

3. **Григорьянц, А. Г.** Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. — М. : Машиностроение, 1989. — 304 с.
4. **Веденов, А. А.** Физические процессы при лазерной обработке материалов / А. А. Веденов, Г. Г. Гладуш. — М. : Энергоатомиздат, 1985. — 208 с.
5. **Вейко, В. П.** Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика) / В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков [и др.] ; под ред. В. И. Конова. — М. : Физматлит, 2008. — 312 с.
6. **Laude, L. D.** Excimer laser ablation of Y-SiAlON / L. D. Laude, Ch. Ogeret, A. Jadin, K. Kolev // Applied Surface Science. — 1998. — Vol. 127–129. — P. 848–851.

7. **Ho, Ching-Yen.** Ablation of aluminum oxide ceramics using femtosecond laser with multiple pulses / Ching-Yen Ho, Yu-Hsiang Tsai, Cheng-Sao Chen, Mao-Yu Wen // Current Applied Physics. — 2011. — № 11. — P. 301–305.
8. **Kuzin, V.** Surface Modification of Zirconia (Y-TZP) Ceramics Induced by Pulsed Laser Machining / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752, 753. — P. 481–484. ■

Получено 15.05.15

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров,
М. Р. Портной, Е. А. Остриков, 2015 г.

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

¹ ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)», г. Самара, Россия

² Казахско-русский международный университет, г. Актобе, Казахстан

³ ФГБОУ ВПО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

УДК 669.2.004.82:666.76.043.1

ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ НАПРАВЛЕННОЙ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Исследовано влияние отходов Самарского металлургического завода на физико-механические показатели и формирование структуры жаростойкого композита на основе фосфатных связующих. Проанализированы разработки и представлены результаты исследований по созданию новых бесцементных жаростойких композитов для футеровки тепловых агрегатов. Шламовые отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 50 до 100 нм и зависит от условий образования.

Ключевые слова: жаростойкий композит, высокоглиноземистые отходы, шлам щелочного травления, фосфатные связующие, алюмокальциевый шлам, карбонатный шлам, тепловые агрегаты, футеровка.

Еще в 1992 г. в Рио-де-Жанейро была принята концепция устойчивого развития цивилизации, которую приняли 178 стран мира. Данная концепция призывает к необходимости максимального использования промышленных отходов и создания малоотходных технологий. Ухудшение экологической обстановки металлургией не без основания связано с загрязнением атмосферы, но его не следует и преувели-

чивать. В выбросах оксида серы мировой вклад металлургии составляет 15 % (более половины из них дает цветная металлургия), столько же — химия, лидирует энергетика (70 %).

Неограниченными возможностями наиболее полного использования отходов обладает отрасль, производящая строительные материалы [1–3]. Это объясняется крупными масштабами строительного комплекса, его материалоемкостью и номенклатурой изделий. Большинство отходов производств по своему составу и свойствам близки к природному сырью, применяемому для производства строительных материалов [2]. Большая часть отходов произ-



Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

Таблица 1. Оксидный химический состав компонентов

Шлам	Содержание, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
Алюмощелочной	1–2	46,80	1,4	1,2	2,80	0,80	9,80	35,5
Карбонатный	4–5	8,20	0,7	38,6	8,30	–	1,20	38,9
Алюмокальциевый	8–9	14,84	0,8	26,3	8,26	1,58	1,36	38,7
Щелочного травления в обожженном при 1000 °С состоянии	2–3	88,40	2,3	1,8	1,30	–	3,40	–

водств может использоваться в качестве основного сырья или корректирующих компонентов при изготовлении материалов общестроительного и специального назначения.

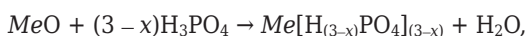
Как показали исследования, наибольшая долговечность футеровок, изготовленных из жаростойких бетонов, может быть достигнута за счет применения в массах химических связующих. Кроме того, химические связующие позволяют использовать в композитах до 85 % отходов производств. К химическим связующим, применяемым в жаростойких бетонах, относятся жидкое стекло, силикат-глыба (прозрачный стекловидный сплав щелочных силикатов — полуфабрикат жидкого стекла) и фосфорные связки.

