

Д. т. н. **Б. Н. Сатбаев**, д. т. н. **А. И. Кокетаев**, **Э. О. Аймбетова** (✉),
Ф. А. Бердикулова, **Н. Т. Шалабаев**, **А. Б. Сатбаев**

Астанинский филиал РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

УДК 666.76:628.4.038(574)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований по получению новых составов химически стойких огнеупорных композиционных материалов на основе отходов Ключевской обогатительной фабрики — продуктов плавяных глиноземистых марок ППГ-50ТП и ППГ-65ТП. Высокие химическая стойкость, огнеупорность, механическая прочность, твердость и износостойкость позволяют применять их для изготовления огнеупорных изделий, бетонов, масс для защиты футеровки.

Ключевые слова: продукты плавяные глиноземистые ППГ-50ТП и ППГ-65ТП, алюмосиликатный мертель, огнеупорная глина, химически стойкие огнеупоры, отходы, металлургическое производство.

Продукт плавяный глиноземистый марок ППГ-50ТП и ППГ-65ТП (ТУ 0798-069-00186482–2011 с изм. № 7) представляет собой переработанные отходы Ключевской обогатительной фабрики, которые используют в качестве добавки при производстве цемента, бетонных смесей, щебня, шлакообразующих смесей. Изучению вещественного состава и свойств этих отходов, использованию их в качестве наполнителей в огнеупорных материалах, а также фазовых превращений отходов при обжиге посвящено значительное число работ. Кроме того, обосновано применение этих отходов в качестве многофункционального техногенного минерального сырья для производства широкого ассортимента высокоглиноземистых и глиноземистых цементов, огнеупорных и теплоизоляционных материалов, керамических композиционных материалов и кислотоупоров с широким температурным интервалом службы [1–3].

Цель настоящего исследования — получение новых составов химически стойких огнеупорных композиционных материалов на основе отходов марок ППГ-50ТП и ППГ-65ТП. Химический состав ППГ-50ТП и ППГ-65ТП (Т — титансодержащий; П — передельный) по ТУ 0798-069-00186482–2011 с изм. № 7 приведен в табл. 1. Основным компонентом продукта является Al_2O_3 .

Кроме того, в составе продукта имеются TiO_2 , CaO и MgO, придающие композиционному материалу дополнительно химическую стойкость и прочность. Особую ценность представляет присутствие в продукте TiO_2 , поскольку он не растворяется в воде и разбавленных минеральных кислотах (за исключением плавиковой) и обладает высокой температурой плавления. Это обуславливает привлекательность его применения в качестве добавки в химически стойких огнеупорных материалах. Диоксид титана успешно используют в огнеупорной промышленности как модифицирующую добавку или как один

Таблица 1. Химический состав плавяных отходов

Марка	Массовая доля, % (в пределах)						
	Al_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	FeO	Cr_2O_3	TiO_2
ППГ-50ТП	45–70	10–24	0,1–1	1–9	0–12	0–0,6	4–25
ППГ-65ТП	56–70	10–24	0,1–2	2–5	0,5–3	0–0,2	8–20



Э. О. Аймбетова
E-mail: de7482@mail.ru

из компонентов шихты, а также в качестве основы радио- и электротехнической керамики.

В качестве добавки, повышающей термостойкость и химическую стойкость композиций, применяют также шламы фторида магния — побочный продукт производства Ульбинского металлургического завода (г. Усть-Каменогорск,

Республика Казахстан), т. е. дополнительно решается проблема утилизации этих отходов. Шламы фторида магния представляют собой твердые кристаллические порошки (массовая доля влаги не более 10 %) серого цвета с темными включениями, содержащие до 95 % MgF_2 . Фторид магния обладает высокими температурами плавления и кипения, устойчив к воздействию влаги и плавится без разложения. Фторид магния применяют также для защиты металлов от коррозии, изготовления матового стекла и керамики. Химический состав шламов фторида магния, мас. %, не более: MgF_2 95, Be 0,05, Si 0,1, MgO 0,5, Fe 1,0, SO_4^{2-} 2,0, Mn 0,1. Массовая доля компонентов в новых составах химически стойких огнеупорных композиционных материалов приведена в табл. 2.

