

Научная статья
УДК 666.762.14
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.038

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

²*d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455*

Аннотация

Рассматривается получение муллитокремнеземистых огнеупоров на основе продуктов переработки нефелина с применением алюмофосфатной связки. Приведены зависимости физико-технических свойств полученного продукта от плотности связующего. Исследованы фазовые превращения муллитокремнеземистого огнеупора при термообработке в пределах 600÷1200 °С.

Ключевые слова:

нефелин, муллит, безобжиговый огнеупор, алюмофосфатная связка, фазовый состав

Для цитирования:

Яковлев К. А. Майоров Д. В. Получение муллитокремнеземистых безобжиговых огнеупоров на основе продуктов переработки нефелина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 226–231. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.038

Original article

MULLITE-SILICA REFRACTORIES BASED ON THE PRODUCTS OF THE NEPHELINE PROCESSING SYNTHESIS

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

²*d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455*

Abstract

Mullite-silica refractories based on the products of the nepheline processing and aluminophosphate binder were obtained. The effect of binder density on the physical and technical properties of the material was shown. Phase transformations in the mullite-silica materials after heat treatment from 600 to 1200 °C were investigated.

Keywords:

nepheline, mullite, unburned refractories, aluminophosphate binder, phase composition

For citation:

Yakovlev K. A., Mayorov D. V. Mullite-silica refractories based on the products of the nepheline processing synthesis // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 226–231. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.038

Введение

Муллит находит широкое применение в различных отраслях науки и техники благодаря высокой химической и термической стойкости, механической прочности, низкому коэффициенту тепло- и электропроводности, высокому сопротивлению ползучести, пропусканию инфракрасного света [1–3]. В частности, муллит является основным компонентом в составе обычной (посуда и строительные изделия, огнеупоры) и специальной керамики (например, высокотемпературные технические материалы, теплообменники, оптические материалы, керамические фильтры, каталитические нейтрализаторы) [4–6]. Как правило, муллит получают путем спекания смесей, содержащих в той или иной форме Al_2O_3 и SiO_2 . Однако основной трудностью при синтезе материала является необходимость применения высоких температур. Поэтому актуально проведение исследований в направлении изыскания новых эффективных способов синтеза с целью получения высококачественной муллитовой керамики при более низких температурах.

Безобжиговыми огнеупорами (unburned refractories) принято называть изделия из огнеупорных материалов и связки, приобретающие требуемые свойства при сушке в температурном диапазоне до 200 °С. После нагрева изделий при температурах, превышающих 200÷800 °С, последние считают

термообработанными [7]. В качестве связки для производства безобжиговых огнеупоров могут выступать глины, керамические суспензии, растворы фосфатов, щелочные силикаты (жидкое стекло), термопластичные и термореактивные смолы и др.

Нефелин $((\text{Na}_{0,78}\text{K}_{0,22})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ является практически неограниченным сырьевым источником для получения, в частности, гидроксидов и оксидов алюминия, а также диоксида кремния. Поэтому представляло значительный научный и практический интерес провести исследования по синтезу безобжиговых муллитсодержащих огнеупоров на основе продуктов переработки нефелина.

Экспериментальная часть и методы

В процессе исследований был использован нефелиновый концентрат (НК) состава (мас. %): Al_2O_3 – 28,59; Na_2O — 14,05; K_2O — 7,25; Fe_2O_3 — 3,82; SiO_2 — 43,3; прочие — остальное. Получения диоксида кремния (АК) из НК осуществляли по методу, описанному в работе [8].

В качестве источника получения оксида алюминия использовались кристаллические алюмоаммониевые квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ААК), которые были выделены из растворов, полученных при сернокислотном разложении нефелинового концентрата по методу, позволяющему эффективно отделить раствор от нерастворимого остатка [9]. Полученные ААК подвергались обработке газообразным аммиаком по методике, описанной в работе [10].

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000: запись дифрактограмм производили в диапазоне 2Θ от 6 до 70° в режиме сканирования со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ с шагом $0,02^\circ$, анализ полученных дифрактограмм осуществляли с помощью базы данных PDF-4 2021.

Структурно-поверхностные характеристики диоксида кремния определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и BJH.

Гранулометрический анализ (ГМА) проводили на приборе Shimadzu SAID-201V.

