

Д. т. н. **В. З. Абдрахимов**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ «Самарский университет (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева)», г. Самара, Россия

УДК 666.774:628.4.038

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБОЖЖЕННОГО ШЛАМА В КАЧЕСТВЕ ШАМОТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КИСЛОУПОРОВ

Приведены результаты исследований кислотоупорных материалов, полученных из необогащенной глины, шамота из обожженной при 1200 °С каолиновой глины и высокоглиноземистого ( $Al_2O_3 > 70\%$ ) прокаленного шлама щелочного травления — отхода производства Самарского металлургического комбината. Показано, что из необогащенной каолиновой глины, содержащей  $Al_2O_3$  менее 18 %, невозможно получить кислотоупорный материал при температуре обжига 1300 °С, в то время как использование в керамических массах оптимального количества шамота (40 %) позволяет на основе необогащенной каолиновой глины получить при 1300 °С кислотоупорный материал, соответствующий требованиям стандарта. Введение в керамическую массу высокоглиноземистого сырья прокаленного шлама щелочного травления в количестве 40 % (как и шамота) обеспечивает получение изделий с высокими физико-механическими показателями уже при 1250 °С.

**Ключевые слова:** кислотоупоры, высокоглиноземистый шлам щелочного травления, необогащенная каолиновая глина, шамот.

### ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением работы [1], касающейся использования высокоглиноземистого ( $Al_2O_3 > 70\%$ ) нанотехногенного сырья в производстве кислотоупорных плиток на основе необогащенной каолиновой глины.

Самарский металлургический завод работает полностью на привозных цветных металлах [2, 3]. При обработке металлов образуется алюмосодержащее техногенное сырье в виде шламов и шлака, которые в основном отправляются в отвалы. Однако шлам щелочного травления с высоким содержанием  $Al_2O_3$  (>70 %) является ценнейшим сырьем для производства кислотоупоров. Его использование в производстве, в частности, кислотоупорных плиток отвечает требованиям рамочной директивы ЕС 2008/98/ЕС, в которой указывается, что защитой биосферы эффективной утилизацией является использование отходов в новом продукте, необходимом для человека [4].

При изготовлении кислотоупорных изделий в России в качестве отощителя используют шамот, для получения которого требуется обжиг каолиновой глины (1200 °С). Очевидно, в качестве отощителя целесообразнее использовать обожженный при 800 °С шлам щелочного травления, чем обжигать при 1200 °С каолиновую глину на шамот.

В Советском Союзе для производства огнеупорной и кислотоупорной керамики использовали каолины (каолиновые глины) украинских месторождений. Запасы разведанных каолинов на территории Советского Союза составляли примерно 500 млн т [5]; около половины из них сосредоточены в основном в Украине. Во многих российских регионах месторождения спекающихся каолиновых глин с содержанием  $Al_2O_3$  более 18 %, пригодных для производства кислотоупоров, либо ограничены, либо отсутствуют [6–8]. В то же время в качестве отощителей необходимо использовать сырьевые материалы, содержащие более 50 %  $Al_2O_3$ .

Цель настоящей работы: 1 — получение высококачественных кислотоупоров на основе необогащенной каолиновой глины и шамота из высокоглиноземистого ( $Al_2O_3 > 70\%$ ) прокаленного шлама щелочного травления Самарского металлургического комбината; 2 — исследование влияния шамота из шлама щелочного трав-



В. З. Абдрахимов  
E-mail: 3375892@mail.ru

ления на технические показатели и фазовый состав кислотоупоров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Сырьевые материалы.** Для получения кислотостойкого материала использовали сырьевые компоненты Самарской области: необогащенную каолиновую глину Чапаевского месторождения в качестве глинистого связующего, шамот из обожженной при 1200 °С каолиновой глины в качестве отощителя и высокоглиноземистое ( $Al_2O_3 > 70\%$ ) сырье Самарского металлургического комбината — прокаленный шлам щелочного травления. Химический (оксидный и поэлементный) и минеральный составы, микроструктура каолиновой глины и шамота из каолиновой глины приведены в статье [1]. Химический и минеральный составы отхода производства — шлама щелочного травления и керамических образцов определяли с применением современных методов, описанных в предыдущей статье [1].

**Шлам щелочного травления.** Образуется в результате обработки щелочью NaOH алюминийсодержащих сплавов. В этом случае происходящая реакция может быть записана двумя способами:

1.  $2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$ ,
2.  $2Al + 2OH + 6H_2O \rightarrow 2(Al(OH)_4)^- + 3H_2$ .

