

Д. т. н. **В. И. Ванчурин**¹, к. т. н. **А. В. Федотов**², д. х. н. **А. В. Беляков**¹ (✉),
к. т. н. **А. Ю. Петров**³

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО «Финансовый университет при Правительстве РФ», Москва, Россия

УДК 666.3:549.632]:544.478

ТЕХНОЛОГИЯ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследовано влияние состава шихты и условий технологии на синтез кордиеритовой керамики из российских сырьевых материалов. Исследованы структура, пористость, плотность и основные термомеханические свойства кордиеритовой керамики с привлечением рентгенофазового и петрографического анализов. В промышленных условиях получен материал, содержащий 85–87 мас. % кордиерита, удовлетворяющий требованиям изготовления крупноформатных деталей для катализаторов.

Ключевые слова: кордиеритовая керамика, каталитические элементы, проницаемые поры, макропористая структура, ТКЛР.

ВВЕДЕНИЕ

Кордиеритовую керамику используют не только для изготовления огнеупорных материалов, применяемых как элементы дугогасительных камер высоковольтных выключателей, изоляторов, термостойкой посуды, но и в технологии монолитных или крупноформатных носителей, катализаторов, сорбентов очистки сточных вод, фильтрующих элементов и распределительных насадок [1–5]. Независимо от направления их использования в промышленной каталитической химии эффективная эксплуатация таких керамических структур определяется рядом требований. Важнейшим из них является низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), гарантирующий малые изменения геометрии эксплуатируемых изделий при их нагревании и охлаждении. При высоком значении ТКЛР во время пуска агрегатов, их разогрева и выхода на режим керамические структуры испытывают деформации, что может обусловить возникновение в материале термомеханических напряжений, способных приводить к появлению трещин и даже к разрушению изделия. В результате каталитические элементы на их основе перестают выполнять свои прямые функции. Керамика с

низким ТКЛР чаще всего состоит из кристаллов с высокой анизотропией этого свойства. Из-за этого при охлаждении после обжига в керамике между кристаллами возникают напряжения вплоть до микротрещин. Это приводит к низкой прочности таких материалов при комнатной температуре, но она заметно возрастает при нагревании из-за заживления напряженных областей. При уменьшении размера кристаллов прочность при комнатной температуре несколько возрастает, однако возрастает и ТКЛР.

В керамике на основе кордиерита ТКЛР определяется содержанием кордиерита. Присутствие в керамике других фаз может повышать ее прочность, но одновременно увеличивает ТКЛР. Как показывают промышленные испытания, при содержании в сотовых структурах кордиерита в пределах $(77 \pm 3) \%$ * они вполне удовлетворяют требованиям применения в качестве катализаторов [2, 3, 6]. Другим важным свойством керамических структур, применяемых для носителей катализаторов, является наличие развитой системы открытых пор, способной принять и закрепить подложку из материала с высокой удельной поверхностью для последующего нанесения на нее активного компонента. Большое значение имеет также химическая инертность керамического материала во многих реакционных средах — свойство, которым, как известно, обладает кордиеритовая керамика.



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

* Здесь и далее вместо мас. % используется %.

В литературе известны составы для получения кордиерита на основе оксидов или солей, взятых в стехиометрическом соотношении, или природных компонентов, в том числе включающих добавку порошка металлического алюминия [7, 8]. Несмотря на высокое содержание кордиерита недостатками известных составов на основе чистых компонентов являются низкая прочность получаемых изделий при комнатной температуре, узкий интервал спекшегося состояния, достаточно высокая стоимость сырьевых материалов. Кроме того, необходим разумный подход к выбору и достижению максимально обоснованного содержания кордиерита. Как было отмечено выше, для ряда применений крупноформатных изделий в каталитической химии достаточно иметь содержание кордиерита около 80 %. Превышение этого уровня сопряжено со значительными технологическими трудностями и нецелесообразно, поскольку улучшение показателей кордиеритовой керамики при этом очень незначительно.

