

К. ф.-м. н. **А. К. Кайракбаев**¹, д. т. н. **В. З. Абдрахимов**² (✉),
К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**³, **А. В. Колпаков**²

¹ Казахско-русский международный университет, г. Актобе, Казахстан

² ФГБОУ ВПО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

³ ФГБОУ ВПО «Самарский государственный национальный аэрокосмический университет им. академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)», г. Самара, Россия

УДК 666.774.017:519.87

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Al_2O_3 НА КИСЛОТОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КИСЛОТОУПОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕГРЕССИОННОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Исследована зависимость влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров. В настоящей работе использовали регрессионный анализ, который является основным методом современной математической статистики для выявления скрытых и неявных связей между данными наблюдений. Модель зависимости строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает зависимость результатов опытов. Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента.

Ключевые слова: кислотоупоры, каолиновая глина, отработанный катализатор, регрессионный анализ, кислотостойкость, термостойкость.

Кислотоупорные керамические материалы имеют плотную структуру. Они обладают высокой прочностью, стойкостью к истиранию, к воздействию кислот и газов [1]. Потребность различных отраслей промышленности в кислотоупорах вынуждает ориентироваться при их выпуске на наиболее доступное сырье [1]. В настоящее время некоторый опыт использования техногенного сырья имеется в технологии строительных материалов, однако объемы его использования для этих целей невелики.

Несмотря на то что при исследовании кислотостойких керамических изделий проведен значительный объем работ, механизм их кислотостойкости изучен недостаточно. Одним из важных показателей кислотоупоров является термостойкость, которая во многом обуславливает долговечность их службы. Термостойкость определяется способностью материала выдерживать без разрушения либо потери прочности резкие колебания температуры. Однако единого показателя, количественно характеризующего термостойкость всех керамических материалов, не существует.

В качестве глинистого компонента для производства кислотоупоров использовали каолиновую глину Чапаевского месторождения следующего минерального состава, мас. %: каолинит 45–50, полевошпат 20–30, кварц 10–20, кальцит 2–4, оксиды железа 1–3, органические примеси (гумусовые вещества) 1,8–2,0. Усредненный химический состав необогащенного каолина представлен в табл. 1. По суммарному содержанию ($Al_2O_3 + TiO_2$) каолин относится к полукислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ($Fe_2O_3 > 3\%$), по содержанию частиц размерами менее 0,005 мм (35–38 %) он является грубодисперсным, по пластичности — умеренно-пластичным (число пластичности 10–15), по чувствительности к сушке — малочувствительным, по огнеупорности — тугоплавким (огнеупорность 1520–1550 °С), по спекаемости — среднеспекающимся с интервалом спекаемости 100–120 °С.

В качестве отощителя для производства кислотоупоров использовали отработанный катализатор ИМ-2201 (см. табл. 1), представляющий собой высокоглиноземистые шламовые отходы нефтехимии Новокуйбышевского нефтехимического комбината [2, 3]. Эти отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью (от 80



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

Таблица 1. Химический состав исходных компонентов

Компонент	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
Каолиновая глина Чапаевского месторождения	68,10	16,38	1,70	3,10	3,02	1,50	–	0,20	5,08
Отработанный катализатор ИМ-2201	8,40	74,50	–	0,75	–	0,50	14,50	0,47	–

Таблица 2. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе						
	1	2	3	4	5	6	7
Каолиновая глина Чапаевского месторождения	80	75	70	65	60	55	50
Отработанный катализатор ИМ-2201	20	25	30	35	40	45	50

Таблица 3. Расчетные химические составы

Состав	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
1	56,16	28,00	1,36	2,63	2,56	1,30	2,90	0,254	4,064
2	53,175	30,91	1,275	2,49	2,27	1,25	3,63	0,270	3,81
3	50,22	33,82	1,19	2,40	2,11	1,20	4,35	0,281	3,56
4	47,20	36,72	1,10	2,02	1,96	1,14	5,08	0,292	3,30
5	44,22	39,63	1,01	1,87	1,81	1,09	5,80	0,310	3,05
6	41,23	42,54	0,94	1,62	1,66	1,04	6,53	0,325	2,79
7	38,25	45,44	0,85	1,47	1,51	0,98	7,25	0,335	2,54

до 3000 нм), которая зависит от условий образования. Для получения огнеупорного пористого заполнителя использовали отработанный катализатор ИМ-2201 размерностью от 100 до 200 нм. Эффект от внедрения наночастиц выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела, но и носитель квантово-механических проявлений. Присутствие в системе наночастиц способствует увеличению объема адсорбционно-и хемосорбционно-связываемой ими воды и уменьшению объема капиллярно-связанной и свободной воды, что приводит к повышению пластичности керамической массы и прочностных показателей [4].

