

К. т. н. **Е. С. Абдрахимова** (✉)

ФГАОУ ВО «Самарский университет (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева)»,
г. Самара, Россия

УДК 666.774:628.4.038

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПОРИСТОСТЬ КИСЛОТУПОРОВ

С использованием шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома с повышенным содержанием огнеупорных оксидов (Al_2O_3 57,8 мас. %, CaO 14,9 мас. %, MgO 12,7 мас. % и Cr_2O_3 5,6 мас. %) при обжиге в интервале 1250–1300 °С получены кислотоупорные изделия с высокими физико-механическими и химическими показателями. Установлено, что введение в состав керамических масс шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома способствует образованию высокоогнеупорных минералов (корунда, оксида хрома, бонита, майенита, магнезиальной шпинели) и увеличению содержания муллита, а также снижает открытую пористость и тем самым упрочняет изделия.

Ключевые слова: кислотоупоры, шлак, безуглеродистый феррохром, небогащенная каолиновая глина.

ВВЕДЕНИЕ

Кислотоупорные материалы изготавливают в виде изделий нормальных размеров, плиток и труб. Установлено [1], что в керамической промышленности замена кислотоупорного кирпича кислотоупорной плиткой позволит снизить расход сырья в 2,5 раза, а массу футеровки почти в 3 раза. Кроме того, кислотоупорные плитки лучше подвергаются термообработке; сокращаются сроки их сушки и обжига. Поэтому исследования, приведенные в настоящей статье, проводили на кислотоупорных плитках. Кроме того, предлагаемая статья является продолжением статьи [2], касающейся использования высокоглиноземистых шламов в производстве кислотоупорных материалов. В статье [2] приведены исследования влияния высокоглиноземистых шламов на технические показатели (физико-механические, химические) и фазовый состав кислотоупоров, а в настоящей статье — аналогичные исследования влияния высокоглиноземистых шлаков.

В настоящее время существует более пяти определений шлака. В общем случае шлак в металлургии — это отход производства металла после очистки от остатков ценных компонентов, отправленный в отвал. Практически такие шла-

ки до второй половины XX в. не представляли практического интереса и утилизировались. Активно применять металлургические шлаки в строительстве, сельскохозяйственной отрасли, при прокладке дорожных сетей и т. д. начали в XXI в. Для керамических материалов наиболее интересны алюмосиликатные шлаки, имеющие многокомпонентную структуру, но у таких шлаков затруднительно определить точную температуру плавления.

Технологов металлургического производства в первую очередь интересует температура перехода шлака в жидкое состояние из твердого. У алюмосиликатного шлака определить температуру, которая бы отвечала одновременно затвердеванию и плавлению, невозможно из-за его сложного состава, длительного процесса кристаллизации в широком интервале температур [3, 4]. Кроме того, шлаки сложного состава даже при температурах выше эвтектики могут быть вязкими настолько, что их можно считать «твердыми», так как они не обладают текучестью. Нельзя определить жидкоподвижность шлака сложного состава по температуре кристаллизации, так как при этой температуре (а возможно, и при более низкой) шлак может быть подвижным несмотря на то, что в нем содержится твердая фаза. Поэтому из-за этой неопределенности можно считать температурой плавления шлака именно ту, при которой изотропная аморфная масса приобретает анизотропное кристаллическое состояние [3–5].

Цели работы: 1 — получение высококачественных кислотоупоров на основе небо-



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

гащенной каолиновой глины и шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома, содержащего повышенное количество огнеупорных оксидов (Al_2O_3 57,8 %, CaO 14,9 %, MgO 12,7 % и Cr_2O_3 5,6 %); 2 — оценка влияния шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома на физико-механические показатели, фазовый состав и пористость кислотоупоров (при использовании методики предыдущих исследований [2]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы. Для получения кислотоупорной плитки, как и в статье [2], использовали чапаевскую каолиновую глину и шамот из нее, а вместо шлама (отработанный катализатор ИМ-2201, который использовался в виде шлама) — шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома. Усредненные оксидный и поэлементный химический составы шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома приведены ниже:

Оксид.....	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	R_2O^*
Массовое содержание оксида, %.....	5,9	57,8	0,8	14,9	12,7	5,6	2,3
* $\text{R}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$.							

