Д. т. н. **В. З. Абдрахимов**[1], к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**[2] (✉)

[1] *ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия*

[2] *ФГБОУ ВО «Самарский университет» (Национальный государственный исследовательский университет имени С. П. Королёва), г. Самара, Россия*

УДК 666.774:[549.61:628.4.038

АНАЛИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО НАНОТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОТОУПОРОВ

Результаты аналитического анализа влияния нанотехногенного отхода — отработанного катализатора на кислотостойкость, прочность и термостойкость кислотоупорной плитки показали три основных участка структурной перестройки материала: повышения скорости роста показателей, постоянной скорости роста и участка с резко отрицательной динамикой роста. Структурные перестройки, в результате которых улучшаются исследуемые показатели, связаны с образованием нового минерала — муллита; отрицательная динамика роста показателей связана с увеличением количества кристобалита, способствующего увеличению объема изделия на 15,4 %.

Ключевые слова: *нанотехногенное сырье, отработанный катализатор ИМ-2201, глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), кислотостойкость.*

Настоящие исследования являются продолжением работ [1–4], направленных на использование алюмосодержащих нанотехногенных отходов и отходов цветной металлургии в составах керамических масс для получения кислотоупоров. Для получения кислотоупоров в качестве глинистого компонента использовали отход цветной металлургии — глинистую часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) [5, 6], в качестве алюмосодержащего отощителя — отработанный катализатор ИМ-2201, представляющий собой высокоглиноземистые шламовые отходы нефтехимии Новокуйбышевского нефтехимического комбината [2, 3, 7]. Шламовые отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 80 до 3000 нм и зависит от условий образования отходов. Для получения кислотоупорной плитки использовали отработанный катализатор с размерами частиц от 100 до 200 нм. Химический состав исходных компонентов приведен в табл. 1.

Для аналитической оценки влияния алюмосодержащего нанотехногенного сырья на кислотостойкость, прочность и термостойкость кислотоупоров исследовали составы 1–10, приведенные в табл. 2. Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 22–24 % (24 % для состава 1). Из массы формовали квадратные плитки типа ПК-1 (размерами 100×100×20 мм), которые высушивали до остаточной влажности не более 5 % и обжигали при 1300 °С. В табл. 3 приведены технические показатели плиток. Исследования показали, что увеличение содержания отработанного катализатора до 35 % (состав 7, см. табл. 2) способствует улучшению технических показателей кислотоупоров.

Таблица 1. **Химический состав исходных компонентов, мас. %**

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	R_2O	$\Delta m_{прк}$
ГЦИ	58,74	58,74	2,2	6,33	1,22	1,70	1,62	7,24
Отработанный катализатор ИМ-2201	8,40	8,40	–	0,75	14,5*	0,50	0,47	–

* Указано содержание Cr_2O_3, мас. %.

✉

Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

Для аналитического анализа влияния содержания отработанного катализатора на исследуемые показатели кислотоупорных плиток построена зависимость (рис. 1) процентной доли

Таблица 2. **Составы керамических масс**

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ГЦИ	100	90	85	80	75	70	65	60	55	50
Отработанный катализатор ИМ-2201	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50

Таблица 3. **Технические показатели кислотоупорных плиток**

Параметр	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кислотостойкость, % (y_1)	97,7	98,0	98,4	98,9	99,2	99,5	99,5	99,4	99,2	99,0
Предел прочности при сжатии, МПа (y_2)	88,0	88,5	91,3	93,4	95,7	98,2	98,3	98,0	97,5	97,0
Термостойкость, теплосмены (y_3)	6	7	8	9	11	13	14	13	12	11

