* (Some directions of development of silica-alumina ceramics). *Steklo i keramika = Glass and ceramics*. **2001**. 2, 10-14 (in Russ.)

11 Belogurova O.A., Grishin N.N. *Vysokotermostojkie mullitografitovye materialy* (High-heat-resistant mullite graphitic materials). *Ogneupory i tehnikeskaya keramika = Refractory materials and technical ceramics*. **2008**. 9, 35-39 (in Russ.)

12 Usova Z.Yu., Pogrebenkov V.M. *Keramicheskij proppant na osnove borata aljuminiuma* (Ceramic proppant on the basis of aluminum borate). *Ogneupory i tehnikeskaya keramika = Refractory materials and technical ceramics* **2012**. 1-2, 28-32 (in Russ.)

13 Pogrebenkov V.M., Reshetova A.A., Vakalova T.V. Criteria for selecting clay initial materials for making aluminum silicate proppants. *Glass and Ceramics* **2009**. 66, 9-10. 313-317 (in Eng.)

14 Vakalova T.V., Reshetova A.A. *Fiziko-khimicheskie i tehnologicheskie faktory povysheniya prochnosti aljmosilikatnykh proppantov iz glinistogo syr'ya* (Physicochemical and technology factors of increase of durability of silica-alumina proppants from clay raw materials) *Novye ogneupory = New Refractory materials* **2011**. 3, 46-47 (in Russ.)

15 Vakalova T.V., Reshetova A.A., Pogrebenkov V.M., Vereshhagin V.I. *Aktivatsiya processa sinteza mullita i spekaniya aljmosilikatnoj keramiki na osnove ogneupornogo glinistogo syr'ya* (Activation of process of synthesis of mullite and agglomeration of silica-alumina ceramics on the basis of fire-resistant clay raw materials). *Ogneupory i tehnikeskaya keramika = Refractory materials and technical ceramics* **2009**. 7-8, 74-81 (in Russ.)

16 Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Chernousova O.A. *Strukturno-fazovye prevrashheniya pri obzhige novogo keramicheskogo syr'ya - topazsoderzhashhih porod* (Structural and phase transformations when roasting new ceramic raw materials - the topaz-bearing rocks). *Steklo i keramika = Glass and ceramics* **2002**. 6, 24-27 (in Russ.)

Түйіндеме

Арқалықтың отқа төзімді саздарының және Краснооктябрьск кен орындарының бокситтерінің химиялық - минерологиялық құрамы зерттелді. Негізгі жыныс түзгіш минерал – Арқалықтың сазы каолинит, оны 1200-1500 °С аралығында термиялық өңдегенде муллит пен кристобалитке түрленеді. Краснооктябрьск бокситтерінің негізгі минералдары - гиббсит, қоспаларда каолинит және темір оксидтері гематит түрінде кездеседі. 1150-1400 °С аралығында бокситтерді термиялық өңдегенде корунд (Al₂O₃) муллит (3Al₂O₃ 2SiO₂) герцинит (FeOAl₂O₃) және муллиттегі темірдің қатты ерітіндісі түзіледі. Қазақстанның алюмосиликатты шикізаты негізіндегі муллитті керамикаларды синтездеу үрдісіне, күйежентектелуіне, құрылысының орнығына құрамында фторы бар қосылыстардың MgF₂, NH₄FHF, CaF₂ әсері зерттелді. Қоспасыз композиционерде муллит 1350-1450 °С аралығында қарқынды түзілетіні, ал фторқұрамды қоспаларының қатысуында 1250-1400 °С температурада түзілетіні анықталды. MgF₂, NH₄FHF, CaF₂ қоспалары отқа төзімді саздар мен бокситтер негізіндегі алюмосиликатты керамикаларды синтездегенде муллиттер құрамының 58-67 %-дан 78-85 %-ға дейін артуына ықпал ететіні анықталды. Фторқұрамды қоспалардың күйежентектелу үрдісін белсендіретіні және Арқалық сазы мен бокситтері негізіндегі алюмосиликатты композицияларды нығайтатыны көрсетілді. Фторқұрамды

қосылыстардың қоспалары алюмосиликатты керамикалардың суды сіңіруін 5 %-дан 0,5-2 %-ға дейін төмендеуіне және қысуға беріктігін 58 МПа-дан 65-86 МПа-ға дейін арттыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: балшық, боксит, каолинит, гиббсит, синтез, фаза, минералдаушы қоспа, күйежентектелу, суды сіңіру, құрылыс, беріктік.

Summary

The chemical and mineralogical composition of refractory clays of Arkalyk and bauxites of Krasnooktyabrsk deposits is studied. It is established that the main rock-forming mineral of Arkalyk clay is kaolinite which at heat treatment of raw materials in the range of 1200-1500 °C will be transformed into mullite and cristobalite. The main mineral of the Krasnooktyabrsk bauxites is gibbsite. In the impurities there are high content of iron oxides in the form of hematite and low – of kaolinite. Corundum (Al_2O_3), mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), solid solution of iron in mullite and hercynite ($Fe_2Al_2O_3$) are formed at heat treatment of bauxite in the range of 1150-1400 °C. Influence of fluorinated additives NH_4FHF , MgF_2 , CaF_2 on activation of processes of synthesis, agglomeration and hardening of structure of mullite ceramics on the basis of silica-alumina raw materials of Kazakhstan is studied. It is revealed that in compositions without additives the intensive mullite forming proceeds at 1350-1450 °C, and in the presence of fluorinated additives - at temperature 1250-1400 °C. It is established that additives of NH_4FHF , MgF_2 , CaF_2 promote increase of the content of mullite at synthesis of silica-alumina ceramics on the basis of refractory clay and bauxite from 58-67 % up to 78-85 %. It is shown that fluorinated additives intensify processes of agglomeration and hardening of silica-alumina composition on the basis of Arkalyk clay and bauxite. Additives of fluorinated compounds allowed to reduce water absorption of silica-alumina ceramics from 5 to 0,5-2 %, and to increase durability on compression from 58 МПа up to 65-86 МПа.

Keywords: clay, bauxite, kaolinite, gibbsite synthesis, phase, mineralizing additive, sintering, water absorption, structure, strength

Поступила 29.12.2015