

Д. Ю. Денисов, И. В. Ковков, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова

## Использование техногенного сырья для производства керамических композиционных материалов

Самарский государственный архитектурно-строительный университет  
443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194

Исследования показали, что использование в составах керамических масс для производства керамических композиционных материалов солевых отходов от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома, а также стеклобоя способствует повышению кислотостойкости кислотоупоров. Повышенное содержание оксида железа снижает кислотостойкость кислотоупоров, так как не способствует совершенствованию кристаллической решетки муллита.

*Ключевые слова:* техногенное сырье, глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд, солевые отходы от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома, стеклобой, кислотостойкость, муллит, совершенная структура, рентгеноспектрограмма.

В области исследования кислотостойкости керамических композиционных материалов проведен значительный объем работ, однако механизм кислотостойкости изучен недостаточно. Одним из важных факторов, определяющих кислотостойкость керамических материалов, является их фазовый состав. Фазовый состав, текстура, морфологические особенности кристаллических фаз определяют, главным образом, эксплуатационные свойства керамических композиционных материалов. Многочисленные исследования структуры керамических композиционных материалов показывают, что конечными фазами, присутствующими в них, обычно являются муллит, кварц и стекло, в количествах, зависящих от исходного состава, а также гематит (при содержании в исходном сырье  $Fe_2O_3 > 3\%$ ) <sup>1-3</sup>.

В работах <sup>3-4</sup> нами была показана принципиальная возможность использования для производства композиционных керамических материалов — в качестве глинистого компонента — глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) и чапаевской каолиновой глины; в качестве отошителя — солевых отходов вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома, производства алюминия ООО «Ресал» (Самарская область), а в качестве плавня — стеклобоя (бой оконного и бутыльного стекла). Исследования показали, что при производстве керамических композиционных материалов оптимальными составами являются, % мас.: 1) ГЦИ — 75, солевые отходы от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома (пиррофиллит) — 15, стеклобой — 10; 2) чапаевская каолиновая глина — 75, солевые отходы от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома — 15, стеклобой — 10 <sup>4</sup>.

Расчетный химический состав оптимальных составов **1-2** представлен в табл.

Исследования по использованию техногенного сырья в керамических композиционных материалах проводили на плитках размером  $100 \times 100 \times 20 \cdot 10^{-3}$  м, изготовленных методом пластического формования из составов **1** и **2**.

Сформованные плитки высушивали до остаточной влажности не более 5–6 %, затем обжигали в интервале температур 1100–1300 °С.

Таблица

Расчетный химический состав керамических масс

Составы	Содержание оксидов, % мас.						
	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	п.п.п.
1	57.92	26.10	3.3	0.98	0.68	1.86	5.85
2	63.11	24.10	1.74	1.08	0.78	1.15	6.22

Дата поступления 14.03.07

Как видно на рис. 1, кислотостойкость образцов из состава **1** до температуры 1150 °С выше, по отношению к образцам состава **2**. Дальнейшее повышение температуры обжига способствует более интенсивному повышению кислотостойкости в образцах из состава **2**. Очевидно, это связано с тем, что в образцах на основе ГЦИ жидкая фаза образуется при 950 °С, а муллит, формирующий основные физико-механические свойства, — при 1000 °С <sup>1, 3, 4</sup>. В образцах на основе чапаевской каолиновой глины муллит образуется при 1050 °С <sup>3</sup>. Очевидно, что хотя в полученных при температуре обжига до 1150 °С образцах из состава **1** содержание муллита выше, чем в образцах из состава **2** <sup>3</sup>, но из-за своей несовершенной своей структуры он не достаточно эффективно повышает кислотостойкость.