прироста Δy технических показателей плиток от содержания в них отработанного катализатора x, % [8]:

$$\Delta y = \{[y(x)/y(0)] - 1\}\cdot 100\ \%. \quad (1)$$

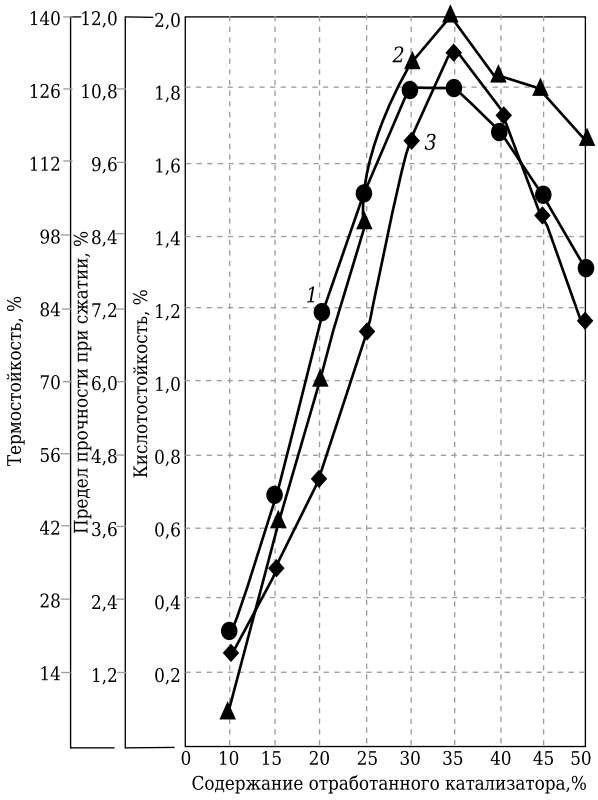

Рис. 1. Зависимости прироста технических показателей кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора: *1* — кислотостойкость; *2* — предел прочности при сжатии; *3* — термостойкость

Например: $y(x) = 98$ %, $y(0) = 97{,}7$ %, отсюда $\Delta y = \{[(98/97{,}7)] - 1\}\cdot 100\ \% = 0{,}3$ %, т. е. прирост показателя составляет 0,3 % при введении в состав 10 % отработанного катализатора.

В табл. 4 и на рис. 1 указаны зависимости доли прироста показателей кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора. Из рис. 1 видно, что наиболее высокий прирост кислотостойкости плиток (1,2 %) происходит с увеличением содержания катализатора от 10 до 20 %. Дальнейшее увеличение количества катализатора до 35 % приводит к замедлению прироста кислотостойкости, а затем при увеличении содержания катализатора до 50 % — к снижению прироста. Максимальный прирост кислотостойкости плиток в интервале содержания катализатора от 10 до 30 % составляет 1,8 % (см. максимум на рис. 1).

Прирост прочности кислотоупорной плитки интенсивно происходит в интервале содержания отработанного катализатора от 10 до 15 % (см. рис. 1) и составляет 4 – 0,5 = 3,5 %, а затем замедляется до содержания в керамических массах 35 % катализатора. При таком содержании отощителя отмечаются максимум прироста прочности 12 %, а затем его снижение (см. рис. 1). Максимальный прирост термостойкости (33,3 %) кислотоупоров отмечается в интервале содержания отработанного катализатора 25–30 % и в интервале 30–35 % (тоже 33,3 %, см. максимум на рис. 1); дальнейшее увеличение содержания катализатора приводит к снижению прироста термостойкости. При содержании катализатора более 35 % все три показателя снижаются. Таким образом, оптимальное содержание отработанного катализатора в керамических массах для производства

Таблица 4. **Зависимость доли прироста технологических показателей кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора**

Параметр	Содержание отработанного катализатора, %								
	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Кислотостойкость, % (y_1)	0,3	0,7	1,2	1,5	1,8	1,8	1,7	1,5	1,3
Предел прочности при сжатии, МПа (y_2)	0,5	4,0	6,0	8,7	11,6	12,0	11,4	10,8	10,2
Термостойкость, теплосмены (y_3)	16,7	33,3	50,0	83,3	116,6	133,3	116,6	100,0	83,3

кислотоупоров на основе тугоплавкой ГЦИ не более 35 %.