Интенсивное выделение водорода свидетельствует о быстром растворении алюминия и может служить сигналом для выгрузки деталей из раствора.

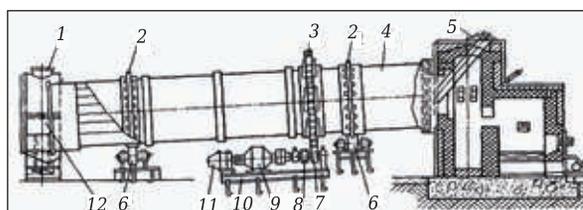
После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов осаждается глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шламы этой группы отличаются высоким содержанием  $Al_2O_3$  (47,29 %) и  $R_2O$  (9,48 %). В составе неметаллических материалов  $Al_2O_3$  чаще всего встречается в качестве высокотемпературной  $\alpha$ -модификации, являющейся аналогом корунда с высокой температурой плавления (2050 °С) [1, 2, 8–10] и обладающей повышенной абразивностью и твердостью. Остальные модификации ( $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ - и  $\beta$ - $Al_2O_3$ ) — искусственные и переходят в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  с высокими объемными изменениями. Усредненный оксидный химический состав отхода производства приведен в табл. 1.

Поэлементный химический состав прокаленного при 800 °С шлама щелочного травления, мас. %: О 40,81, Na 5,45, Mg 6,42, (Al + Ti) 43,32, Si 0,20, К 3,58, Са 0,22.

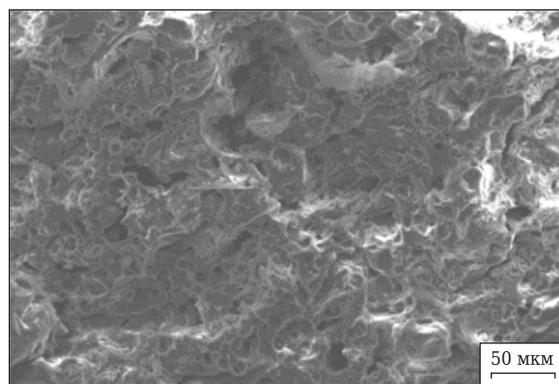
**Прокаленный шлам щелочного травления.** Для обогащения оксидом алюминия шлама щелочного травления его прокачивали во вращающейся печи (рис. 1) при 800 °С. Предложен запатентованный способ обогащения оксидом алюминия алюмосодержащих шлаков и шламов с повышенными  $\Delta m_{\text{прк}}$  [11]. Содержание  $Al_2O_3$  в шламе после обогащения увеличилось от 47,29 до 72,48 % (см. табл. 1).

С увеличением содержания в керамических массах  $Al_2O_3$ , как правило, повышаются прочность сформованных, сухих и обожженных изделий, их огнеупорность и термостойкость [1, 12, 13]. Таким образом, процесс обогащения при 800 °С шлама оксидом алюминия менее энергозатратный, чем обжиг каолиновой глины на шамот.

Микроструктура прокаленного при 1000 °С шлама щелочного травления показана на рис. 2. Как видно из рис. 3, основным минералом шлама является корунд (75 %). Кроме корунда в составе шлама наблюдаются также ортоклаз



**Рис. 1.** Вращающаяся печь: 1 — патрубок; 2 — бандаж; 3 — венцовая шестерня; 4 — сварной стальной цилиндр; 5 — загрузочный питатель; 6 — опорный ролик; 7 — подвенцовая шестерня; 8 — зубчатая пара; 9 — редуктор; 10 — сварная плита; 11 — электродвигатель; 12 — разгрузочная камера



**Рис. 2.** Микроструктура прокаленного при 1000 °С шлама щелочного травления.  $\times 300$

**Таблица 1. Усредненный оксидный химический состав отхода производства\*, мас. %**

Отход производства	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O
Шлам щелочного травления	1,30	47,29	1,38	6,45	9,48
То же, прокаленный при 800 °С	1,72	72,48	2,04	9,48	14,28

\*  $\Delta m_{\text{прк}}$  шлама щелочного травления до прокачивания 34,1 мас. %.

(5 %), альбит (8 %) и шпинель (10 %) Дифрактограмма прокаленного шлама щелочного травления (рис. 4, а) подтверждает присутствие в нем этих минералов. В табл. 2 приведены свойства кристаллических фаз, присутствующих в прокаленном шламе щелочного травления. Видно, что все четыре минерала можно отнести к прочным (твердость >5).