В промышленности кордиерит обычно получают обжигом шихты, состоящей из талька, каолина, глинозема, полевого шпата. Несмотря на значительное число появившихся в последнее время патентов и научных статей в России сегодня не существует отлаженной промышленной технологии кордиеритовой керамики. Единственное производство, обеспечивавшее потребности промышленности еще в советское время и ориентированное на местное сырье, это Бендеровский керамический завод (Республика Молдова), который остался за пределами РФ. Качество кордиерита, производимого на этом предприятии, не соответствует мировым стандартам: максимальное содержание кордиерита в керамике едва достигало 50 %.

В настоящее время ряд российских керамических заводов самостоятельно решают проблему получения кордиеритовой керамики для текущих нужд. При этом предприятия ориентируются на удобные для них источники сырья, пренебрегая по разным причинам. В результате этого качество кордиеритовой керамики остается неудовлетворительным, и многие потребители кордиеритовой продукции вынуждены ориентироваться на зарубежных поставщиков.

Цель настоящего исследования — разработка технологических основ производства кордиеритовой керамики из доступного отечественного сырья с достаточно высоким содержанием кордиерита для изготовления пористых крупноформатных керамических структур и каталитических элементов на их основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырья для синтеза кордиеритовой керамики использовали исключительно россий-

ские материалы, производимые в промышленных масштабах (табл. 1). Это позволит рассчитывать в будущем на доступность и невысокую стоимость сырьевых материалов. Часть талька предварительно прокаливали при 1200 °С. Прокаленный и непрокаленный тальк дробили на щековой дробилке до размеров частиц не более 2 мм и в соотношении 3 : 1 вводили в исходную шихту. Смесь материалов подвергали сухому помолу в шаровой мельнице до остатка на сите № 0063 не более 5 %. Образцы формовали на одноосных прессах. Для этого молотый порошок смешивали с 10,0 % временной технологической связки, в качестве которой использовали 14 %-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Для равномерного распределения связки массу 3 раза протирали через сито и 1 сут выдерживали в эксикаторе в герметичных условиях. Образцы прессовали под давлением 200 МПа и обжигали в силитовой печи КО-14 в течение 2 ч при 1300–1350 °С и при 1400 °С в промышленной проходной туннельной печи.

Химический состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного микроанализа на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе INCA Energy фирмы Oxford Instruments, установленном на растровом электронном микроскопе JSM-6x10 фирмы JEOL Ltd. Фазовый состав образцов исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_α-излучение, Ni-фильтр, в диапазоне 2θ = 10÷60°). Частота вращения счетчика 2 град/мин, усиление 10³/1. Содержание кордиерита в образцах определяли по условной площади пика d = 3,040 Å (2θ = 29,40 град). Дополнительно к РФА для исследования фазового состава и кристаллографических особенностей использовали петрографический метод анализа, который выполняли иммерсионным методом на поляризационном микроскопе Полам Р-211. По данным обоих методов анализа построен калибровочный график (рис. 1), который использовали для определения содержания кордиерита в синтезированных образцах.

Таблица 1. Характеристика сырьевых материалов для изготовления кордиеритовой керамики

Материал	Нормативный документ	Результаты испытаний
Каолин обогащенный месторождения Журавлиный Лог	ТУ 5729-090-00284530-00	Содержание Al ₂ O ₃ 36,6 %
Глинозем Г-00	ГОСТ 30558-98	Содержание α-формы 14 %
Кварцевый песок	ГОСТ 22551-77	Остаток на сите № 08 0,5 %
Глинозем ГК-2	ГОСТ 30559-98	Содержание α-формы 86 %
Тальк кусковой Оютского месторождения, 1-й сорт	ТУ 5727-001-10733471-2007	Содержание MgO 31 %

* Испытания проведены в НИАП «Катализатор».

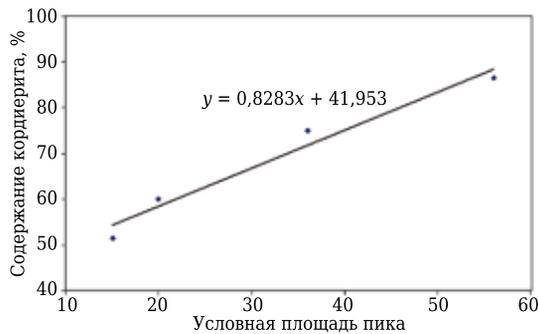


Рис. 1. Калибровочный график для определения содержания кордиерита в зависимости от условной площади максимального пика на рентгенограмме