Для лучшего описания этого явления требуется еще одна перестройка графиков изменения исследуемых показателей кислотоупорной плитки в зависимости от содержания в них отработанного катализатора. Построим график скорости роста исследуемых показателей, вычисленных по формулам численного дифференцирования:

$$V = \{[y(x_{i+1}) - y(x_i)]/(x_{i+1} - x_i)\}\cdot 100\ \%, \qquad (2)$$

где V — скорость роста показателя y при увеличении содержания шлака x на i-м участке.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при содержании отработанного катализатора от 10 до 50 % и температуре обжига кислотоупоров 1300 °С происходят физико-химические процессы. На рис. 2 показан график скорости роста кислотостойкости, предела прочности при сжатии и термостойкости кислотоупоров в зависимости от содержания в них отработанного катализатора. Видно, что на графиках имеется не менее двух участков структурной перестройки. Для кислотостойкости первый участок начинается на уровне 10 %, заканчивается на уровне 20 % содержания катализатора и характеризуется как участок повышения скорости роста кислотостойкости. Структурная перестройка связана с образованием нового минерала, совершенствованием его структуры или увеличением его количества. Как известно, повышению кислотостойкости способствует муллит [1, 3, 6]. Согласно исследованиям Г. В. Бриндли и М. Накахиры [9], муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ образуется при 1300 °С. Введение в керамические составы до 20 % алюмосодержащего отработанного катализатора способствует образованию и увеличению содержания муллита.

Второй участок при содержании катализатора от 25 до 45 % характеризуется резко отрицательной динамикой роста кислотостойкости. Между участками при содержании катализатора 20–25 и 30–45 % располагается участок (25–30 % катализатора) постоянной скорости роста кислотостойкости. Появление участка с резко отрицательной динамикой роста связано, очевидно, с тем, что катализатор имеет более высокую огнеупорность, чем ГЦИ: соответственно 1770 и 1520 °С. При содержании отработанного катализатора более 35 % (составы 8–10, см. табл. 2) температура обжига кислотоупоров 1300 °С, очевидно, недостаточна. Отрицательная динамика роста кислотостойкости связана также с увеличением содержания кристобалита, который способствует росту объема изделия на 15,4 % [10]. Огнеупорный материал — отработанный катализатор не способен перевести 58,74 % SiO_2, присутствующего в ГЦИ (см. табл. 1), в расплав.

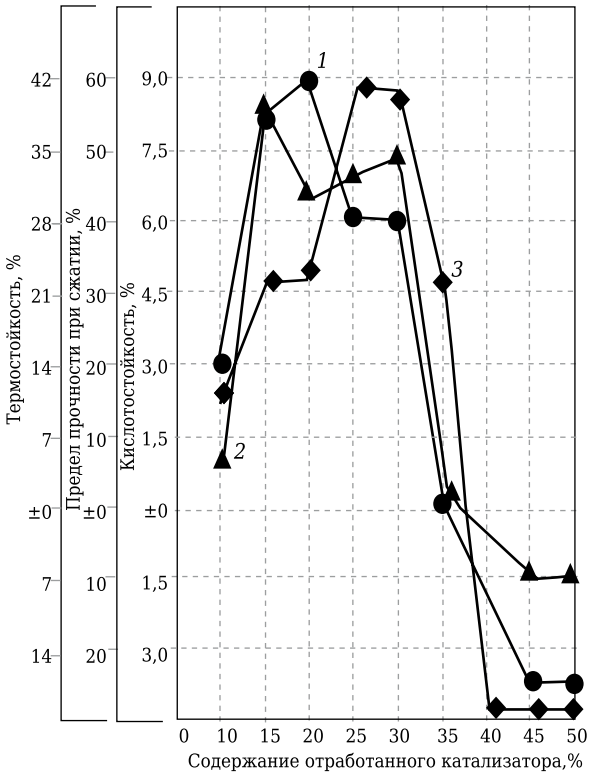

Рис. 2. Зависимости скорости роста кислотостойкости (*1*), предела прочности при сжатии (*2*), термостойкости (*3*) кислотоупорных плиток от содержания в них отработанного катализатора

Для предела прочности при сжатии наблюдаются четыре участка зависимости скорости роста прочности от содержания отработанного катализатора. Первый короткий участок структурной перестройки начинается на уровне 10 % катализатора и заканчивается на уровне 15 %; второй короткий участок (от 15 до 20 % катализатора) показывает незначительное снижение скорости роста прочности; третий короткий участок от 20 до 30 % показывает увеличение скорости роста прочности (см. рис. 1). Это период постоянной скорости роста прочности, после которого начинается четвертый участок (от 30 до 45 % катализатора), который, как и для кислотостойкости, логично считать участком новой структурной перестройки с резко отрицательной динамикой роста прочности.