Содержание Al_2O_3 определяли атомно-эмиссионным способом на спектрометре Shimadzu ICPE-9000, Na_2O и K_2O — атомно-эмиссионным способом на спектрометре AAnalyst-400; SO_4^{2-} -ион — методом инфракрасной спектроскопии на приборе ELTRA CS-2000; содержание SiO_2 определяли гравиметрическим способом.

Обсуждение

Полученные образцы АК и ГОА (согласно данным (РФА)) представляли аморфные продукты (рентгенограммы не приводятся).

Химический состав, а также значения удельных поверхности ($S_{\text{уд.}}$) и объема пор ($1,7 \text{ нм} \leq d_{\text{пор}} \leq 300 \text{ нм}$) ($V_{\text{уд.}}$) образцов АК и ГОА приведены в табл. 1. Результаты гранулометрического анализа образцов приведены на рис. 1.

Для получения алюмофосфатного связующего (связки, АФС) часть полученного ГОА растворяли в 65 % H_3PO_4 (осч, ТУ 2612-014-00203677-97) при температуре 95°C и соотношении Ж:Т, обеспечивающим достижение в конечном продукте мольного отношения $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$. Получаемое АФС содержало в своем составе смесь кислых фосфатов Al и представляло собой пересыщенный вязкий раствор плотностью $1,51 \text{ г/см}^3$, который сохранял стабильность в течение нескольких суток. Получение растворов АФС с меньшей плотностью (содержанием Al_2O_3 и P_2O_5) осуществляли разбавлением исходного раствора водой.

Таблица 1

Физико-химические свойства исходных компонентов смеси

Образец	Содержание примесей, мас. %						П. п. п., мас. %	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	SO_4^{2-}			
АК ¹	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	—	13,24 ³	183,04	0,574
ГОА ²		0,27	0,21	> 0,01	—	5,96	40,36 ⁴	124,48	0,181

Примечание. 1 — SiO_2 — остальное; 2 — Al_2O_3 — остальное; 3 — кристаллизационные и структурные OH-группы и H_2O ; 4 — кристаллизационные и структурные OH-группы и H_2O , SO_4^{2-} — ион.

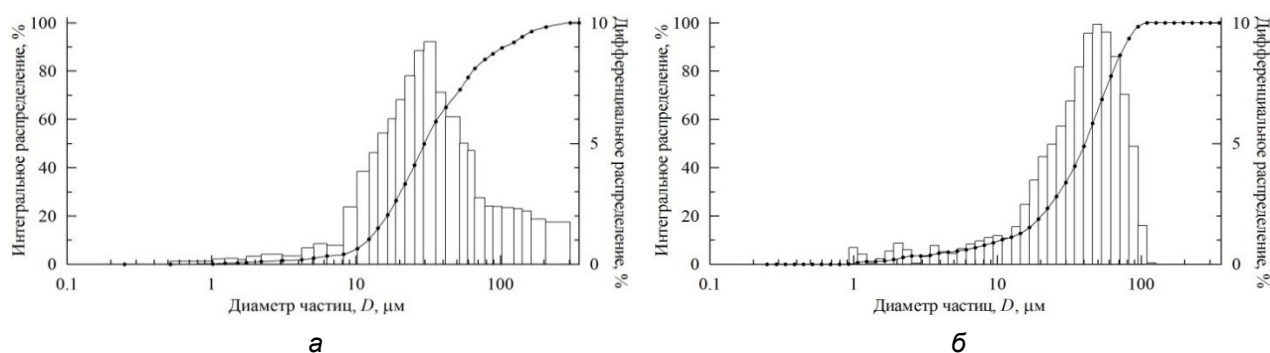


Рис. 1. Гранулометрический состав образцов АК (а) и ГОА (б)

Для синтеза муллита образцы АК и ГОА в количествах, необходимых для достижения мольных соотношений $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в конечной смеси $(2,85 \div 3,15)/2$ (табл. 2, образцы 1–3), смешивали на валковой мельнице в течение 12 ч. Полученные смеси АК-ГОА подвергали термообработке в муфельной печи при 1300°C в течение 4 ч. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для определения влияния внешнего давления на степень муллитизации конечных продуктов образец 2 перед термообработкой был подвергнут прессованию при давлении 500 МПа (образец 4).