Композиционные материалы имеют следующую структуру: основа — армирующие твердые частицы (продукт ППГ-50ТП или ППГ-65ТП, алюмосиликатный мертель, шламы фторида магния) и жидкое стекло, обеспечивающее стеклокристаллическую структуру и формирующее матрицу. Композиционный материал имеет относительно высокие показатели по огнеупорности, трещино- и износостойкости. Формирование структуры керамической массы при термообработке происходит с появлением расплава SiO_2 , который, взаимодействуя с Al_2O_3 , образует высокоплотные ($3,2 \text{ г/см}^3$) и высокопрочные алюмосиликатные соединения, приводящие к цементации, уплотнению и омоноличиванию частиц сырьевой смеси. Изделия из

такой керамической массы обладают повышенной химической стойкостью и механической прочностью, их огнеупорность составляет $2000 \text{ }^\circ\text{C}$.

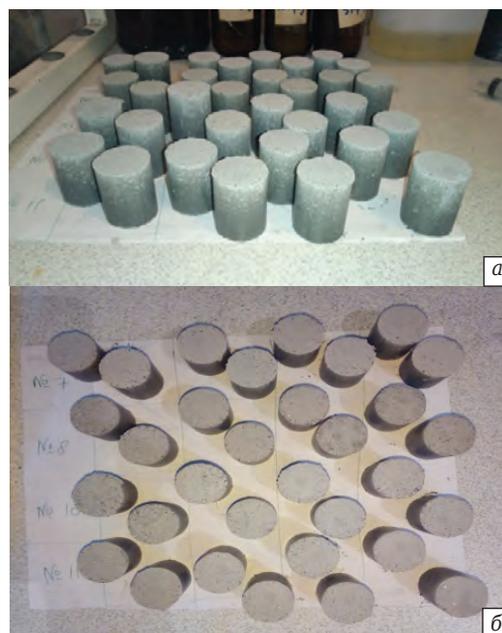
Предложенное соотношение исходных компонентов подобрано экспериментально и обеспечивает получение изделий с физико-химическими характеристиками, указанными в табл. 3.

При термообработке керамической массы проходят следующие процессы: интенсивное обезвоживание в интервале $25\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$; начиная с $480\text{--}520 \text{ }^\circ\text{C}$ удаление остаточной влаги и начало спекания; при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ окончание процессов химических превращений; от $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше обжиг материала, который дополнительно упрочняет его структуру. На рисунке показаны некоторые образцы изготовленных составов.

Таким образом, разработанные химически стойкие высокотемпературные материалы обладают рядом технологических преимуществ: высокой прочностью, химической стойкостью, термо- и износостойкостью, широкой и доступной сырьевой базой, простотой и гибкостью технологии производства.

Таблица 2. Состав композиционных материалов

Компонент состава	Массовая доля компонента в составе, %	
	химически стойкого износостойчивого композиционного материала	химически стойкой огнеупорной керамической массы
Продукт марки ППГ-50ТП или ППГ-65ТП (<1 мм)	45	35
Алюмосиликатный мертель (<0,5 мм)	25	15
Огнеупорная глина	–	15
Шламы фторида магния	15	15
Жидкое стекло	15	20



Образцы из химически стойкой огнеупорной керамической массы (а); б — вид сверху

Таблица 3. Физико-химические свойства масс из композиционных материалов

Масса	Химическая стойкость, %			Плотность, кг/м^3	Термостойкость ($25\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$), теплосмены	Огнеупорность, $^\circ\text{C}$	Усадка, %	Истираемость, г/см^2	Предел прочности, МПа	
	в H_2SO_4 (конц.)	в HCl (35 %-ной)	в $NaOH$ (20 %-ной)						при сжатии	при изгибе
Химически стойкая футеровочная	99,0	98,0	98,2	3,1	25	2000	0,1	0,01	220	30,0
Химически стойкая огнеупорная керамическая	99,6	98,3	98,1	3,6	25	2000	0,1	0,01	230	31,5

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Высокая химическая стойкость разработанных составов достигается за счет применения наполнителей с высоким содержанием Al_2O_3 , являющегося химически стойким соединением. Кроме того, новые продукты реакции (муллит, магнезиальноглиноземистая шпинель, кристобалит), а также оксид магния и диоксид титана (в ППГ-50ТП и ППГ-65ТП) также способствуют повышению химической стойкости составов.