Для термостойкости характерны два участка повышения скорости роста показателя при содержании отработанного катализатора 10–15 и 20–25 %, связанных с образованием муллита, два участка постоянной скорости роста при содержании катализатора 15–20 и 25–30 % и один участок (30–40 % катализатора) с резко отрицательной динамикой роста термостойкости. По-видимому, снижению скорости роста термостойкости способствует присутствие кристобалита.

У всех трех исследуемых показателей можно назвать еще по одному участку с резко отрица-

тельной динамикой их роста: для кислотостойкости и прочности — участок при содержании отработанного катализатора от 45 до 50 %, для термостойкости — от 40 до 50 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные перестройки, сопровождающиеся улучшением исследуемых показателей кислотоупорных плиток, связаны с образованием в их структуре нового минерала — муллита. Появление участков с резко отрицательной динамикой роста показателей связано, очевидно, с тем, что отработанный катализатор имеет более высокую огнеупорность, чем ГЦИ. При содержании в керамических массах более 35 % катализатора температура обжига кислотоупоров 1300 °С, очевидно, недостаточна. Отрицательная динамика роста показателей связана также с увеличением содержания кристобалита, который способствует увеличению объема изделия на 15,4 % [12]. Огнеупорный материал — отработанный катализатор не способен перевести 58,74 % SiO_2, присутствующего в ГЦИ, в расплав.

У всех трех исследуемых показателей можно назвать еще по участку с резко отрицательной динамикой роста: для кислотостойкости и прочности — участок при содержании отработанного катализатора от 45 до 50 %, для термостойкости — от 40 до 50 %.

Библиографический список

1. ***Абдрахимов, В. З.*** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / *В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.

2. ***Abdrakhimov, V. Z.*** Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste / *V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova* // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 5–10.

Абдрахимов, В. З. Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.

3. ***Kairakbaev, A. K.*** Study of the effect of Al_2O_3 on acid and thermal shock resistance of acid-resistant refractories using a regression analysis method / *A. K. Kairakbaev, V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova* // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 276–280.

Кайракбаев, А. К. Исследование влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа / *А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 58–62.

4. ***Абдрахимова, Е. С.*** Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа / *Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 54–61.

5. ***Абдрахимова, Е. С.*** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 25–29.

6. ***Abdrakhimova, E. S.*** Processes that occur during firing of the argillaceous part of zircon-ilmenite ore gravitation tailings / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 101–106. https://doi.org/10.1007/s11148-009-9159-y.

Абдрахимова, Е. С. Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации цирконильменитовых руд / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.

7. ***Abdrakhimova, E. S.*** Effect of aluminum-containing nanotechnogenic raw material and pyrophillite on glass phase mullitization in composite acid-resistant ceramic / *E. S. Abdrakhimova* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 569–573. https://doi.org/10.1007/s11148-017-0024-0.

Абдрахимова, Е. С. Влияние алюмосодержащего нанотехногенного сырья и пирофиллита на муллитизацию стеклофазы в композиционных кислотоупорах / *Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 16–20

8. ***Клюкин, А. А.*** Аналитический анализ влияния металлургического шлака на физико-механические показатели кирпича / *А. А. Клюкин, В. П. Долгий, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Изв. вузов. Строительство. — 2005. — № 2. — С. 30–34.

9. ***Бриндли, Г. В.*** Реакционная серия каолинит – муллит / *Г. В. Бриндли, М. Накахира* ; под ред. В. П. Петрова. — М. : Изд-во ин. лит-ры, 1962. — С. 90–135.

10. ***Куколев, Г. В.*** Химия кремния и физическая химия силикатов : уч. для вузов / *Г. В. Куколев*. — М. : Высшая школа, 1966. — 464 с. ■

Получено 13.07.19
© В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, 2020 г.