На рисунке 2 представлены дифрактограммы образцов после термообработки. В табл. 2 приведены их фазовые составы, удельные поверхности ($S_{\text{уд}}$) и объемы пор ($V_{\text{уд}}$), а также размер области когерентного рассеивания (ОКР) $d_{\text{ОКР}}$ идентифицированных кристаллических фаз, характеризующий средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая – Шеррера.

Как видно из представленных данных, во всех образцах после термообработки присутствуют три фазы — муллит, корунд и кристобаллит (ICDD № 01-089-2645, ICDD № 04-005-4213 и ICDD № 00-039-1425 соответственно). Согласно данным РФА, представленным на рис. 2, установлено, что прессование исходных компонентов позволяет добиться повышения степени муллитизации смеси в процессе термообработки, о чем свидетельствуют более высокие интенсивности рефлексов муллита на дифрактограмме образца 4. Отмечено (см. табл. 2), что средний размер кристаллитов образующегося муллита практически совпадает с $d_{\text{ОКР}}$ корунда и, вероятно, определяется размером кристаллитов самого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это может свидетельствовать о том, что образование муллита происходит именно на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано (см. табл. 2), что повышение мольного соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в исходной смеси, а также предварительное ее прессование приводит к повышению удельной поверхности и объема пор получаемых образцов. В целом это может свидетельствовать о более полном протекании реакции образования целевого продукта — муллита, который обладает более развитой, по сравнению с корундом и кристобаллитом, поверхностью и пористостью (см. табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Фазовый состав, удельные поверхности
и объемы пор смесей АК-ГОА после термообработки*

Образец	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, мол.	Фазовый состав	$d_{\text{ОКР}}$, нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
1	1,425	Муллит	23,74	0,551	0,001
		Корунд	23,76		
		Кристобаллит	14,70		
2	1,5	Муллит	24,23	0,658	0,002
		Корунд	24,72		
		Кристобаллит	14,56		
3	1,575	Муллит	24,87	0,894	0,002
		Корунд	25,20		
		Кристобаллит	14,42		
4	1,5	Муллит	23,98	1,052	0,003
		Корунд	24,24		
		Кристобаллит	13,72		

* Здесь и далее точность определения — $\pm 5\%$.

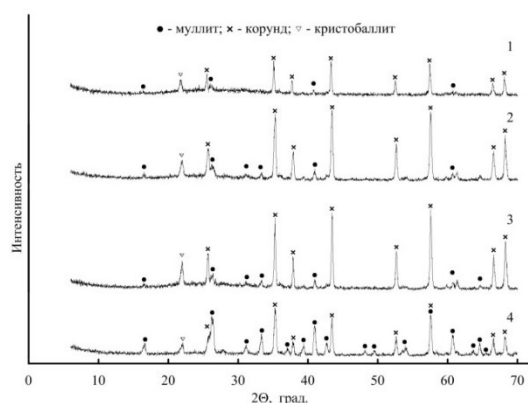


Рис. 2. Дифрактограммы образцов смесей АК-ГОО после термообработки (номер дифрактограммы соответствует номеру образца в табл. 2)

Для определения влияния плотности связующего на механические свойства получаемых безобжиговых огнеупоров образец 4 измельчали, смешивали с АФС, расход которой составлял 40 % от его массы, и подвергали прессованию при $P = 40$ МПа, после чего сушили на воздухе в течение 24 ч (образцы 7–9). Указанный расход АФС был выбран на основе предварительных опытов по определению максимального количества связующего, удерживаемого смесью в процессе прессования. Плотность раствора АФС изменяли от 1,41 до 1,51 г/см³. В таблице 3 представлены результаты по определению кажущейся плотности ($\rho_{обр}$) и прочности на сжатие (σ) полученных образцов безобжиговых огнеупоров, определенные в соответствии с работами [11, 12].

Таблица 3

Свойства образцов безобжиговых огнеупоров

Образец	Плотность АФС, г/см ³	$\rho_{обр}$, г/см ³	σ , МПа	$S_{уд.}$, м ² /г	$V_{уд.}$, см ³ /г
7	1,51	1,56	9,7	2,104	0,009
8	1,46	1,55	8,7	2,286	0,010
9	1,41	1,53	6,9	2,532	0,012

Полученный образец огнеупора был подвергнут термообработке в температурном диапазоне 600÷1200 °С в течение 2 ч. Результаты РФА показали (рис. 3, табл. 4), что увеличение температуры обработки способствовало увеличению размеров ОКР кристобаллита с ~ 14 до ~ 18 нм. При этом размер кристаллитов муллита и корунда практически не меняются, что говорит об отсутствии изменений фазового и количественного состава в материале даже при температуре 1200 °С (см. табл. 4).