В наших работах [1–5] представлены принципы получения безобжиговых огнеупорных композитов с повышенными сроками службы в качестве футеровочного материала. Применительно к жаростойким бетонам, относящимся к безобжиговым многокомпонентным композитам, использование данных принципов открывает широкие возможности по созданию новых футеровочных материалов с заданными свойствами. За последние годы все большее применение находят фосфатные вяжущие на основе фосфорных кислот, преимущественно ортофосфорной (H₃PO₄). Их получают при затворении ортофосфорной кислотой порошков оксидов металлов: алюминия, хрома, титана, меди, магния, железа. Установлено, что основным фактором, определяющим возможность применения оксидов и гидроксидов для производства фосфатных связующих, является тепловой эффект реакций растворения оксидов и гидроксидов поливалентных металлов [2]. Обобщенная схема растворения гидроксидов поливалентных металлов:



где $x = 1, 2$, а $n = 2, 3$,

оксидов двухвалентных металлов:



где $x = 1, 2$.

Фосфатные вяжущие, имеющие высокую прочность после твердения, способны увели-

чить прочность при нагревании. Они обладают высокой термостойкостью, и многие из них характеризуются повышенной огнеупорностью (алюмофосфатные 1750 °С, хромофосфатные 2100 °С).

Результаты химических анализов показали, что на предприятиях Самарской обл. образуются ежегодно сотни тысяч тонн высокоглиноземистых отходов, в которых содержание Al₂O₃ составляет 40–50 %. В публикации [1] показано, что глиноземсодержащий шлам щелочного травления целесообразно использовать в производстве жаростойких композитов на основе фосфатных связующих. В качестве фосфатных связующих использовали ортофосфорную кислоту H₃PO₄ в чистом виде, но можно использовать однозамещенный фосфорнокислый алюминий Al(H₂PO₄)₃, двухзамещенный фосфорнокислый алюминий Al₂(H₂PO₄)₃, хромоалюминий фосфорнокислый или алюмохромофосфатное связующее (АХФС) с общей формулой Cr_nAl_{4-n}(H₂PO₄)₂, где $n = 1, 2, 3$ [1–5].

Шлам щелочного травления алюминия является отходом Самарского металлургического завода [6–10]. На данном предприятии техногенные отходы в основном представлены шламом щелочного травления алюминия и его сплавов (алюмощелочным); шламом систем водоочистки (карбонатным); алюмокальциевым шламом, представляющим собой смесь первых двух. Эти виды техногенных отходов целесообразно применять в качестве сырьевых компонентов для получения жаростойких композитов на основе фосфатных связок взамен дорогостоящих компонентов, таких как Al(OH)₃, CaCO₃, MgCO₃, так как исследуемые шламы по химическому составу представлены карбонатом кальция CaCO₃ и гидроксидом алюминия Al(OH)₃. Химический состав шламов представлен в табл. 1.

Травление алюминия и алюминиевых сплавов

Алюминий и его сплавы чаще всего травят в растворе, содержащем 50–150 г/л едкого натра, нагретом до 50–70 °С. Продолжительность

Таблица 2. Составы для получения жаростойкого композита

Состав	Компонент	Содержание компонента, мас. %
1	Алюмощелочной шлам	85
	H ₃ PO ₄	15
2	Карбонатный шлам	85
	H ₃ PO ₄	15
3	Алюмокальциевый шлам	85
	H ₃ PO ₄	15
4	Шлам щелочного травления в обожженном при 1000 °С состоянии	85
	H ₃ PO ₄	15

травления в зависимости от состояния поверхности и концентрации едкого натра составляет 0,5–1,5 мин. Травление алюминия и его сплавов связано с уменьшением начальных размеров деталей, что особенно следует учитывать при обработке плакированных деталей и деталей, имеющих жесткие допуски. В последнем случае травление производят в растворах с меньшей концентрацией едкого натра [6–10]. В результате травления алюминия в едком натре образуется алюминат натрия и выделяется водород. Алюминий растворяется в едком натре с выделением водорода и формированием составного алюмината, который существует только в щелочном растворе. Происходящая в этом случае реакция может быть записана двумя способами:



Интенсивное выделение водорода свидетельствует о быстром растворении алюминия и может служить сигналом для выгрузки деталей из раствора. После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов осаждаются осадок — глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шламы этой группы от-

личаются высоким содержанием Al₂O₃, что при его использовании в составах керамических масс способствует значительному повышению термостойкости изделий. Отличительной особенностью шламов обработки алюминия и его сплавов от других отощителей является их высокая степень дисперсности. Положительным следствием высокой дисперсности шлама (9000–10000 см²/г) является его большая пластичность (число пластичности 8–12). Шлам растворяется в фосфорной кислоте. На основе ортофосфорной кислоты и алюмосодержащего шлама щелочного травления можно получить ряд алюмофосфатных связок (АФС), которые, как правило, образуются по следующим реакциям:

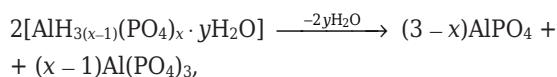


(однозамещенный фосфат алюминия),

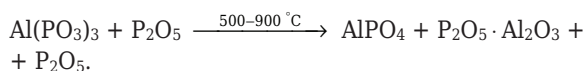


(двухзамещенный фосфат алюминия).