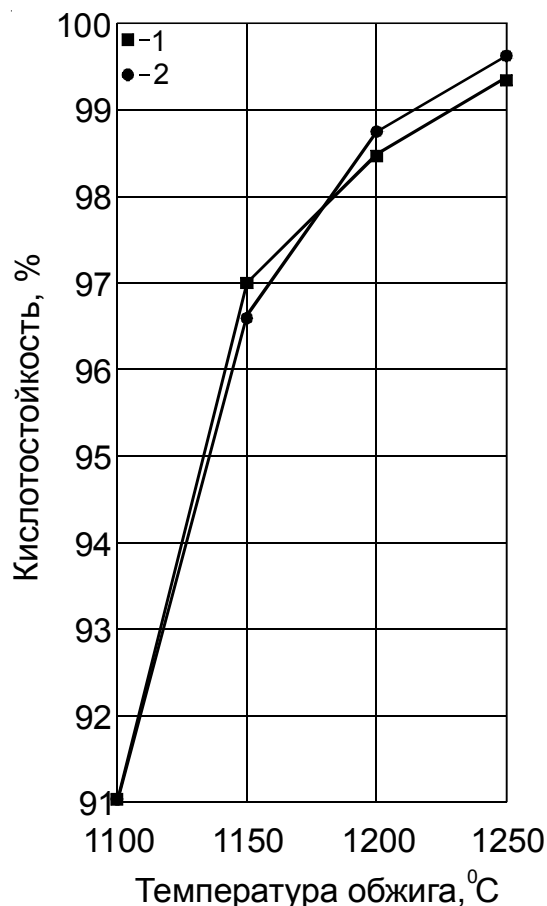


Рис. 1. Зависимость кислотостойкости образцов из составов **1** и **2**

В работах <sup>1-3</sup> указывалось, что образование муллита при обжиге ГЦИ и чапаевской каолиновой глины происходит в две стадии. Первая — резкий скачок увеличения содержания муллита в интервале температур: для ГЦИ 1000 — 1150 °С; для чапаевской каолиновой

глины 1150—1200 °С. Вторая стадия — это медленное увеличение содержания муллита и совершенствование его структуры. Муллит в керамических композиционных материалах из состава **1**, полученных при температуре обжига 1200 °С, как показано в работе <sup>3</sup>, имеет несовершенную кристаллическую решетку и, как правило, не способствует повышению кислотостойкости образцов.

Как было показано в работах <sup>1, 3</sup>, кислотостойкость, необходимую согласно требованиям ГОСТа, керамические композиционные материалы без применения стеклобоя достигают только при 1300 °С. Таким образом, введение в состав керамических масс стеклобоя снижает температуру обжига керамических композиционных материалов на 50 °С.

Ранее <sup>1, 3</sup> было отмечено, что Na<sub>2</sub>O (полевой шпат) способствует образованию игольчатой разновидности муллита. Ионы щелочных металлов высвобождают часть зарядов, что ведет к усилению ионной связи алюминия и образованию шестикоординационных группировок этого элемента, необходимых для синтеза муллита <sup>3</sup>. После диффузии оксидов щелочных металлов в «каолининовом остатке» достигается определенная концентрация оксидов типа R<sub>2</sub>O, при которой возникает жидкая фаза. Ее состав непрерывно меняется как за счет поступления новых порций щелочей, так и в связи с растворением кварца, что также приводит к кристаллизации муллита и совершенствованию его кристаллической решетки.

Формирование плотной и пористой структуры керамических композиционных материалов определяется муллитизацией стекла, служащего структурным каркасом готовых изделий. Содержание стеклофазы в образцах из составов **1**, **2**, **3<sub>гци</sub>** и **4<sub>ч.г.</sub>** (состав **3<sub>гци</sub>** — 100% ГЦИ, состав **4<sub>ч.г.</sub>** — 100% чапаевской каолиновой глины), обожженных при 1300 °С соответственно равно, % мас.: 0—45, 35—40, 50—55, 45—50.