Истинную плотность ($\rho_{ист}$, г/см³) образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultrascanner 1200e фирмы Quantachrome Instruments, кажущуюся плотность ($\rho_{каж}$, г/см³) — методом гидростатического взвешивания. Общую пористость (Π , %) вычисляли по формуле $\Pi = [(1 - \rho_{каж})/\rho_{ист}] \cdot 100$. Для определения предела прочности при сжатии использовали разрывную машину FM-250. Дилатометрические измерения выполняли на дифференциальном дилатометре ЕД-402 фирмы Netzsch. Скорость нагрева образцов 5 град/мин, скорость охлаждения 10 град/мин до 600 °С и 5–8 град/мин — при более низких температурах. Пористую структуру образцов измеряли методом ртутной порометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании природных компонентов чистой кордиерит получить невозможно, поскольку компоненты всегда содержат примеси щелочных и щелочноземельных элементов, а также железа, титана и др. В процессе обжига примеси изменяют химизм процесса. В материале кроме кордиерита образуются дополнительные фазы: клиноэнстатит, алюмомагнезиальная шпинель, муллит, корунд и стеклофаза. Составы шихт для изготовления кордиеритовой керамики приведены в табл. 2. По содержанию MgO, Al₂O₃ и SiO₂ они близки к стехиометрическому составу кордиерита, %: MgO 13,7, Al₂O₃ 34,9, SiO₂ 51,4. В шихте 3 вместо глинозема марки Г-00 использовали глинозем марки ГК-2, в шихте 1 часть каолина заменена на кварцевый песок. Предполагается, что частичное использование кварцевого песка позволит снизить содержание в шихте каолинита и сопровождающих его нежелательных примесей [9].

Рентгенограммы образцов, обожженных при 1300 °С в течение 2 ч, показаны на рис. 2; для сравнения представлена также рентгенограмма образца кордиеритовой керамики, изготовленной из сырья, применяемого на Бендеровском керамическом заводе (в дальнейшем образец Б, обожженный при 1400 °С). Несмотря на высокую температуру

обжига содержание в нем кордиерита составляло около 50 %. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, этот кордиерит содержит, %: Al₂O₃ 40,2, SiO₂ 46,0, MgO 7,4; остальное — примеси щелочных и щелочноземельных элементов, содержание которых составляет 4–6 %. Как видно, химический состав кордиерита в образце Б существенно отличается от стехиометрического, особенно по содержанию в нем MgO, за счет меньшего количества талька в исходной шихте, что и определяет невысокое содержание в образце Б кордиерита. Возможно, нестехиометричность состава кордиерита обусловлена необходимостью замены части талька на фарфор для улучшения прочности необожженных образцов и формуемости пластичным методом кордиеритовых заготовок сложной формы.

По данным РФА, образец Б содержал примеси муллита с d 3,39 Å ($2\theta = 26,2$ град), 2,21 Å ($2\theta = 40,7$ град), 1,694 Å ($2\theta = 54,1$ град), 1,60 Å ($2\theta = 57,5$ град) и, возможно, шпинели с d 2,438 Å ($2\theta = 36,8$ град) и α -кварца с d 1,817 Å ($2\theta = 50,2$ град); α -Al₂O₃ отсутствовал. На присутствие α -кристоалита помимо рефлекса $d = 2,49$ Å ($2\theta = 35,9$ град) может указывать несоответствие по интенсивностям двух рефлексов, относящихся к кордиериту. Рефлекс $d = 8,55$ Å ($2\theta = 10,34$ град) меньше по интенсивности, чем рефлекс $d = 4,09$ Å ($2\theta = 21,7$ град), хотя по табличным данным должна была наблюдаться обратная картина. Это может быть связано также с особенностями ориентации кристаллов. Возможно, на пик $d = 4,09$ Å накладывается линия α -кристоалита с $d = 4,04$ Å при том же угле отражения.