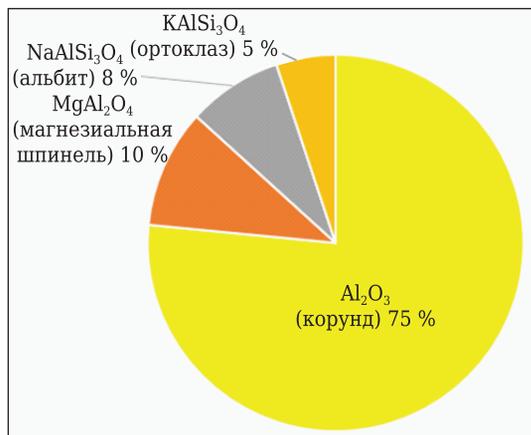


Рис. 3. Минеральный состав прокаленного при 1000 °С шлама щелочного травления

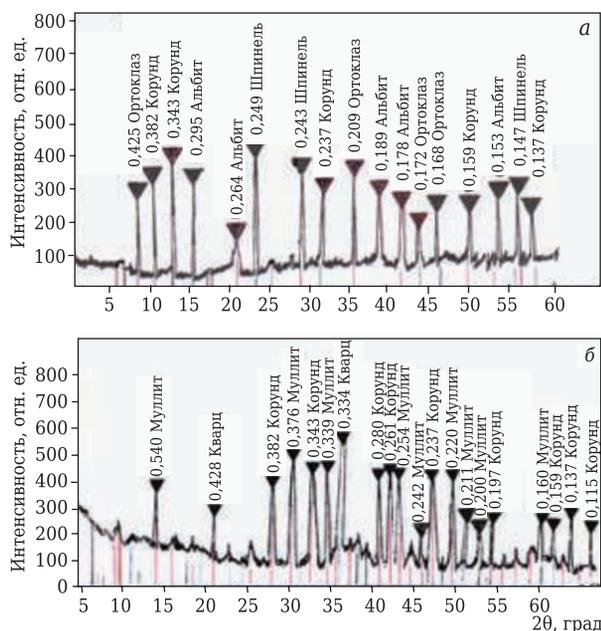


Рис. 4. Дифрактограммы прокаленного шлама щелочного травления (а) и образца оптимального состава № 3, обожженного при 1300 °С (б)

Таблица 3. Составы и свойства керамических масс

Компонент. показатель	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	№ 1	№ 2	№ 3
Необогащенная каолиновая глина	100	60	60
Шамот из обожженной каолиновой глины	–	40	–
Прокаленный шлам щелочного травления	–	–	40
Свойства керамических масс:			
пластичность шихты	13	8	9
длительность сушки	68	48	45
кирпича, ч			
усадка (высушенного кирпича), %	5,8	5,2	4,5

**Получение кислотоупорных плиток.** Замена кислотоупорного кирпича кислотоупорной плиткой позволит снизить расход сырья в 2,5 раза, а массу футеровки почти в 3 раза [1]. Авторы настоящей статьи исследовали получение кислотоупорных плиток марки КШ (кислотоупорные шамотные). Керамическую массу (шихту) составов, приведенных в табл. 3, готовили пластическим способом при влажности 22–24 % (24 % для состава № 1). Из массы формовали квадратные плитки типа ПК-1 (размерами 100×100×20/10 мм), высушивали их до остаточной влажности 5–7 % и обжигали при 1250 и 1300 °С. В табл. 4 приведены показатели кислотоупорных плиток оптимального состава № 3\*, в табл. 5 — расчетный химический состав керамических масс (шихт). Как видно из табл. 5, по химическому составу керамические массы № 2 относятся к группе полукислых, а керамические массы № 3 — к группе шамотных. На рис. 4, б показана дифрактограмма, а на рис. 5 — ИК-спектр образца оптимального состава № 3, обожженного при 1300 °С.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Введение в керамическую массу прокаленного шлама щелочного травления в количестве 40 % (как и шамота) снижает число пластичности от 13 до 9 (см. табл. 3), поэтому дальней-

\* Физико-механические показатели, дифрактограммы и ИК-спектры образцов кислотоупорных плиток составов № 1 и 2 приведены в предыдущей статье [1].