Элемент.....	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cr	K	Ca	Fe
Содержание элемента, мас. %.....	—	48,3	0,9	6,4	27,4	3,7	3,6	0,6	8,4	0,7

Минеральный состав и микроструктура шлака показаны на рис. 1 и 2. Химические и минеральные составы, технологические свойства, огнеупорность, пластичность, гранулометрический состав каолиновой глины и шамота из нее описаны в статье [2] и поэтому в настоящей статье не приводятся.

Химический, минеральный и гранулометрический составы, а также характеристики каолиновой глины и шамота из нее описаны в статье [2].

Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома. Имеет плотную порфировую структуру с вкраплениями магнезиальной

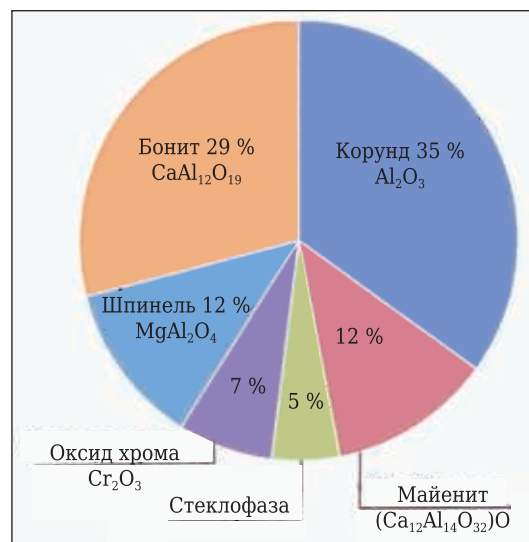


Рис. 1. Минеральный состав шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома

шпинели. Фракционный состав шлака приведен ниже:

Фракция, мм...	> 0,063	0,063–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,0001
Содержание фракции, %.....	10,84	24,41	25,49	12,88	26,38

Минеральный состав шлака состоит в основном из корунда, майенита, бонита, шпинели, оксида хрома и незначительного количества стеклофазы. Как видно из рис. 2, основными минералами шлака являются корунд и бонит (соответственно 35 и 29 %), что в сумме составляет 64 %. Повышенное содержание в шлаке корунда значительно увеличивает прочность кислотоупора. Показано [6–8], что Al_2O_3 чаще всего присутствует в керамических материалах в виде α -модификации, которая является высокотемпературным аналогом природного корунда. Все минералы являются огнеупорными (температура плавления выше 1550 °С, огнеупорность каолиновой глины 1520–1550 °С [2]), поэтому очевидно, что и кислотоупорная плитка также будет огнеупорной. Исследуемый шлак имеет высокие термические показатели: его температура размягче-

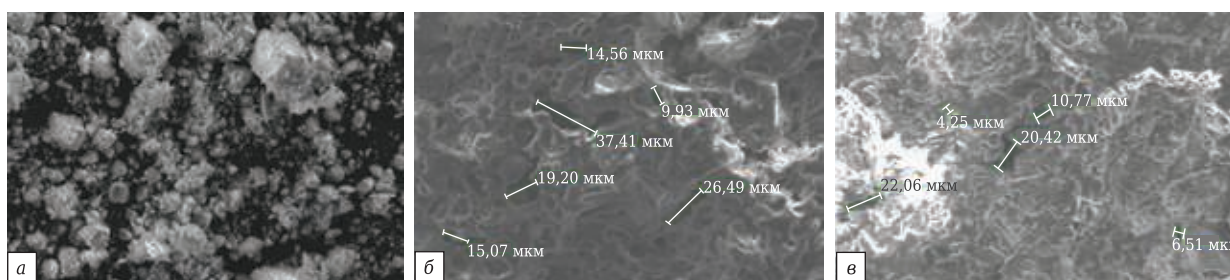


Рис. 2. Микроструктура шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома (а) и образцов составов № 2 (б) и 3 (в): а, в — $\times 500$; б — $\times 550$

ния 1400–1450 °С, разрушения 1500–1550 °С, плавления 1620–1650 °С.