Аналогичная картина по обоим рефлексам наблюдалась у образцов 1 и 3, обожженных при 1300 °С. Для образца 2 относительные интенсивности этих пиков соответствовали табличным данным, а содержание кордиерита в нем было больше, чем во всех образцах 1, 2, 3, и достигало 64 %. Видно, что образец 1 содержал примеси α -кристоалита с d 2,49 Å ($2\theta = 35,9$ град) и

Таблица 2. Составы шихт 1–3 для синтеза кордиеритовой керамики

Компонент	Содержание компонента или оксида, %, в шихте		
	1	2	3
<i>Состав по сырьевым компонентам</i>			
Каолин	19,8	47,1	47,1
Глинозем:			
Г-00	25,7	13,3	–
ГК-2	–	–	13,3
Тальк	40,7	39,6	39,6
Кварцевый песок	13,8	–	–
<i>Состав по оксидам</i>			
Al ₂ O ₃	34,7	33,4	33,4
SiO ₂	46,2	46,2	46,2
MgO	14,2	13,9	13,9
Сумма*	95,1	93,5	93,5

* Сумма не равна 100 % за счет примесей, всегда присутствующих в природном сырье, и потерь при прокаливании.

α - Al_2O_3 с d 2,09 Å ($2\theta = 43,1$ град), 2,56 Å ($2\theta = 35,0$ град и 1,60 Å ($2\theta = 57,4$ град), шпинели с d 1,43 Å ($2\theta = 65,0$ град), 1,56 Å ($2\theta = 59,1$ град), 2,03 Å ($2\theta = 44,6$ град) и 2,44 Å ($2\theta = 36,7$ град). В этом образце содержание шпинели больше, чем в других образцах. В разных концентрациях муллит присутствовал во всех образцах. Наибольшее его количество отмечено в образце 2; в образце 1 его содержание незначительно. В образце 2 идентифицированы также фазы α - Al_2O_3 и в незначительном количестве шпинель. Малое содержание кордиерита (59–60 %), дефицит муллита и высокая концентрация шпинели в образце 1 свидетельствовали о том, что его синтез прошел менее активно, чем у образцов других составов. Очевидно, это связано с заменой части каолина на кварцевый песок, который менее активен, чем вторичный кремнезем, образующийся при разложении каолина.

Наибольшее количество α - Al_2O_3 зафиксировано в образце 3. Это можно объяснить использованием в составе шихты менее активного глинозема марки ГК-2, который содержит больше α -формы Al_2O_3 , чем глинозем марки Г-00, обогащенный γ - Al_2O_3 . Фазовая перестройка структуры глинозема (γ -формы в α -форму) всегда приводит к появлению промежуточных состояний, проявляющих активность к синтезу новых фаз и спеканию (эффект Хэдвалла [10]), что наблюдается и для других соединений [11].

Результаты РФА показали, что температура обжига 1300 °С недостаточна для осуществления эффективного вовлечения образующихся промежуточных фаз в процесс синтеза кордиерита. Поэтому следующий обжиг был проведен при 1350 °С в течение 2 ч. На рис. 2 показаны результаты РФА только для образца 2, проявившего наиболее выраженную тенденцию к росту

содержания кордиерита. С повышением температуры обжига содержание кордиерита возросло, в то время как концентрация побочных фаз (муллит, шпинель, кристобалит, корунд) снизилась, что свидетельствует о более высокой степени прохождения синтеза. Образцы 1 и 3 оказались достаточно близки по содержанию кордиерита, которое увеличилось от 60 до 67–69 %. Максимальное количество кордиерита по-прежнему отмечено в образце 2; оно достигало 76,5 %.

Для количественного определения содержания α -кордиерита провели петрографический анализ образца 2, результаты которого подтвердили данные РФА по содержанию кордиерита. Выявлено, что α -кордиерит кристаллизуется в виде зерен неправильной формы размерами 8–20 мкм. По периферии зерен наблюдали силикатный расплав в виде непрерывных прослоек (пленок). В расплаве отмечена кристаллическая фаза, образующая сетку различной крупности. Видимо, это зерна муллита, которые имели игольчатую форму и длину 4–12 мкм. Отмечена область кристаллизации алюмомагнезиальной шпинели.

