

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

¹ ТОО «Технопарк Zerek» учреждения «Актюбинский университет имени С. Баишева», г. Актобе, Республика Казахстан

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

³ ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва», г. Самара, Россия

УДК 628.4.038:666.76.001.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИЙ-ХРОМИТОВЫХ ШЛАМОВ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Установлено, что наибольшая долговечность огнеупорных композитов может быть достигнута за счет применения химических связующих, которые позволяют использовать в композитах до 90 % отходов. Для получения огнеупорных композитов использованы магний-хромитовые шламы Западного Казахстана — отходы производства Донского ГОКа. В процессе обжига шламовые хвосты обогащаются огнеупорными оксидами, которые связываются в шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$ огнеупорностью выше 2000 °С. Полученные из магний-хромитовых шламов огнеупорные композиты на основе фосфатных связующих имеют высокие физико-механические и химические показатели.

Ключевые слова: отходы производства, огнеупорные композиты, магний-хромитовые шламы, фосфатные связующие.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из создателей неблагоприятной экологической ситуации в Казахстане является черная металлургия. На долю предприятий черной металлургии приходится 15–20 % общих загрязнений атмосферы, что составляет более 10,3 млн т вредных веществ в год, а в районах расположения крупных металлургических комбинатов — до 50 % [1–4]. За счет вовлечения промышленных отходов во вторичный оборот в качестве вторичных материальных или энергетических ресурсов [5–7] можно кардинально изменить параметры сырьевой базы не только в России, но и в Казахстане. Использование техногенного сырья в производстве огнеупорных материалов (композитов) способствует также снижению экологической напряженности в регионах.

Как показали исследования [8, 9], наибольшая долговечность огнеупорных композитов может быть достигнута за счет применения химических связующих, которые позволяют

использовать в композитах до 90 % отходов. Обычно огнеупорные материалы на основе фосфатных связующих называют огнеупорными композитами. Фосфатные связующие, применяемые в огнеупорных композитах, дают возможность широко использовать многие неорганические отходы промышленности. При формировании прочного камня в огнеупорных композитах происходит силикатное связывание неорганических отходов в устойчивые высокотемпературные соединения. Пропитка огнеупорных заполнителей химическими связующими упрочняет их, а в некоторых случаях и повышает их огнеупорность. В настоящее время в России и за рубежом проведено множество исследований, направленных на совершенствование технологии получения огнеупорных композитов на основе фосфатных связующих, улучшение эксплуатационных свойств композитов, а также расширение сырьевой базы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Авторы настоящей статьи для получения огнеупорных композитов использовали магний-хромитовые шламовые хвосты обогащения, которые являются отходами производства Донского горно-обогатительного комбината — филиала АО «ТНК Казхром». Поскольку в твердой



А. К. Кайракбаев
E-mail: kairak@mail.ru

Таблица 1. Характеристика отходов производства

Хвосты обогащения	Содержание, мас. %							Огнеупорность, °С
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Δm _{прк}	
Шламовые	12,19	5,20	10,30	2,03	34,38	27,50	8,40	1600–1620
Обоженные шламовые	13,60	5,68	11,43	2,10	37,17	30,02	–	1720–1750

фазе шпинелиды из оксидов образуются с довольно большой скоростью при температурах выше 600 °С, шламовые хвосты обогащения предварительно обжигали при 1000 °С. Химический состав обожженных шламовых хвостов обогащения приведен в табл. 1. В процессе обжига шламовые хвосты обогащаются оксидами высокой огнеупорности: MgO (2800 °С), CaO (2614 °С), Cr₂O₃ (2299 °С), Al₂O₃ (2050 °С), SiO₂ (1730 °С), ZrO₂ (2700 °С); в результате образуются шпинели MgO·Cr₂O₃, MgO·Al₂O₃, MgO·Fe₂O₃ [10, 11]. Оксид железа не является огнеупорным (1565 °С), но при взаимодействии с оксидом хрома образует FeCr₂O₄, температура плавления которого составляет 2180 °С; примеси, содержащиеся в хромитовых рудах, снижают температуру плавления. Чистый хромит при нагреве до 1700 °С не претерпевает никаких изменений [10, 11]. Высокой коррозионной стойкостью к агрессивным средам выше 1000 °С обладают твердые растворы типа Mg(Al, Cr)₂O₄ [10, 11]. Поэтому применение обожженных шламовых хвостов обогащения значительно повышает огнеупорность композиций.