Для определения в участках муллитизированной стеклофазы содержания количества муллита в составах **1**, **2**, **3<sub>гци</sub>** и **4<sub>ч.г.</sub>**, обожженных при температуре 1250—1300 °С, использовался метод локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозонда фирмы «САМЕВАХ» (рис. 2).

На основании результатов локального химического анализа выполнен расчет содержания муллита в муллитизированной стеклофазе исследуемых составах **1**, **2**, **3<sub>гци</sub>** и **4<sub>ч.г.</sub>**. При этом предполагалось, что весь глинозем

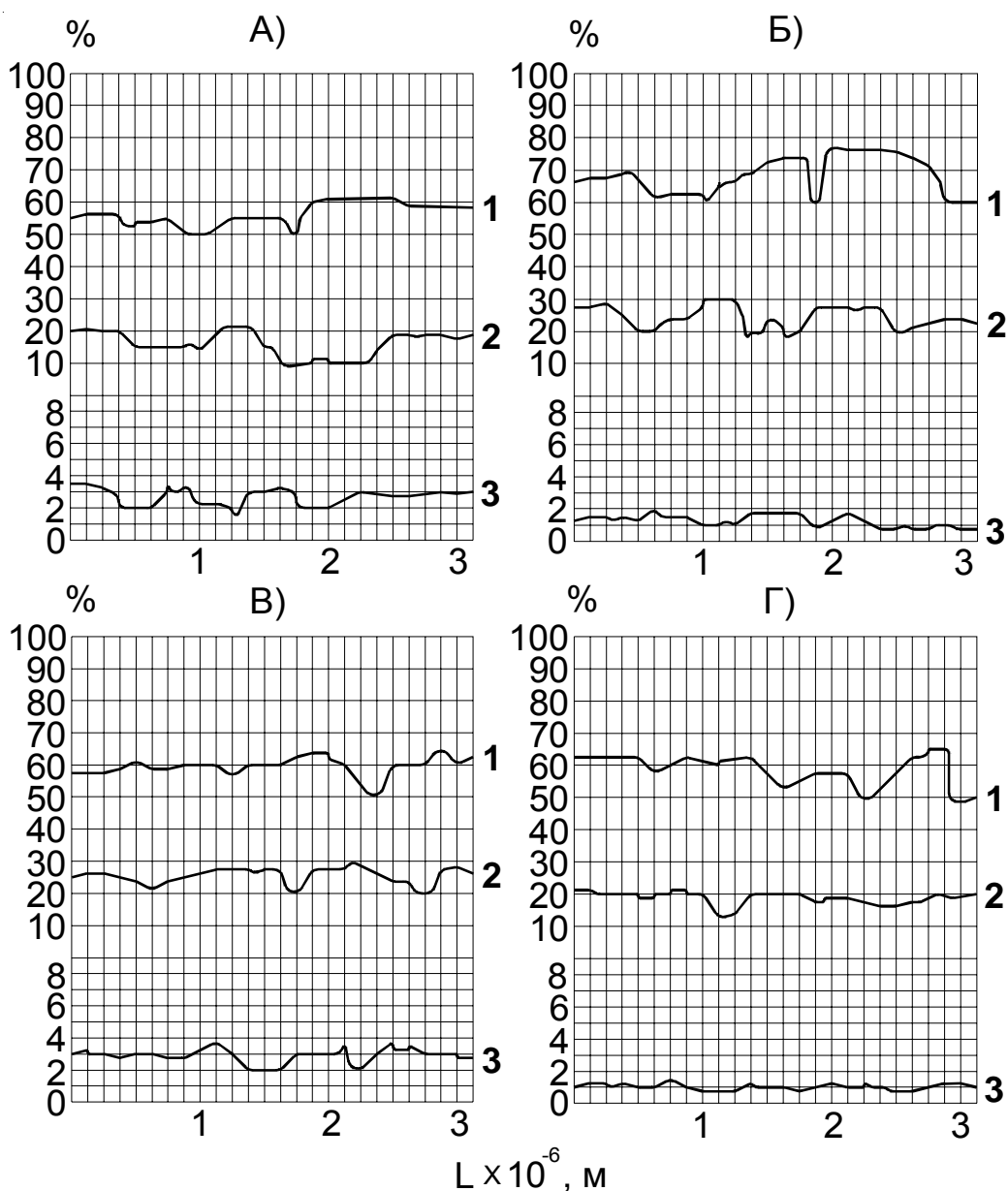


Рис. 2. Рентгеноспектрограммы количественного распределения элементов, пересчитанных на оксиды по длине выбранного участка, состоящего в основном, из муллитизированного стекла кислотоупора. Составы: А)  $З_{\text{ци}}$ ; Б)  $4_{\text{ч.г.}}$ ; В) 1, Г) 2. 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

связан в муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , в котором содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 71.8 и  $\text{SiO}_2$  – 28.2%. По рентгеноспектрограмме (рис. 2) в образцах из состава  $З_{\text{ци}}$  среднее содержание  $\text{SiO}_2$  – 55.5 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 29.7, следовательно, содержание муллита может составлять 41.36%. Содержание муллита в образцах из составов  $4_{\text{ч.г.}}$ , 1 и 2 соответственно составляет, % мас.: 38.2; 38.7; 36.8.

Анализ результатов исследования показал, что, хотя наибольшее содержание муллита в муллитизированной стеклофазе наблюдается в образцах, полученных из состава 3,

но, тем не менее, у них самая низкая кислотостойкость. Очевидно, это связано с повышенным содержанием оксида железа в образцах из состава  $З_{\text{ци}}$  (в пределах 2.9–3.1 %), который не способствует образованию структурно-совершенного муллита (рис. 1, а, кривая 3) <sup>3</sup>.

Исследования <sup>1, 3</sup> показали, что при обжиге керамических композиционных материалов на основе ГЦИ в интервале температур 1150–1250 °С наряду с удлиненно-призматическими кристаллами наблюдаются и короткопризматические. Необычная форма кристаллов муллита связана с более высоким

содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , в ГЦИ, чем в жана-даурском каолине. С возникновением твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава. При этом  $\text{Fe}^{3+}$  замещает  $\text{Al}^{3+}$ , а  $\text{Ti}^{4+}$  замещает  $\text{Si}^{4+}$  1, 3.

Внедрение в твердый раствор оксидов железа и титана приводит к кристаллизации муллита в виде короткопризматических кристаллов вместо тончайших игл и удлиненно-призматических кристаллов.

Оксид железа вместе с оставшимся кремнеземом входит в состав стекла. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составах соответственно равно, % мас.: **3<sub>гци</sub>** 2.9–3.1; **4<sub>ч.з.</sub>** 1.5–1.8; **1** 2.8–3.0; **2** 0.9–1.1 (рис. 2, кривые 3).

Таким образом, использование техногенного сырья в производстве керамических композиционных материалов способствует повышению кислотостойкости изделий. Анализ результатов исследования показал, что образование структурно-несовершенного муллита, даже при его максимальном содержании

в муллитизированной стеклофазе, не повышает кислотостойкость кислотоупоров. Повышенное содержание оксида железа снижает кислотостойкость керамических композиционных материалов, так как не способствует совершенствованию кристаллической решетки муллита. Ввод полевошпатового концентрата в составы керамических масс совершенствует кристаллизацию муллита, что способствует повышению кислотостойкости кислотоупоров.

### Литература

1. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. // Огнеупоры и техническая керамика.— 2005.— №3.— С. 37.
2. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. // Материаловедение.— 2003.— №4.— С. 26.
3. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров.— Санкт-Петербург: «Недра», 2003.— 284 с.
4. Денисов Д. Ю., Ковков И. В., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. // Баш. хим. ж.— 2006.— Т. 13, №4.— С. 71.