Получение кислотоупорных плиток. Кислотоупорные и термокислотоупорные плитки (ГОСТ 961–89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные») подразделяются на пять марок в зависимости от их назначения (КШ — кислотоупорные шамотные, КФ — кислотоупорные фарфоровые, ТКШ — термокислотоупорные шамотные, ТКД — термокислотоупорные дунитовые, КС — кислотоупорные плитки сухого прессования). Исследования, представленные в настоящей работе, проводили для получения кислотоупорных плиток марок КШ и ТКШ.

Керамическую массу (шихту) готовили из составов, приведенных в табл. 1, пластическим способом при влажности 22–24 % (составы 1–2, как и в предыдущей работе [2], взяты для сравнения). Формовали плитки типа ПК-1 (размерами 100×100×20 мм), которые высушивали до остаточной влажности 5 % и обжигали при 1250 и 1300 °С. В табл. 2 приведены технические показатели кислотоупорных плиток, обожженных при 1250 и 1300 °С.

Таблица 1. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в массе состава		
	1	2	3
Необогащенная каолиновая глина	100	60	60
Шамот из обожженной каолиновой глины	–	40	–
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома	–	–	40
Показатели керамической массы:			
пластичность шихты	13	8	8
длительность сушки кирпича, ч	68	42	42
усадка высушенного кирпича, %	5,8	4,8	4,8

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предыдущие исследования [2] показали, что из необогащенной каолиновой глины Чапаевского месторождения, содержащей менее 18 % Al_2O_3 , невозможно получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованиям стандарта по физико-механическим и химическим показателям даже при температуре обжига 1300 °С. Введение в керамическую массу оптимального

количества шамота (40 %, см. табл. 1) позволяет получить кислотоупорные плитки, соответствующие требованиям стандарта по физико-механическим показателям при температуре обжига 1300 °С. Под оптимальным содержанием отошителя в настоящей работе, как и в предыдущей [2], понимается такое количество, при котором число пластичности керамической массы (шихты) снижается от 13 до 8 (см. табл. 1), так как при меньшем числе пластичности шихты на изделиях при формовании появляются трещины. Использование оптимального количества (40 %) шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома в производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими техническими (физико-механическими и химическими) показателями уже при температуре обжига 1250 °С (см. табл. 2).

Ранее [2] было показано, что при 1300 °С в образцах составов 1 и 2 на дифрактограмме порошка основные интенсивные линии принадлежат муллиту, кристобалиту и кварцу; другие минералы, способствующие улучшению технических показателей кислотоупоров (корунд, магнезальная шпинель и др.), не образуются. Введение в состав 3 шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома способствует появлению на дифрактограмме кроме муллита и кристобалита новых минералов (рис. 3): корунда, бонита, оксида хрома, майенита ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$), а также алюмомагнезической шпинели ($MgAl_2O_4$). Следует отметить, что фазы с недостаточной окристаллизо-

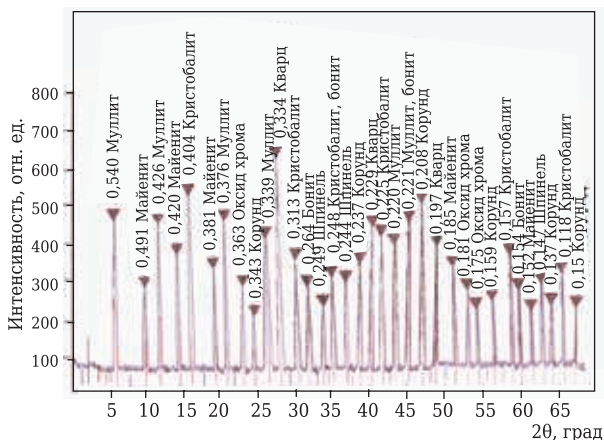


Рис. 3. Дифрактограмма образца состава 3

Таблица 2. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток состава 3

Показатель	Температура обжига, °С		ГОСТ 961–89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные» Марка КШ (кислотоупорные шамотные)
	1250	1300	
Водопоглощение, %	4,2	3,0	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,9	99,3	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:			
при сжатии	72,8	73,5	Не менее 50
при статическом изгибе	43,4	48,4	Не менее 25
Морозостойкость, циклы	62	71	Не менее 20
Термостойкость, теплосмены	8	9	Не менее 5

ванностью, идентификация которых может быть неоднозначной, на дифрактограмме не показаны.