Таблица 2. Свойства кристаллических фаз (минералов), входящих в прокаленный шлам щелочного травления

Минерал	Температура плавления, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость по шкале Мооса	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>
Корунд	2050	3,9–4,1	9	2108
Ортоклаз K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	1150	2,54–2,57	6	714–850
Альбит Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	1020	2,61–2,63	6	535–695
Магнезиальная шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2135	4,05	7,5–8	1378–1505

Таблица 4. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток оптимального состава № 3, обожженных в интервале 1250--1300 °С

Показатель	Плитки состава № 3, обожженные при температуре, °С		Плитки по ГОСТ 961--89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные» марки КШ	
	1250	1300		
Водопоглощение, %	3,8	2,5	Менее 5	
Кислотостойкость, %	98,9	99,0	Не менее 98	
Предел прочности, МПа:				
	при сжатии	84,2	85,5	» » 50
при изгибе	47,8	62,4	» » 25	
Морозостойкость, циклы	84	98	» » 20	
Термостойкость, теплосмены	8	10	» » 5	

Таблица 5. Расчетный химический состав керамических масс (шихт) № 2 и 3, мас. %

Масса	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	Δt <sub>прк</sub>
№ 2	68,87	17,85	3,55	3,51	0,94	0,60	4,68
№ 3	43,71	40,89	1,87	2,75	4,78	6,00	–

шее увеличение количества отощителя нецелесообразно, так как связующая способность каолиновой глины исчерпывается и на изделиях могут появиться трещины. Прокаленный шлам щелочного травления, в отличие от отработанного катализатора, используемого в качестве высокоглиноземистого отощителя в предыдущей работе [1] для получения кислотоупорных плиток, проявил себя более эффективно, так как физико-механические показатели с его использованием значительно улучшились (см. табл. 4 настоящей статьи и табл. 5 предыдущей статьи [1]). Очевидно, это связано с тем, что прокаленный шлам щелочного травления исключает образование кристобалита (см. рис. 3, б и рис. 5).

Использование шлама щелочного травления в производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими физико-механическими характеристиками уже при температуре обжига 1250 °С (см. табл. 4). Показатели высокоглиноземистой керамики улучшаются при увеличении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кристаллических фаз. С повышением температуры (>1300 °С) ее прочностные характеристики могут ухудшаться, особенно при значительном увеличении количества стеклофазы [1, 12–15].

Показано [16, 17], что повышенное содержание щелочей (R<sub>2</sub>O) в керамических массах исключает образование в интервале 1000–1300 °С кристобалита. Повышенное содержание в составе № 3 щелочных оксидов (6,00 %, см. табл. 5) взаимодействуют, в первую очередь, с аморфным кремнеземом. При взаимодействии аморфного кремнезема с оксидами щелочей они переводят его в расплав. Таким образом, прокаленный шлам щелочного травления исключает образование кристобалита в кислотоупорных материалах.

Кристаллизация корунда в образцах состава № 3 при 1300 °С подтверждается полосами поглощения на ИК-спектре 760, 680, 610, 520 и 410 см<sup>-1</sup> (см. рис. 5).

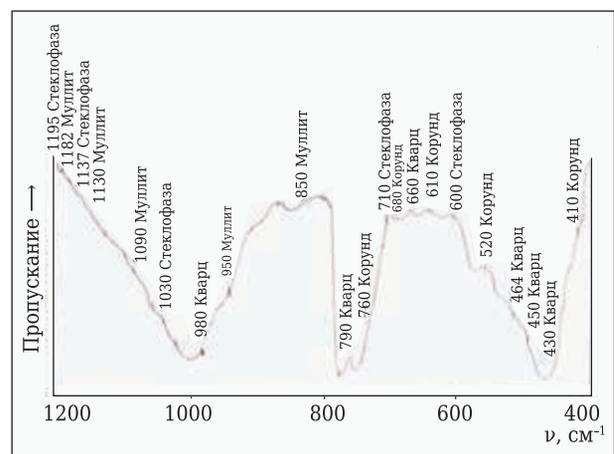


Рис. 5. ИК-спектр образца оптимального состава № 3

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

♦ Добавление в керамическую массу оптимального количества шамота (40 %) позволяет получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованиям стандарта по физико-механическим показателям при температуре обжига 1300 °С.

♦ Введение в керамическую массу высокоглиноземистого прокаленного шлама щелочного травления в количестве 40 % (как и шамота) позволяет получить изделия с высокими физико-механическими показателями уже при температуре обжига 1250 °С.

