

УДК 666.972.16

А. Ф. Хузин, А. А. Ламберов, С. Р. Егорова,
О. В. Стоянов, М. Г. Габидуллин

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ключевые слова: Сарай-Чекурчинская (С-Ч) глина, отходы алюмохромового катализатора (АХО), водопоглощение, плотность, прочность.

Изучено влияние отходов алюмохромового катализатора (АХО) в легкоплавкую шихту и температуры обжига на основные свойства обожженной керамики. Установлены зависимости изменения прочности, плотности и водопоглощения от температуры обжига при 960, 1060 и 1160 °С.

Keywords: Saray-Chekurcha clay, Cr/Al₂O₃ catalyst waste, water absorption, density, compressive strength.

Effect of waste Cr/Al₂O₃ catalyst addition to fusible charge and firing temperature on the basic properties of the fired ceramics is studied. The dependence of strength, density and water absorption on firing temperature on 960, 1060 and 1160°C is established.

Введение

Отечественными учеными разработаны различные эффективные способы утилизации хромсодержащих отходов предприятий нефтегазохимической отрасли и получение на их основе следующих продуктов в основном строительного назначения: безобжиговых огнеупорных композитов для футеровочного материала [1]; жаростойкого газобетона на основе модифицированного ионами хрома и кремния алюмофосфатного связывающего [2]; антикоррозионных пигментов [3, 4]; огнеупорных клеев [5].

Эффективность утилизации АХО путем их использовании при производстве различных строительных материалов показана также в целом ряде работ отечественных ученых. Показана техническая целесообразность их использования для различных отраслей промышленности в качестве: пигмента и грунтовки, обладающих противокоррозионными свойствами [6]; адсорбента для очистки нефтепродуктов [7]; добавки, повышающей прочность природных вяжущих материалов (заменителей цемента) в производстве строительных материалов [8]; безобжиговых огнеупорных композитов (жаростойких растворов и бетонов с повышенными сроками службы в качестве футеровочного материала, огнеупорных клеев [9]; минеральных наполнителей, улучшающих свойства и состав битумов [10] и др.

Следует подчеркнуть, что, к сожалению, все рассмотренные способы имеют ряд недостатков: неполное использование ценных металлов в отходах; извлечение компонентов отходов с помощью агрессивных кислот и щелочей; большие затраты на переработку, превышающие стоимость стандартного материала, что экономически неэффективно.

Основными задачами в будущем для предотвращения хромсодержащих опасных отходов является минимизация их образования. В то же время, эти отходы – сырьевой растроченный материал. Поэтому мероприятия по уменьшению образования и утилизация существующих отходов являются основными, например, путем их эффективного применения в виде добавок [11-20] для регулирования свойств различных строительных материалов (безобжиговых

огнеупоров, жаростойкого газобетона, антикоррозионных пигментов; огнеупорных клеев, цементных, гипсовых, асфальтобетонных и керамических композиций). В связи с этим оценка влияния отходов алюмохромового катализатора (далее АХО) (г. Нижнекамск, РТ) на физико-механические свойства и токсичность обожженной керамики на основе легкоплавкой глины является актуальным направлением исследований.

По результатам исследований предполагается разработка оптимальных составов и технологических режимов производства экологически чистого керамического кирпича не превышающей по содержанию Cr (VI) при выщелачивании нормативных значений ПДК.

Материалы и методы исследования

В качестве основного сырья в исследованиях применялась легкоплавкая глина Сарай-Чекурчинского (далее С-Ч) месторождения (Республика Татарстан), у которой были определены химический, минералогический и гранулометрический составы.

Химический состав С-Ч глины, масс. %: SiO₂ – 67,62; TiO₂ – 0,68; Al₂O₃ – 12,69; Fe₂O₃ – 4,69; MnO – 0,38; CaO – 2,57; MgO – 1,59; Na₂O – 1,29; K₂O – 2,04; P₂O₅ – 0,13; SO₃ – 0,09; п.п.п. – 6,31.