Для анализа размера частиц отработанного катализатора ИМ-2201 был проведен металлографический анализ на микроскопе МИМ-8М при 200-кратном увеличении. Частицы катализатора растворяли в спирте, наносили на стекло и фотографировали. Было снято несколько участков объекта. Используя шкалу объекта микрометра (1 дел. = 0,01 мм), можно определить средний размер частиц отработанного катализатора. Средний размер частиц составлял 0,001–0,003 мм (рис. 1, л). Микроструктура отработанного катализатора ИМ-2201 показана

на рис. 1, II. Он представляет собой тонкодисперсный порошок, а по химическому составу (см. табл. 1) относится к высокоглиноземистым полиминеральным материалам, его минеральный состав показан на рис. 1, III.

На дифрактограмме порошка отработанного катализатора ИМ-2201 отмечаются характерные интенсивные линии α-Al₂O₃ (0,174, 0,208, 0,2384, 0,248, 0,257, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,178, 0,184, 0,199, 0,2195, 0,231 и 0,332 нм обусловлено кварцем, линий 0,181, 0,217 и 0,363 нм — Cr₂O₃. Как видно из рис. 1, III, основными минералами в отработанном катализаторе являются α-Al₂O₃, в меньшей степени — Cr₂O₃ и кварц; присутствует высокотемпературная α-модификация, которая является аналогом природного минерала — корунда [3].

Для получения кислотоупорных материалов использовали составы, приведенные в табл. 2, и расчетные химические составы по табл. 3. Из исследуемых составов методом пластического формования при влажности керамической массы 20–22 % изготавливали плитки размерами (100×100×20)·10^{–3} м, которые высушивали до остаточной влажности не более 5 %, а затем обжигали при 1250 °С.

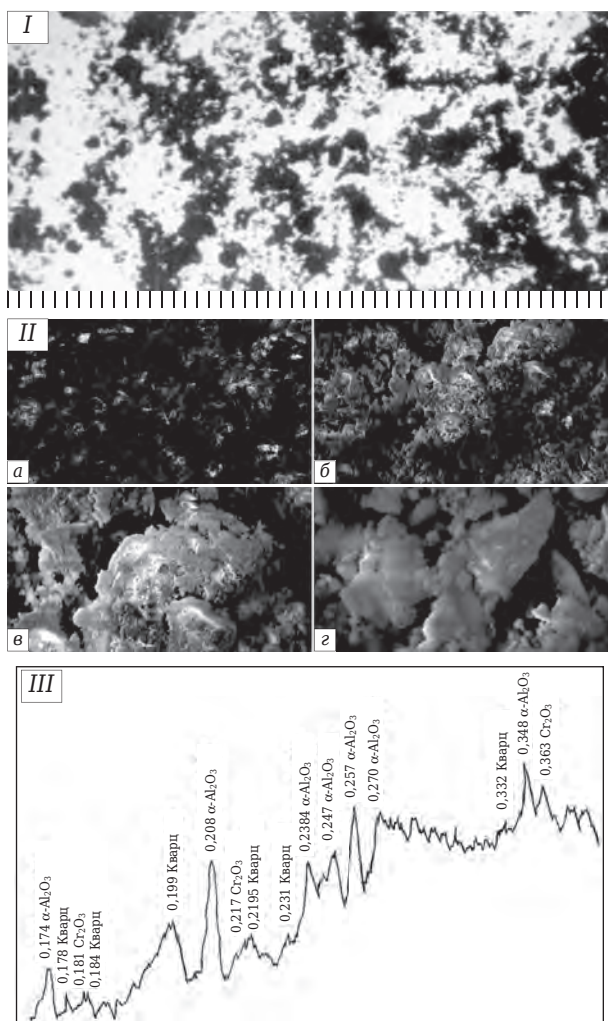


Рис. 1. Металлографический снимок (I), микроструктура (II) и рентгенограмма (III) отработанного катализатора ИМ-2201: а — $\times 50$; б — $\times 750$; в — $\times 1500$; г — $\times 5000$

Основные физико-химические показатели полученных образцов кислотоупоров приведены в табл. 4.