♦ Использование высокоглиноземистого прокаленного шлама в составах керамических масс уменьшает содержание SiO<sub>2</sub>, а значит, содержание муллита также уменьшается, так как некоторая часть Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выделяется в виде корунда, который улучшает технические показатели кислотоупоров и отличается высокой химической стойкостью к кислотам и щелочным реагентам.

♦ Повышенное содержание щелочей (> 5 %) в обожженном шламе исключает образование в

кислотоупорах в интервале 1000–1300 °С кристобалита, появляющегося в результате модификационного превращения из аморфного кварца, выделившегося из каолинита при муллитообразовании. Кристобалит ухудшает прочностные показатели керамических материалов.

**Библиографический список**

1. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние нанотехногенного высокоглиноземистого сырья на физико-механические показатели и фазовый состав кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2021. — № 8. — С. 53–60.
2. **Хлыстов, А. И.** Перспективное использование глиноземосодержащих отходов промышленности в производстве жаростойких бетонов / *А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, М. Н. Баранова* [и др.] // Экология и промышленность России. — 2021. — Т. 25, № 7. — С. 8–12.
3. **Абдрахимова, Е. С.** Рециклинг шлака от выплавки ферротитана в производстве сейсмостойкого кирпича на основе бейделлитовой глины / *Е. С. Абдрахимова* // Экология и промышленность России. — 2021. — Т. 25, № 7. — С. 32–36.
4. **Дубовник, О. Л.** Реформа европейского законодательства об отходах / *О. Л. Дубовник* // Российское право: образование, практика, наука. — 2005. — № 5. — С. 80–84.
5. **Добужинский, В. И.** Новая технология керамических плиток / *В. И. Добужинский, М. С. Белопольский, А. С. Красноусова, А. Б. Хиж.* — М. : Стройиздат, 1977. — 228 с.
6. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов.* — СПб. : Недра, 2003. — 273 с.
7. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / *В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.
8. **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.
9. **Абдрахимов, В. З.** Использование в производстве жаростойких бетонов алюмосодержащего нанотехно-

генного сырья и отходов углеобогащения / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Строительство и реконструкция. — 2021. — № 1. — С. 96–105.

10. **Абдрахимов, В. З.** Влияние высокоглиноземистого шлама щелочного травления на технические показатели и фазовый состав кислотоупоров / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Стекло и керамика. — 2021. — № 9. — С. 17–20.

11. **Пат. 2394790 Российская Федерация.** МПК С 04 В 33/138. Способ получения кислотоупорных плиток / Абдрахимов В. З. ; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20.

12. **Тюлькин, Д. С.** Характеристики отечественного сырья для производства термостойких высокотемпературных корундомуллитовых огнеупоров / *Д. С. Тюлькин, А. П. Плетнев* // Сб. науч. тр. междунар. конф. «СТРОЙСИБ-2016: Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в материаловедении», Новосибирск, 2016. — С. 204–209.

13. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования отходов цветной металлургии в производстве кислотоупоров и плиток для полов / *В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова.* — Актобе : Учреждение Актюбинского ун-та имени академика С. Баишева, 2018. — 200 с.

14. **Логвинков, С. М.** Муллит и соединение группы силлиманита в технологии керамики и огнеупоров / *С. М. Логвинков, Н. А. Остапенко, Г. Н. Шабанова* [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — 2017. — № 49. — С. 39–48.

15. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / *П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной* [и др.]. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 552 с.

16. **Павлов, В. Ф.** Особенности превращения кремнезема, содержащегося в глинах / *В. Ф. Павлов* // Тр. НИИстройкерамики. — 1973. — Вып. 38. — С. 3–11.

17. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / *В. Ф. Павлов.* — М. : Стройиздат, 1977. — 272 с.

18. **Абдрахимова, Е. С.** Основы технической керамики / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов.* — Усть-Каменогорск : Восточно-Казахстанский гос. техн. ун-т, 2001. — 161 с. ■

Получено 06.09.21  
© В. З. Абдрахимов,  
Е. С. Абдрахимова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Международная выставка MMM 2022 минерального сырья, металлов, металлургии, металлообработки в Дели, Индия**



13th International Exhibition and Conference on Minerals, Metals, Metallurgy & Materials

25–27 августа 2022 г.

Нью-Дели, Индия

<http://mmmm-expo.com/en-GB>