Корунд отличается высокой химической стойкостью по отношению к кислотам и щелочным реагентам [5, 9, 10]. Введение в составы керамических масс шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома, содержащего 5,6 % оксида хрома, способствует появлению на дифрактограмме Cr_2O_3 (сесквиоксид, эсколаит). Оксид хрома имеет высокую огнеупорность (2435 °C) и твердость по шкале Мооса (8,5), ненамного уступающая корунду.

Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома способствует появлению на дифрактограмме (см. рис. 3) алюмомагнезиальной шпинели (MgAl_2O_4), которая является единственным стехиометрическим соединением в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$; остальные материалы, получаемые на основе оксида магния и глинозема, являются твердыми растворами этих оксидов друг в друге [11, 12]. При этом все полученные соединения могут различаться по своим физическим свойствам, но все они называются шпинельными материалами.

Алюмомагнезиальная шпинель с температурой плавления 2135 °C и твердостью по шкале Мооса 7,5–8 является перспективным огнеупорным материалом, используемым в тепловых агрегатах как в самостоятельном виде, так и в виде добавки при изготовлении магнезиальных огнеупоров.

Образовавшийся в составе 3 *бонит* (см. рис. 3) является новым материалом, который целесообразно использовать в производстве огнеупоров и кислотоупоров [13]. Показано [13], что при практическом применении бонита нужно учитывать такие показатели, как устойчивость к расплаву алюминия, стойкость в атмосфере монооксида углерода, а также термомеханические свойства (теплопроводность и микротвердость). Содержание бонита в огнеупорных материалах в качестве наполнителя может составлять от 45 до 85 %, так как он сам является огнеупорным и прочным (температура плавления 1850 °C, твердость по шкале Мооса 6,5–7).

Майенит, образовавшийся в составе 3 (см. рис. 3), у многих исследователей вызывает определенный интерес, так как является огнеупорным материалом (температура плавления 1850 °C, твердость по шкале Мооса 6,0–6,5), обладает кислородно-ионной проводимостью, каталитической активностью и поглощает воду, которая обуславливает возможность протонной проводимости [14, 15]. Химическую формулу майенита можно представить как $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$, где в скобках представлен жесткий каркас решетки, а кислород за скобками — подвижный. Этот минерал известен также как $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ на диаграмме состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Исследования пористости в образцах составов 2 и 3 показали, что более плотным материалом являются образцы состава 3 (см. рис. 2, б, в). Причем размер максимальных пор в образцах состава 2 (см. рис. 2, б) более 37 мкм, а максимальный размер пор в образцах состава 3 не превышает 21 мкм (см. рис. 2, в). Результаты исследований [16–18] показали, что в керамических материалах чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы, что подтверждают результаты, полученные и в настоящей работе (см. рис. 2, б, в). Изометрические поры встречаются в обоих образцах составов 2 и 3 в виде каналов (см. рис. 2, б, в).

Наличие пор, а следовательно, и неоднородности материала неблагоприятно сказывается на свойствах керамических изделий, причем вредное влияние на механическую прочность вытянутых (щелевидных) пор оценивается приблизительно в 5 раз больше, чем округлых [18]. Таких пор больше в образцах состава 2 (см. рис. 2, б). Кроме того, присутствие щелевидных пор предполагает неполное завершение процессов спекания [16–18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что использование оптимального количества (40 %) шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома в производстве кислотоупорных материалов позволяет получить изделия с высокими техническими показателями уже при температуре обжига 1250 °C.