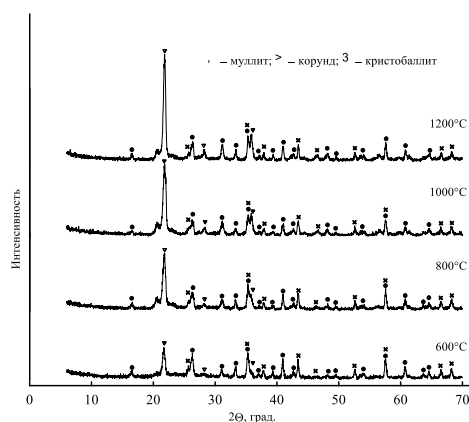


Рис. 3. Дифрактограммы термообработанного огнеупора (образец 7, дифрактограммы образцов 8, 9 аналогичны)

Таблица 4

Фазовый состав и значения ОКР термообработанных безобжиговых огнеупоров

Температура обжига, °С	$d_{\text{ОКР}}$, нм		
	муллит	корунд	кристобаллит
600	24,00	24,06	14,19
800	24,60	24,29	14,82
1000	25,96	25,71	15,44
1200	27,89	28,27	18,35

Отличие структурно-поверхностных характеристик образцов 7–9 от образца 4, видимо, вызвано измельчением образца 4 перед смешиванием с АФС. Изменение удельной поверхности и объема пор в образцах 7–9, вероятно, обусловлено кристаллизацией фосфатных солей алюминия связи, обладающих малыми значениями данных параметров.

Математической обработкой данных табл. 3 были получены уравнения зависимостей, связывающих физико-химические свойства безобжиговых огнеупоров с плотностью АФС (табл. 5).

Таблица 5

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Показатель	Уравнение	R^2
$\rho_{\text{обр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{обр}} = 1,109 + 0,3 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,964
	$\rho_{\text{обр}} = -3,151 + 6,14 \cdot \rho_{\text{АФС}} - 2 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1
σ , МПа	$\sigma = -32,271 + 27,9 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,975
	$\sigma = -360,280 + 477,58 \cdot \rho_{\text{АФС}} - 154 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$S_{\text{уд}} = 8,556 - 4,28 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,993
	$S_{\text{уд}} = 35,819 - 41,66 \cdot \rho_{\text{АФС}} + 12,8 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1
$V_{\text{уд}}$, см ³ /г	$V_{\text{уд}} = 0,054 - 0,03 \cdot \rho_{\text{АФС}}$	0,964
	$V_{\text{уд}} = 0,480 - 0,614 \cdot \rho_{\text{АФС}} + 0,2 \cdot \rho_{\text{АФС}}^2$	1

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения безобжиговых огнеупоров на основе продуктов переработки нефелинового концентрата, определены физико-химические свойства полученных образцов (прочность, плотность, удельные поверхность и объем пор) и установлены экспериментальные зависимости данных параметров от плотности применяемого алюмофосфатного связующего.

Список источников

- Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. P. 329–344.
- Anggono J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis // Jurnal Teknik Mesin. 2005. V. 7, No. 1. P. 1–10.
- Кукуй Д. М., Николайчик Ю. А. Применение наноматериалов для синтеза высокотемпературной фазы в противопригарных покрытиях // Литье и металлургия. 2014. № 2 (75). С. 5–8
- Aksay A., Dabbs D. M., Sarikaya M. Mullite for structural, electronic and optical applications // J. Am. Ceram. Soc. 1991. No. 74. P. 2343–2358.
- Skoog A. J., Moore R. E. Refractory of the past for the future: mullite and its use as a bonding phase // Am. Ceram. Soc. Bull. 1988. No. 67. P. 1180–1185
- Ramakrishnan V., Goo E., Roldan J. M., Giess E. A. Microstructure of mullite ceramics used for substrate and packaging applications // J. Mater. Sci. 1992. No. 27. 6127–6130
- ГОСТ 34470-2018. Бетоны огнеупорные. М., 2018. С. 12.
- Пат. 2179527 Российская Федерация, МПК⁷ C 01 B 33/187 (2000.01). Способ переработки силикатного сырья // Д. В. Захаров, К. В. Захаров, В.А. Матвеев, Д. В. Майоров; заявитель и патентообладатель — ЗАО «ХОРС». № 2001101307/12; заявл. 15.01.2001; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5.
- Захаров В. И., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Изучение влияния технологических параметров кислотного разложения нефелина на фильтруемость выделяющихся кремнеземных осадков // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69, вып. 3. С. 365–369.