При изготовлении огнеупорных композитов следует использовать фосфатные вяжущие, обладающие высокими прочностью после твердения, термостойкостью, а также огнеупорностью (например, у алюмофосфатных она составляет 1750 °С, у хромофосфатных 2100 °С). В качестве связующего авторы настоящей статьи использовали ортофосфорную кислоту H₃PO₄ в чистом виде по ГОСТ 6552. Массовая доля ортофосфорной кислоты не менее 85 %, плотность не менее 1,69 г/см³.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Технологический процесс получения огнеупорных композитов, изделий и конструкций из них на основе фосфатной связки включает приготовление формовочной массы, формование изделий и термообработку. Следует отметить, что для затвердевания и набора марочной прочности огнеупорные композиты требуют особого режима термообработки [9, 10, 12]. Для композитов на ортофосфорной кислоте с компонентами, приведенными в табл. 2, необходимы нагрев (во избежание трещин) с подъемом температуры до 200 °С со скоростью 60 °С/ч и до 2500 °С со скоростью 150 °С/ч, выдержка в течение 4 ч, охлаждение вместе с печью. В табл. 3 приведены показатели огнеупорного бетона. Как видно, ог-

Таблица 2. Состав огнеупорного композита

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
Обоженные шламовые хвосты обогащения	85	87	90
Ортофосфорная кислота	15	13	10

Таблица 3. Физико-механические показатели огнеупорного бетона составов 1–3 (см. табл. 2) после твердения и нагрева до 1200 °С

Показатели	1	2	3
Термостойкость, тепло-смены	7	9	12
Предел прочности при сжатии, МПа	60,4	62,8	65,0
Кислотостойкость, %	97,2	97,8	98,0
Огнеупорность, °С	1690	1720	1750
Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1570	1610	1640

неупорные композиты предложенных составов имеют высокие технологические показатели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наибольшая долговечность огнеупорных композитов может быть достигнута за счет применения химических связующих, которые позволяют использовать в композитах до 90 % отходов. Предлагаемые составы огнеупорных композитов на основе магний-хромитовых шламов и фосфатных связующих имеют высокие физико-механические и химические показатели.

Огнеупорные изделия на базе синтезированных фосфатных связок можно применять практически в любых элементах футеровки в виде торкрет-масс, штучных блоков, обмазок, связующих [12]. Рабочая температура таких огнеупоров в зависимости от состава исходных компонентов варьируется от 1600 до 1700 °С.

Работа выполнена в рамках реализации научно-технического проекта, одобренного к грантовому финансированию на 2018–2020 годы Национальным научным советом Республики Казахстан по направлению науки «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции», договор на грантовое финансирование № 177 от 15 марта 2018 г.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Снижение экологического ущерба экосистемам за счет использования отходов горючих сланцев в производстве теплоизоляционных материалов / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экология промышленного производства. — 2016. — № 3. — С. 18–24.
2. **Имангазин, М. К.** Инновационные направления использования отходов черной металлургии в производстве керамического кирпича / М. К. Имангазин, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев // Металлург. — 2017. — № 2. — С. 22–25.
3. **Абдрахимов, В. З.** Использование электросталеплавленного шлака в производстве керамического кирпича и жаростойких бетонов / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экология промышленного производства. — 2016. — № 2. — С. 2–7.
4. **Абдрахимов, В. З.** Перспективное направление для «зеленой» экономики использование шлака от производства ферросилиция и глинистой части «хвостов» гравитации в получении керамических материалов / В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова // Экологические системы и приборы. — 2015. — № 12. — С. 30–34.
5. **Абдрахимов, В. З.** Снижение экологического ущерба экосистемам за счет использования отходов горючих сланцев в производстве легковесного кирпича и пористого заполнителя / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экологическая химия. — 2017. — Т. 26, № 4. — С. 190–197.
6. **Абдрахимова, Е. С.** Инновационные направления по использованию отходов углеобогащения и межсланцевой глины в производстве теплоизоляционных материалов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Энергосбережение и водоподготовка. — 2017. — № 2. — С. 54–58.
7. **Абдрахимов, В. З.** Снижение нанесения экологического ущерба биосфере в целом за счет использования отходов энергетики и цветной металлургии в производстве керамического кирпича / В. З. Абдрахимов, С. Н. Пичкуров, Е. С. Абдрахимова, И. Д. Абдрахимова // Экология промышленного производства. — 2017. — № 1. — С. 3–6.
8. **Абдрахимова, Е. С.** Использование отходов цветной металлургии в производстве жаростойких бетонов на основе фосфатных связующих / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Экология и промышленность России. — 2016. — Т. 20, № 2. — С. 32–38.
9. **Абдрахимов, В. З.** Композиция для изготовления жаростойких бетонов на основе железосодержащего шлака ТЭЦ и ортофосфорной кислоты / В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. — 2015. — Т. 19, № 9. — С. 26–29.
10. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной [и др.]. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 554 с.
11. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 463 с.
12. **Хлыстов, А. И.** Повышение эффективности жаростойких композитов за счет применения химических связующих / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, А. В. Власов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2012. — № 9. — С. 38–42. ■

Получено 22.05.18

© А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов,
Е. С. Абдрахимова, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Held under the patronage of His Royal Highness Prince Khalifa bin Salman Al Khalifa, The Prime Minister of the Kingdom of Bahrain



19–21 ноября 2019 г. Манама, Бахрейн

Hosted by



Aluminium for the world



Shaping the future of Aluminium in the Arab Region

23-я Арабская международная конференция по алюминию




www.arabal.com