Из шихты 2 в промышленных условиях изготовлена укрупненная партия кордиеритовой керамики, обожженная при 1400 °С. При этом использовали два варианта подготовки шихты. Помимо варианта, описанного выше, опробован альтернативный способ с измельчением компонентов шихты в течение 60 мин в высокоэнергетической мельнице (вибромельнице) вместо шаровой. По литературным данным [12], механическая активация смесей минералов в измельчительно-активирующих аппаратах обеспечивает существенное ускорение их взаимодействия с образованием требуемых фаз при последующей высокотемпературной обработке.

По результатам РФА и петрографии в обоих синтезированных образцах установлено близкое содержание кордиерита, равное 85–88 %, что свидетельствует о незначительном влиянии механической активации в вибромельнице на содержание кордиерита в керамике. На рис. 2 показана рентгенограмма, соответствующая варианту с применением шаровой мельницы. Видно, что содержание кордиерита возросло, муллит присутствует в очень незначительной концентрации, но составляет основную примесь к кордиериту. Не обнаружены фазы шпинели, α - Al_2O_3 и кристобалита.

Для изучения возможности использования синтеза-

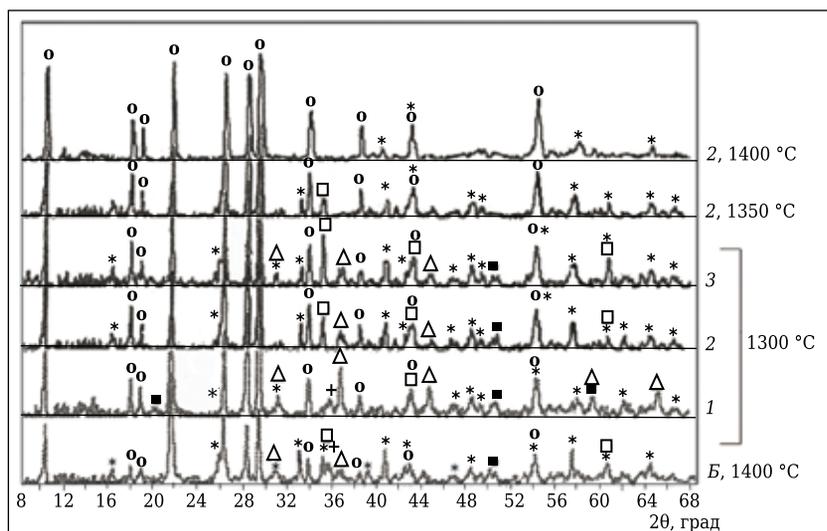


Рис. 2. Дифрактограммы кордиеритовых образцов, обожженных при 1300, 1350 и 1400 °С: Б — образец из массы, применяемой на Бендеровском керамическом заводе; 1, 2, 3 — образцы из шихт, указанных в табл. 2; О — кордиерит; * — муллит; □ — α - Al_2O_3 ; Δ — шпинель; + — кристобалит; ■ — кварц

рованной кордиеритовой керамики для нужд каталитической химии определены ее плотность, пористость и основные термо-механические свойства, регламентированные в технологии крупноформатных элементов (сотовые и ячейчатые структуры). Зависимости кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$, общей пористости Π и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ обожженных образцов от температуры обжига показаны на рис. 3. С ростом температуры обжига кажущаяся плотность и прочность образцов на основе синтезированного кордиерита и образцов *Б* закономерно растут, а пористость уменьшается. Абсолютные значе-