2. Введение в состав керамических масс оптимального количества шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома способствует появлению на дифрактограмме, кроме муллита и кристобалита, новых минералов: корунда, бонита ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), оксида хрома, майенита ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) и магнезиальной шпинели (MgAl_2O_4), которые значительно улучшают технические показатели кислотоупоров.

3. Исследования пористости в образцах составов, содержащих шамот (состав 2) и шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома (состав 3), показали, что более плотным материалом являются образцы состава 3 (см. рис. 2, б, в). Причем размер максимальных пор в образцах состава 2 (см. рис. 2, б) более 37 мкм, а максимальный размер пор в образцах состава 3 не превышает 21 мкм (см. рис. 2, в).

4. Наиболее вредное влияние на механическую прочность оказывают вытянутые поры (щелевидные), которые снижают прочность приблизительно в 5 раз больше, чем округлые. Таких пор больше в образцах состава 2, чем в образцах состава 3. Кроме того, присутствие щелевидных пор предполагает неполное завершение процессов спекания.

Библиографический список

1. Гаприндашвили, Г. П. Кислотоупорные керамические материалы с применением промышленных отходов / Г. П. Гаприндашвили, М. К. Кекеладзе // Стекло и керамика. — 1988. — № 1. — С. 21–23.
2. 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.
3. Гусева, Ю. О. Формирование шлаков металлургического передела и основные направления их применения / Ю. О. Гусева, Т. С. Сычева, О. С. Моторина [и др.] // Теория и технология металлургического производства. — 2013. — № 1. — С. 59–62.
4. Абдрахимова, Е. С. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — СПб. : Недра, 2003. — 273 с.
5. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
6. Беглов, Д. А. Изучение влияния состава шихты на свойства плотных шамотных огнеупоров / Д. А. Беглов, Я. Н. Питак, И. А. Остапенко, О. М. Андрусенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 6. — С. 34–38.
7. Рыщенко А. С. Муллитокорундовые огнеупоры на основе синтезированного высокоглиноземистого шамота / А. С. Рыщенко, Т. Д. Рыщенко, Я. Н. Питак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 6. — С. 64–68.
8. Астапова, Е. С. Влияние изотермического отжига на механические свойства и микроструктуру высокоглиноземистой керамики / Е. С. Астапова, Е. А. Ванина, И. А. Голубева // Физика и химия обработки материалов. — 2007. — № 3. — С. 28–32.
9. Pletnev, P. M. Mullite-corundum materials based on mullite binder resistant to high-temperature deformation / P. M. Pletnev, V. M. Pogrebkov, V. I. Vereshchagin, D. S. Tyul'kin // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 618–625.

Плетнев, П. М. Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям / П. М. Плетнев, В. М. По-

гребков, В. И. Вережагин, Д. С. Тюлькин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 36–43.

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

11. Kashcheev, I. D. Spinel production / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi / Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 162–168.

Кащеев, И. Д. Производство шпинели / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 127–133.

12. Князева, С. С. Строение и физико-химические свойства сложных оксидов со структурой шпинели: дис. канд. хим. наук / Князева С. С. — Нижний Новгород, 2015. — 125 с.

13. Бюхель, Г. Бонит — новый сырьевой материал, предлагающий новые возможности в производстве огнеупоров / Г. Бюхель, А. Бур, Р. Гириш, Р. Рэчел // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 66–72.

14. Толкачева, А. С. Получение плотной керамики однофазного майенита ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{O}$) / А. С. Толкачева, С. Н. Шкерин, С. В. Плаксин [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, № 6. — С. 881–886.

15. Толкачева, А. С. Фазовый переход в майените $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ / А. С. Толкачева, С. Н. Шкерин, И. В. Корзун [и др.] // Журнал неорганической химии. — 2012. — Т. 57, № 7. — С. 1089–1093.

16. Абдрахимова, Е. С. Химические, фазовые составы и структура пористости плинфы Белой башни (Греция) возрастом более 450 лет / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2019. — № 4. — С. 40–43.

17. Абдрахимова, Е. С. Исследование структуры пористости керамического материала крепостной стены Жироны (Испания) / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2020. — № 7. — С. 42–46.

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

Получено 20.02.22
© Е. С. Абдрахимова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная выставка ММММ 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>