Данная глина является представительной пробой, характерной для всех легкоплавких глин РТ, применяемых при производстве керамического кирпича. Это полиминеральная, среднепластичная (П=17) глина. С применением рентгенофазового и дифференциально термического анализов определен фазовый состав минералов, мас. %: смешаннослойные – 48, гидрослюда – 6, хлорит – 4, кварц – 31, полевой шпат – 10, кальцит – 1, доломит – нет. Гранулометрический состав представлен фракциями (%): более 0,5 мм – нет; 0,5-0,25мм-нет; 0,25-0,1мм – 0,1; 0,1-0,05мм – 1,2; 0,05-0,01мм – 7,6; 0,01-0,005мм – 9,9; 0,005-0,001мм – 28,7; менее 0,001 мм – 52,5. Определение спекаемости показало, что показатель водопоглощения для образцов, обожженных при 1150°С, составляет 1,2 % (сильноспекающееся), средняя плотность – 2,28 г/см³ (среднетемпературного спе-

кания). Количество флюсующих оксидов типа ($R_2O+RO+Fe_2O_3$) в составе масс составляет 12,2%, а соотношение $RO:R_2O$ находится в пределах 1:1,25.

Оценка поведения глины показала, что особенности минералогии и гранулометрии определяют высокую чувствительность их к сушке и, как следствие, низкую трещиностойкость. Поэтому, учитывая состав и свойства глин, необходимо вводить в них отошающие грубодисперсные добавочные материалы.

В качестве добавки-регулятора свойств керамики использовались отходы алюмохромового катализатора (далее АХО) (г. Нижнекамск, РТ). Характеристики АХО представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики АХО

Параметры АХО	Ед. изм.	Значения
Внешний вид	-	Порошок голубовато-зеленого или серо-зеленого цвета
Химический состав:		
- хром в пересчете на Cr_2O_3	%	10-25
- γ - Al_2O_3 (гамма модификации)	%	73-89
- K_2O	%	1-2
- SiO_2	%	0-6
- примеси железа	%	до 0,5-0,7
- примеси никеля, меди, цинка, титана	%	до 0,2
Насыпная плотность	г/см ³	1,3-1,5
Влажность	%	0,9-5,0
Концентрация $Cr(VI)$	мг/г	25

В работе использовались стандартные методы исследований сырьевых материалов и готовых изделий.

Прочность образцов определяли по ГОСТ 8262-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе».

Водопоглощение и плотность образцов определяли по ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические общие технические условия».

Результаты исследования

Проведена оценка возможности утилизации АХО введением их в состав керамических шихт на основе легкоплавкой (С-Ч) глины в количестве 0,5, 1,5, 6,0; 12,0 мас.% от расхода глины и последующего формования контрольных образцов, сушки и обжига. Установлены зависимости влияния добавок-отходов на свойства обожженных образцов.

Для обжига были выбраны и обоснованы три температурных уровня: 960°C, 1060°C и 1160°C. Эти уровни были выбраны с целью расширения областей последующего опытно-промышленного испытания разработанных составов на предприятиях строительной индустрии по производству строительной керамики, модифицированной добавкой в виде

АХО. При температурах 900-1000°C традиционно осуществляется обжиг строительной стеновой керамики (кирпич полнотелый и пустотелый лицевой, керамические блоки и крупноформатные керамические камни). В интервале температур 1000-1100°C обычно обжигают высокопрочные виды кирпича, черепицу, керамические плитки. В интервале 1100-1200°C – клинкерный кирпич, керамическую плитку, керамзитовый гравий, пено- и газокерамику. Составы шихт отличались уровнем дозировки АХО, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Исследованные составы шихт на основе легкоплавкой С-Ч глины

№№ состава	Расход ингредиентов шихты, мас. %		Температура обжига, °С
	Глина С-Ч	АХО	
1	100	-	960 1060 1160
2	99,5	0,5	
3	98,5	1,5	
4	92	6,0	
5	88	12,0	

По составам, приведенным в таблице 2, были изготовлены и обожжены контрольные образцы, у которых были определены основные физико-механические свойства: водопоглощение, средняя плотность и предел прочности при сжатии.