Таблица 4. Физико-химические показатели составов кислотоупорных плиток

Показатель	Значение показателя состава						
	1	2	3	4	5	6	7
Содержание Al_2O_3 (X_1), %	28,00	30,91	33,82	36,72	39,63	42,54	45,44
Кислотостойкость (Y_1), %	97,3	97,8	98,4	98,7	98,9	99,1	98,8
Термостойкость (Y_2), циклы	2	4	7	9	11	12	10

Таблица 5. Значение коэффициента a и свободного члена регрессии b в уравнениях регрессии

Показатель	Значения a и b в уравнении регрессии для	
	кислотостойкости (Y_1)	термостойкости (Y_2)
a	–0,093	0,541
b	94,999	–11,998

В настоящей работе использовали регрессионный анализ, который является основным методом современной математической статистики для выявления скрытых и неявных связей между данными наблюдений [5]. Метод позволяет получить знания о ранее неизвестных связях и закономерностях и подобрать модельные уравнения, которые весьма полезны для определения состава керамической массы с наилучшими показателями. При проведении экспериментов такие факторы, как давление прессования и температура обжига, не изменяли. Таким образом, определяющим фактором качества образца являлся один показатель — содержание Al_2O_3 (X_1).

Регрессионный анализ проводился в два этапа: на первом этапе анализировали влияние содержания Al_2O_3 на кислотостойкость кислотоупоров, на втором — влияние содержания Al_2O_3 на термостойкость кислотоупоров. Для каждого этапа составлено линейное уравнение вида

$$Y = aX + b, \quad (1)$$

где a — коэффициент при независимой переменной X ; b — свободный член регрессии. Для определения a и b был применен метод наименьших квадратов. Расчеты проводили по известным методикам [4]:

$$a = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}, \quad (2)$$

$$b = \frac{(\sum x)(\sum y) - (\sum x)^2 \bar{y}}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}, \quad (3)$$

где n — число опытов; X — известное содержание Al_2O_3 ; Y_1 — показатель кислотостойкости кислотоупоров; Y_2 — показатель термостойкости кислотоупоров.

При выполнении регрессионного анализа были получены значения коэффициента a и свободного члена регрессии b (табл. 5). Модельные уравнения приняли вид:

Таблица 6. Значения величин регрессионного анализа для пяти этапов

Величина	Значение величины в уравнении регрессии для	
	кислотостойкости (Y_1)	термостойкости (Y_2)
R^2	0,808	0,835
Стандартная ошибка	0,313	1,655
Ошибка:		
для коэффициента a	0,020	0,108
для свободного члена b	0,757	4,001
t -критерий:		
для коэффициента a	4,584	5,024
для свободного члена b	125,427	-2,999
Нижняя граница (95 %) для коэффициента a	0,042	0,263
Верхняя граница (95 %) для коэффициента a	0,144	0,819
Нижняя граница (95 %) для свободного члена b	93,052	-22,285
Верхняя граница (95 %) для свободного члена b	96,945	-1,711
Фактическое значение F -критерия	21,040	25,242
Средний коэффициент эластичности	0,035	2,529
Средняя ошибка аппроксимации, %	0,245	20,871

для кислотостойкости

$$Y_1 = 0,093X + 94,999, \quad (4)$$

для термостойкости

$$Y_2 = 0,541X - 11,998, \quad (5)$$

где X — содержание; Y_i — значения соответствующих величин.

Для оценки величины корреляции с моделью определили коэффициент детерминированности (R -квадрат), получаемый при сравнении фактических и предсказанных значений Y . Этот коэффициент при расчетах нормируется от 0 до 1. Если он равен единице, можно сделать вывод, что имеется полная корреляция модели с экспериментом. Значения коэффициента детерминированности, стандартной ошибки и т. д. приведены в табл. 6.

Для оценки статистической надежности уравнения регрессии использовали F -критерий Фишера. Наблюдаемое значение F -критерия вычисляли по формуле

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \frac{(n - m - 1)}{m}, \quad (6)$$

где $m = 1$ для парной регрессии (см. табл. 5).