Большинство кислых ортофосфатов алюминия при нагревании превращаются по следующей схеме:



Температуры фазовых превращений Al(H₂PO₄)₃ могут быть следующими:



Авторами настоящей статьи запатентован способ обогащения шлама щелочного травления оксидом алюминия. Способ основан на предварительном обжиге при 950–1000 °С [11]. Оксидный химический состав обожженного алюмосодержащего шлама представлен

Таблица 3. Физико-механические показатели жаростойкого композита (бетона) после твердения и нагревания до 1200 °С

Показатели	Значение показателя состава			
	1	2	3	4
Термостойкость, °С	14	8	12	18
Предел прочности при сжатии, МПа	48	34	45	58
Кислотостойкость, %	96,7	95,5	96,1	97,2
Огнеупорность, °С	1690	1510	1620	1740
Температура под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1550	1480	1520	1680

в табл. 1. Поэлементный химический состав обожженного шлама, мас. %: О 54,8, (Al + Ti) 41,4, Mg 0,2, Na 1,8, Ca 0,2, Fe 0,4, Si 0,5, К 0,7. Оксид алюминия замедляет схватывание ортофосфорной кислоты и переводит ее в алюмофосфатное связующее.

Высокая химическая стойкость модифицированных фосфатами алюмосиликатных и высокоглиноземистых огнеупоров обуславливается уменьшением общей пористости и образованием в порах в процессе нагрева стабильного алюмофосфата AlPO_4 , инертного по отношению к кислым и основным средам. Технологический процесс производства бесцементного жаростойкого композита (бетона) и изготовления изделий и конструкций из него включает приготовление формовочной массы, формование изделий и термообработку. Следует отметить, что для своего затвердения и набора марочной прочности жаростойкие композиты (бетоны) требуют особой термообработки. Режим термообработки для композитов на ортофосфорной кислоте с компонентами, представленными в табл. 2: нагревание до 2000°C с подъемом температуры до 200°C со скоростью 60°C/ч и до 2000°C — со скоростью 150°C/ч , выдержка в течение 4 ч, охлаждение вместе с печью.

Для изготовления жаростойкого композита в качестве связующего использовали ортофосфорную кислоту в чистом виде по ГОСТ 6552, норма — чистый (ч.) (по данным Общероссийского классификатора продукции 26 1213 0021 10). Массовая доля ортофосфорной кислоты не менее 85 %, плотность не менее $1,69\text{ г/см}^3$. В табл. 3 представлены физико-механические показатели жаростойкого композита. Как видно из табл. 3, жаростойкий композит на основе отходов цветных металлов имеет высокие показатели. Повышенная химическая стойкость фосфатных материалов объясняется специфической структурой ортофосфатов, у которых расположенные на поверхности тетраэдры PO_4 обращены в сторону расплава кислородом, связанным с центральным атомом Р двойной связью и поэтому полностью пассивированным (рис. 1) [2, 4, 5]. На фрагменте структуры ортофосфатов видно, что на поверхности структурной группы располагаются ионы кислорода с полностью компенсированным зарядом. Эти соображения подтверждаются результатами наблюдений за поведением отдельных бетонных элементов футеровок печей для плавки алюминиевых сплавов. В связи с этим жаростойкие бетоны на фосфатных связующих из-за дороговизны следует применять в крайне редких случаях, т. е. в футеровках тепловых