При температуре обжига 960°C небольшая дозировка АХО, равная 0,5 мас.%, способствует снижению водопоглощения черепка с 15,4 до 11,5% (на 25,32%). При дальнейшем увеличении дозировки АХО до 1,5; 6 и 12 % водопоглощение несколько увеличивается, но остается меньше, чем для состава без АХО, соответственно на 16,23; 12,34 и 5,84%. При температуре обжига 1060°C введение АХО от 0,5 до 12% приводит почти к линейному увеличению водопоглощения с 9,8 до 13,3%. При температуре обжига 1160 °С при уровне до 6% АХО водопоглощение черепка практически не меняется и сохраняется на уровне около 1%, а при дальнейшем увеличении дозировки до 12% водопоглощение увеличивается до 3,3%.

Данные водопоглощения взаимосвязаны с показателями плотности и прочности черепка.

Наибольшая плотность черепка на (С-Ч) глине с АХО достигается при температуре 1160°C и составляет 2,13 г/см³ (на 3 % выше контрольного). Это, видимо, связано с тем, что огнеупорная добавка в виде отхода катализатора начинает «работать» (спекаться) при более высоких температурах, чем 960 и 1060°C.

Наибольший интерес вызывает влияние добавки в виде АХО на прочность.

При температуре обжига 960°C выявлено экстремальное увеличение прочности керамических образцов при дозировках 0,5; 1,5 и 6% соответственно на 24,49; 29,93 и 8,84% с максимумом при 1,5%. Картина резко меняется при температуре обжига 1160°C, т.к. введение добавки способствует повышению прочности во всем интервале дозировок от 0 до 12%. Так в интервале дозировок 1,5-12%

прочность остается выше контрольного состава на 28,72-56,81% и равна 61,4-74,8 МПа.

Заключение

При низких температурах обжига (960 и 1060°C) АХО «не работает», т.е. практически не вступает в твердофазовые превращения с глинистыми минералами и продуктами их разрушения. Видимо, при таких температурах не происходит образования кристаллических новообразований и достаточного количества стеклофазы, формирование которых способствовало бы снижению водопоглощения. Одним из эффективных приемов регулирования водопоглощения является температура обжига, т.к. увеличение температуры от 960 до 1060°C в среднем приводит к снижению водопоглощения примерно в 1,15-1,2 раза, а до 1160°C в 8 раз. Увеличение обжига от 1060 до 1160°C приводит к снижению водопоглощения в 4-8,7 раз.

При низкотемпературном обжиге (960-1060°C) введение добавки наиболее эффективно до 0,5-1,5%, т.к. наблюдается некоторое увеличение прочности; поэтому ее можно использовать как упрочняющую добавку для шихт на легкоплавких глинах. При низкотемпературном обжиге (960-1060°C) введение обеих добавок эффективно до 12% с целью утилизации, т.к. прочность черепка при этом практически не меняется незначительно; уровень дозировки свыше 12% снижает формуемость при пластическом способе. При высокотемпературном обжиге добавка в интервале до 12% может выполнять двоякую функцию - может использоваться как высокоэффективная упрочняющая добавка при одновременном решении вопроса утилизации; при этом она может применяться при производстве высокопрочного лицевого кирпича, клинкерного кирпича и плитки. Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