2. Огнеупорность новых составов также достигается за счет высокого содержания в них Al_2O_3 (присутствует во всех наполнителях), который обеспечивает не только химическую стойкость материала, но и его огнеупорность.

3. Материалы системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ отличаются высокой термостойкостью и прочностью. Высокая термостойкость полученных материалов объясняется оптимально подобранным фракционным составом композиций, который обеспечивает плотное заполнение пространства между компонентами смеси и, соответственно, получение химически стойкого, огнеупорного, плотного и прочного материала. Например, для получения термостой-

ких составов, эксплуатируемых в условиях высоких перепадов температур, рекомендуется такой фракционный состав: 50 % фракции 0,2–0,5 мм, 30 % 0,5–1,0 мм, 20 % мельче 0,1 мм. Увеличение содержания в массе тонких фракций приводит к появлению в материале при перепадах температур трещин, а увеличение содержания более крупных фракций — к увеличению пористости.

4. Вместо традиционно применяемого отвердителя — кремнефтористого натрия (для композиций на основе жидкого стекла) возможно применение шлама фтористого магния, поскольку фторид магния устойчив к воздействию влаги и обладает высокими температурами плавления и кипения, а также плавится без разложения.

5. Введение глины в керамические смеси придает им оптимальную пластичность, необходимую для нанесения на вертикальные и горизонтальные поверхности. Исследованы химический состав и число пластичности более 20 видов местных глин для получения новых составов химически стойких высокотемпературных материалов. Для этих целей рекомендуется использовать глины Аркалыкского, Березовского, Сухановского, Ленгерского, Танкерисского и Целиноградского месторождений.

Библиографический список

1. *Abyzov, A. N.* Heat-resistant concrete based on aluminothermic slags of the Klyuchevskii Ferroalloys Plant / *A. N. Abyzov, V. A. Perepelitsyn, V. M. Rytvin [et al.] // Refract. Ind. Ceram.* — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 397–400.

Абызов, А. Н. Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / *А. Н. Абызов, В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин [и др.] // Новые огнеупоры.* — 2007. — № 12. — С. 15–18.

2. *Perepelitsyn, V. A.* Composition and properties of the main types of aluminothermic slag at the Klyuchi Ferroalloy Works / *V. A. Perepelitsyn, V. M. Rytvin, I. V. Kormina, V. G. Ignatenko // Refract. Ind. Ceram.* — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 264–268.

Перепелицын, В. А. Состав и свойства главных разновидностей алюминотермических шлаков ОАО

«Ключевский завод ферросплавов» / *В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, И. В. Кормина, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры.* — 2006. — № 9. — С. 15–20.

3. *Рытвин, В. М.* Рентгенорадиометрическое разделение минеральных и металлических фаз шлакового отвала Ключевской обогатительной фабрики / *В. М. Рытвин, С. И. Гильварг, В. Г. Игнатенко [и др.] // Материалы III Международной научно-технической конференции «Рентгенорадиометрическая сепарация минерального сырья и техногенных отходов».* — Екатеринбург, 2007. — С. 33–37. ■

Получено 04.09.20

© Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Ф. А. Бердикулова, Н. Т. Шалабаев, А. Б. Сатбаев, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отпечаток своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, прошедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

- Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

- Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Exel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

• List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

• Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!



Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «**Refractories and Industrial Ceramics**» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

<http://link.springer.com/journal/11148>

Редакция