10. Матвеев В. А., Майоров Д. В. Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 45–50. doi:10.17580/tsm.2018.11.06
11. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М., 2014. С. 8.
12. ГОСТ 4070.1-94. Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре. М., 1994. С. 12.

References

1. Schneider H. Schreuer J. Hildmann B. Structure and properties of mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, pp. 329–344.
2. Anggono J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*, 2005, vol. 7, no 1, pp. 1–10.
3. Kukuj D. M., Nikolajchik Yu. A. Primenenie nanomaterialov dlya sinteza vysokotemperaturnoj fazy v protivoprigarnykh pokrytiyah [Application of nanomaterials for the synthesis of a high-temperature phase in non-stick coatings]. *Lit'e i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2014, no. 2 (75), pp. 5–8. (In Russ.).
4. Aksay A., Dabbs D. M., Sarikaya M. Mullite for structural, electronic and optical applications *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, no. 74, pp. 2343–2358.
5. Skoog A. J., Moore R. E. Refractory of the past for the future: mullite and its use as a bonding phase. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1988, no. 67, pp. 1180–1185.
6. Ramakrishnan V., Goo E., Roldan J. M., Giess E. A. Microstructure of mullite ceramics used for substrate and packaging applications. *J. Mater. Sci.*, 1992, no. 27, pp. 6127–6130.
7. GOST 34470-2018. *Betony ogneupornye* [Refractory concrete]. Moscow, 2018, 12 p. (In Russ.).
8. Patent RF 2179527. MPK C 01 B 33/187 (2000.01). *Sposob pererabotki silikatnogo syr'ya* [Method for processing silicate raw materials]. D. V. Zakharov, K. V. Zakharov, V. A. Matveev, D. V. Maiorov; zayavitel' i patentoobladatel' — ZAO “HORS” [applicant and patent holder Closed Joint Stock Company “HORS”]. No. 2001101307/12; appl. 01/15/2001; publ. 02/20/2002, bull. no. 5. (In Russ.).
9. Zakharov V. I., Matveev V. A., Maiorov D. V. Izuchenie vliyaniya tekhnologicheskikh parametrov kislotnogo razlozheniya nefelina na fil'truemost' vydelyayushchihsy kremnezemnykh osadkov [Study of the effect of technological parameters of acid decomposition of nepheline on the filterability of released silica deposits]. *Zhurnal prikladnoy himii* [Journal of Applied Chemistry], 1996, vol. 69, iss. 3, pp. 365–369. (In Russ.).
10. Matveev V. A., Majorov D. V. Poluchenie oksida alyuminiya s nizkim soderzhaniem primesej na osnove pererabotki alyumoammonievyykh kvascov, vydelennykh iz nefelina [Obtaining aluminum oxide with a low content of impurities based on the processing of aluminum ammonium alum isolated from nepheline]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, no. 11, pp. 45–50. doi:10.17580/tsm.2018.11.06. (In Russ.).
11. GOST 2409-2014. *Ogneupory. Metod opredeleniya kazhushcheysya plotnosti, otkrytoj i obshchej poristosti, vodopogloshcheniya*. [Refractories. Method for determining apparent density, open and total porosity, water absorption]. Moscow, 2014, 8 p. (In Russ.).
12. GOST 4070.1-94. *Izdeliya ogneupornye s obshchej poristost'yu menee 45%. Metod opredeleniya predela prochnosti pri szhatii pri komnatnoj temperature*. [Refractory products with a total porosity of less than 45 %. Method for determination of compressive strength at room temperature]. Moscow, 1994, 12 p. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Яковлев — ведущий инженер;

В. Д. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Yakovlev — lead engineer;

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.