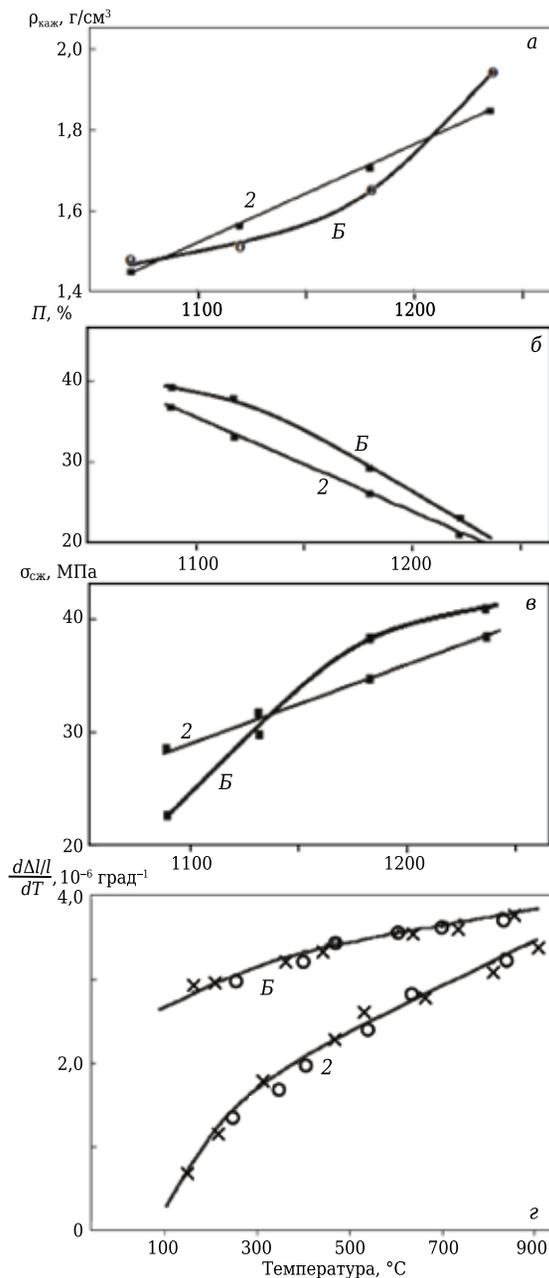


Рис. 3. Зависимости $\rho_{\text{каж}}$ (а), Π (б), $\sigma_{\text{сж}}$ (в) и относительно удлинения (г) кордиеритовых образцов от температуры их обжига: 2 — образцы из российского сырья (шихта 2); Б — образцы Б; о — нагревание; * — охлаждение

ния усадки в исследованном интервале температур небольшие; самая большая линейная усадка при максимальной температуре обжига (1400 °С) около 10 % у образцов *Б*. Усадка может уменьшаться из-за расширения кристаллов при синтезе кордиерита.

У образцов 2 зависимости близки к линейным, для образца *Б* кажущаяся плотность, пористость и прочность изменялись нелинейно. Следует отметить резкий рост плотности и прочности образцов *Б* при температуре примерно 1200 °С, выше которой начинается интенсивное спекание материала. Нелинейный характер зависимости обусловлен особенностями минерального состава образца *Б*, обогащенного примесными соединениями щелочных и щелочноземельных металлов, которые при повышенной температуре образуют большее количество жидкой фазы, способствующей спеканию материала.

Дилатометрические исследования образцов показали, что с ростом температуры ТКЛР увеличивается, однако у образцов 2 его значение при 900 °С не превышает $3,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, что в среднем на 40 % ниже ТКЛР образца *Б* (см. рис. 3, г). Это может иметь решающее значение для получения крупноформатных керамических изделий каталитического назначения. Следует отметить, что дилатометрические кривые нагрева и охлаждения практически совпадают. Это свидетельствует о том, что большинство процессов синтеза новых фаз практически прекратились, и при службе кордиеритовая керамика будет обладать высокой термостабильностью.

Для эффективного применения керамических материалов в качестве носителей катализаторов они должны также обладать подходящими текстурными характеристиками, а именно быть достаточно пористыми при доминировании крупных транспортных пор. На рис. 4 показаны интегральная и дифференциальная кривые распределения пор по их эффективным радиусам в образце кордиеритового носителя, спеченного при 1400 °С. Его пористая структура представлена в основном

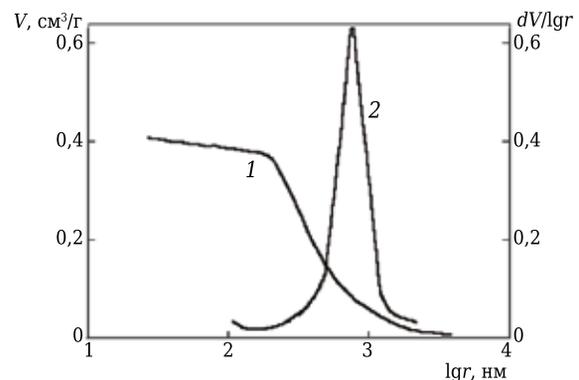


Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые распределения пор по размерам в носителе из кордиеритовой керамики