Затем определяли табличное значение по F -критерия Фишера для заданного уровня значимости (0,05), принимая во внимание, что число степеней свободы равно $n - 2 = 5$, $n = 7$. В нашем случае табличное значение F -критерия Фишера равно 6,608 [4]. Если фактическое значение F -критерия меньше табличного, то уравнение в целом статистически незначимо, т. е. делается вывод о возможности случайного характера

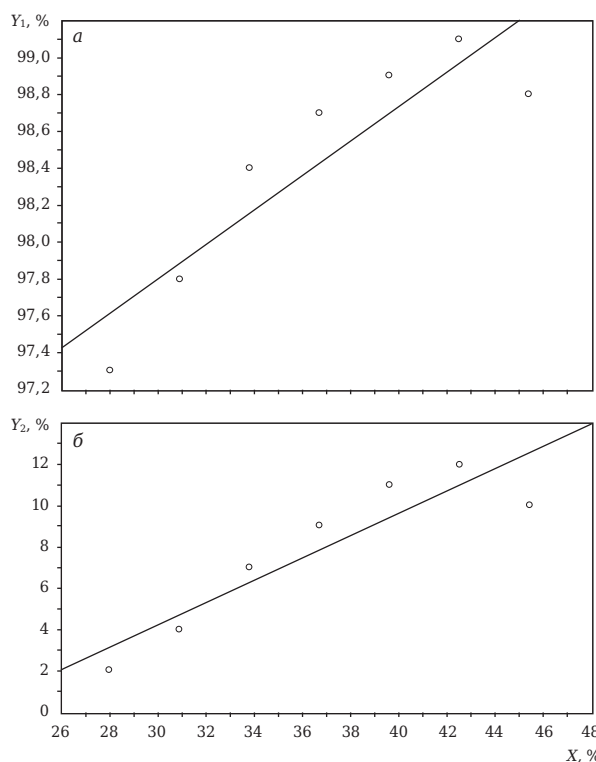


Рис. 2. Зависимости кислотостойкости Y_1 (а) и термостойкости Y_2 (б) кислотоупоров от содержания в них Al_2O_3 X

взаимосвязи между переменными. В противном случае с вероятностью 0,95 можно утверждать, что коэффициент детерминации статистически значим и найденная оценка уравнения регрессии статистически надежна. Таким образом, оба уравнения регрессии (4) и (5) статистически надежны с вероятностью 0,95.

Таблица 7. Рассчитанные прогнозные значения Y и остатки

Опыт	Значения в уравнении регрессии для			
	кислотостойкости (Y_1)		термостойкости (Y_2)	
	прогнозные Y	остатки	прогнозные Y	остатки
1	97,614	-0,314	3,141	-1,141
2	97,886	-0,086	4,714	-0,714
3	98,157	0,243	6,288	0,712
4	98,428	0,272	7,856	1,144
5	98,700	0,200	9,429	1,571
6	98,972	0,128	11,002	0,998
7	99,243	-0,443	12,570	-2,570

Далее были рассчитаны значения стандартных ошибок по каждому из этапов анализа и значения ошибок для констант уравнений. Найдены средний коэффициент эластичности и средняя ошибка аппроксимации (см. табл. 6). Кроме того, вычислены прогнозные значения Y_i и остатки, которые приведены в табл. 7. Графики полученных зависимостей и экспериментальные данные показаны на рис. 2.

Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров. Исследования проводили с помощью регрессионного метода анализа, который явля-

ется основным методом современной математической статистики для выявления скрытых и неявных связей между данными наблюдений. Модель зависимости строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает зависимость результатов опытов. Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента.

По результатам регрессионного анализа, проведенного в два этапа, можно сделать следующие выводы:

- связь между признаками X и Y_i по шкале Чеддока весьма высокая, поскольку коэффициент корреляции больше 0,8 в обоих случаях;
- точность подбора обоих уравнений регрессии высокая, поскольку коэффициент детерминации больше 0,8 в обоих случаях;
- оба уравнения регрессии (4) и (5) статистически надежны с вероятностью 0,95.

Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — СПб. : Недра, 2003. — 288 с.
2. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.
3. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования отходов нефтехимии в производстве огнеупорного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла / В. З. Абдрахимов, В. К. Семёнычев, И. В. Ковков // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 5–8.

Abdrakhimov, V. Z. Ecological and practical aspects of the use of petrochemical waste in the production of

refractory heat insulation material based on water glass / V. Z. Abdrakhimov, V. K. Semenychev, I. V. Kovkov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 6–8.

4. **Кайракбаев, А. К.** Использование нанотехнологического сырья в производстве керамического кирпича / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Вестник Казахско-русского международного университета, 2014. — Сентябрь. — С. 137–139.

5. **Devore, Jay L.** Probability and statistics for engineering and the sciences ; 8th ed. / Jay L. Devore. — San Luis Obispo : California Polytechnic State University, 2010. ■

Получено 27.11.14

© А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов,
Е. С. Абдрахимова, А. В. Колпаков,
2015 г.