Литература

1. Хлыстов А.И., Божко А.В., Соколова С.В., Рязов Р.Т. Получение эффективных огнеупорных футеровочных материалов на основе отходов производства // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 2 – С. 131-133;
2. Клинов О.А. Жаростойкий газобетон на основе алюмосиликофосфатного связующего с добавкой огнеупорного волокна // Автореф. дисс. к.т.н. Челябинск – 2008 – С. 32;
3. Сафиуллин М.И., Вахин А.В., Степин С.Н. Ферритные пигменты, полученные с использованием в качестве сырья доломита // Вестник КГТУ. – 2011, №11, С. 130-132;
4. Усманов И. В., Вахин А. В., Светлаков А. П., Степин С. Н. Ферритный пигмент на основе отходов литейного

5. производства // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – №10. С.40-42;
5. Вилшкерст. Огнеупорные клеи на основе отработанного алюмохромового катализатора и фосфатных связующих // Автореф. к.т.н., Рига, 1988 г. – С.24;
6. Вахин А. В. Ферритный пигмент на основе отходов литейного производства / А. В. Вахин, И. В. Усманов, А. П. Светланов, С. Н. Степин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. -№ 10.-С. 40-42;
7. Везиров Р. Р., Ларионов С. Л. и др. Использование катализаторной пыли в качестве адсорбента для очистки нефтепродуктов// Нефтепереработка и нефтехимия.- 1988.-№4.-С.45-46;
8. Токарев Ю. В. Ангидритовые вяжущие, модифицированные добавкой техногенного происхождения. Тезисы докладов 60-й юбилейной республиканской научной конференции. – Казань: КГАСУ. 2008.– С. 45–48;
9. Вилшкерст Я. Я. Огнеупорный клей на основе отходов нефтехимической промышленности. Тезисы докладов молодых ученых / Я. Я. Вилшкерст, Э. Я. Гендрикова. - Рига: РПИ, 1995.-С. 25-26;
10. Нехорошева А. В. Научные основы методов и средств безопасной утилизации отходов производства изотактического полипропилена: дис. ...док. техн. наук: 25.00.36/ - СПб., 2009.-280 с.;
11. Вышегородский Д. Хромовая промышленность мира /Ж. Уральский рынок металлов. №8, август 2005).
12. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве /Федеральная служба по надзору всфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Введены в действие 01.04.2006 г. взامن гигиенических нормативов «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве» № 6229-91 и ГН 2.1.7.020-94(дополнение 1 к № 6229-91).
13. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК): № 3210-85 от 01.02.85 /МЗ СССР. М., 1985.
14. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве: СанПиН 42-128-1433-87 /МЗ СССР. М.,1988.
15. Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинигина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справочник. М.: Химия, 1989; СанПиН 42-128-1433-87 /МЗ СССР. М., 1988.
16. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. ИПК Издательство стандартов. Москва. Дата введения 01.01.1989.
17. ТУ 6-68-170-00, пункт 4.6. «Определение массовой доли хрома (VI) оксида».
18. ASTM D 3987-85 Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water
19. Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP / SW-846. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods
20. СНиП 2.01.28-85 «Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов основные положения по проектированию».

© А. Ф. Хузин – асс. каф. «Технология, организация и механизация в строительстве» КазГАСУ, airat-khuzin2010@yandex.ru; А. А. Ламберов – д-р хим. наук, проф. каф. физической химии К(П)ФУ; С. Р. Егорова – доцент той же кафедры; О. В. Стоянов, д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mi.ru; М. Г. Габидуллин – профессор кафедры «Строительные материалы» КазГАСУ.

© А. F. Khuzin – assistant of department «Technology, organization and mechanization in construction» KSUAE, airat-khuzin2010@yandex.ru; А. А. Lamberov – Professor of Department of Physical Chemistry Federal state Autonomous educational institution Kazan (Volga region) Federal University; S. R. Egorova – assistant Professor of Department of Physical Chemistry Federal state Autonomous educational institution Kazan (Volga region) Federal University; O. V. Stoyanov, doctor of technology, professor of department “Technology of plastic masses” of KNRTU, stoyanov@mi.ru; M. G. Gabidullin – professor of department «Construction materials» KSUAE.