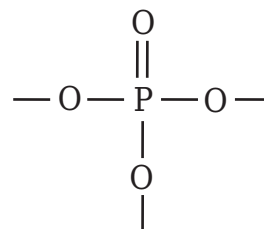


Рис. 1. Фрагмент структуры ортофосфатов

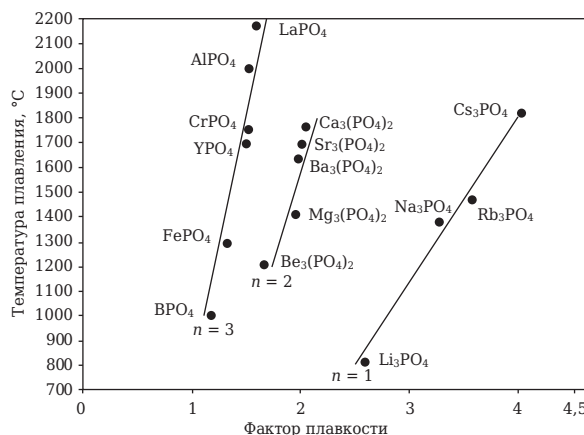


Рис. 2. Зависимость температуры плавления фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик

агрегатов с высокими химической агрессивностью и температурой. Повышенные физико-термические показатели фосфатных связующих гарантируют им высокие температуры плавления конечных высокотемпературных фаз (фосфатов металлов).

На рис. 2 показаны зависимости температуры плавления некоторых фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик [2, 4, 5]. Кислые АФС типов $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ оказались реакционно-активными жидкостями — модификаторами не только штучных керамических огнеупоров, но и огнеупорных композитов (жаростойких бетонов гидравлического твердения). Процесс структурно-химической модификации заключался в нагнетании водорастворимых фосфатных связок в поры огнеупорных композитов. При этом можно использовать практически все технологические приемы при изготовлении так называемых бетонополимеров [2, 4, 5].

Как видно из табл. 1 и 2, после обжига исследуемые отходы значительно обогащаются алюминием. Наши исследования показали, что использование исследуемых отходов на основе фосфатных связующих позволяет получить жа-

ростойкие композиты и кислотоупоры с высокими физико-механическими показателями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние отходов Самарского металлургического завода на физико-механические показатели и формирование структуры жаростойкого композита на основе фосфатных связующих. Проанализированы разработки и представлены результаты исследований по созданию новых бесцементных жаростойких композитов для футеровки тепловых агрегатов. Шламовые отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов при-

родного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 50 до 100 нм и зависит от условий образования.

В целом использование высокоглиноземистого нанотехногенного сырья в композиции с фосфатными связками позволяет получать целый комплекс материалов специального назначения: жаростойкие бетоны и растворы, жидкие фосфатные связки и т. д. Эти материалы с экологической точки зрения могут быть востребованы непосредственно на тех же предприятиях, где они образовались, что является значительным шагом к переходу к безотходным технологиям.

Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Композиция для изготовления жаростойких композитов с применением алюмохромистых отходов травления алюминиевых сплавов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Кадастр и геоинформационные технологии в управлении городским хозяйством. Самара, 2013. — С. 9–12.
2. **Хлыстов, А. И.** Экологические и практические аспекты использования пиритных огарков и высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А. И. Хлыстов, В. З. Абдрахимов, И. В. Ковков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 4/5. — С. 35–42.
3. **Абдрахимов, В. З.** Использование железосодержащих и высокоглинистых техногенных образований в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / В. З. Абдрахимов, А. И. Хлыстов // Строительный вестник Российской инженерной академии. — 2010. — Вып. 11. — С. 108–115.
4. **Абдрахимов, В. З.** Использование техногенных образований в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / В. З. Абдрахимов, А. И. Хлыстов, В. К. Семёнычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 53–59.
5. **Хлыстов, А. И.** Экологические аспекты использования пиритных огарков в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А. И. Хлыстов, В. З.

Абдрахимов, И. В. Ковков [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2009. — Т. 16, № 2. — С. 81–83.

6. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.

Abdrakhimov, V. Z. Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.

7. **Пат. РФ 2387614. С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.; заявл. 11.01.09; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12.

8. **Пат. РФ 2385304 С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.; заявл. 09.12.09; опубл. 27.03.10, Бюл. № 9.

9. **Пат. РФ 2443654 С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления клинкерных изделий / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.; заявл. 23.06.10; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6.

10. **Пат. РФ 2412130 С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Абдрахимов В. З., Ковков И. В., Абдрахимова Е. С.; заявл. 15.10.09; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5.

11. **Пат. РФ 2394790 С 1 С 04 В 33/138.** Способ получения кислотоупорных плиток / Абдрахимов В. З.; заявл. 01.04.09; опубл. 20.07.10, Бюл. № 5. ■

Получено 17.12.14

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