



CONSTRUCTION AND GEOTECHNICS

Т. 12, № 1, 2021

<http://vestnik.pstu.ru/arhit/about/inf/>



DOI: 10.15593/2224-9826/2021.1.06

УДК 691.574:66.013

ЖАРОСТОЙКИЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.З. Абдрахимов¹, Е.С. Абдрахимова²

¹Самарский государственный экономический университет, Самара, Россия

²Самарский университет (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева), Самара, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 18.11.2020

Принята: 20.01.2021

Опубликована: 21.04.2021

Ключевые слова:

жаростойкий бетон, химическая связующая, ортофосфорная кислота, феррит-кальциевый шлак, отработанный катализатор.

АННОТАЦИЯ

В настоящее время, как показывают многочисленные исследования, сырьевые природные ресурсы заканчиваются, поэтому необходимо вовлекать в производственный оборот отходы производств для изготовления жаростойкого бетона. При этом исключаются затраты на геологоразведочные работы, строительство и эксплуатацию карьеров, освобождаются значительные земельные участки от воздействия негативных антропогенных факторов. Многотоннажный отход цветной металлургии – феррит-кальциевый шлак, содержащий 50–51 % Fe_2O_3 , – использовался в качестве железосодержащего наполнителя для производства жаростойких бетонов. Феррит-кальциевый шлак является техногенным сырьем (отходом производства) переработки медно-цинковых концентратов, получившийся при медленном охлаждении материала до полного рассыпания, цвета светло-желтого и напоминающий мелкий песок. Содержащий в шлаке оксид трехвалентного железа Fe_2O_3 при нормальной температуре взаимодействует с ортофосфорной кислотой H_3PO_4 очень медленно; поэтому требуется подогрев смеси до 70 °С, так как собственного тепла по реакции выделяется недостаточно. А содержащийся в шлаке оксид двухвалентного железа FeO , как и гидроксид $Fe(OH)_3$, наоборот, реагирует с кислотой энергично, выделяя при этом значительное количество тепла, поэтому связующее тесто начинает схватываться через 2 мин при температуре 20 °С за счет значительного выделения тепла. Отход химической промышленности – отработанный катализатор ИМ-2201 – использовался в качестве алюмосодержащего сырья и представляет собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью до 8000 $см^2/г$ и огнеупорностью до 2000 °С. Исследования показали, что благодаря использованию ортофосфорной кислоты в качестве связующего удается утилизировать до 80–90 % отходов цветной металлургии и химической промышленности и при этом получить жаростойкие бетоны с высокими физико-механическими показателями.

© ПНИПУ

© Абдрахимов Владимир Закирович – доктор технических наук, профессор, e-mail: 3375892@mail.ru.

Абдрахимова Елена Сергеевна – кандидат технических наук, доцент, e-mail: 3375892@mail.ru.

Vladimir Z. Abdrakhimov – Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: 3375892@mail.ru.

Elena S. Abdrakhimova – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, e-mail: 3375892@mail.ru.

HEAT-RESISTANT CONCRETE BASED ON ORTHOPHOSPHORIC ACID, WASTE OF NON-FERROUS METALLURGY AND CHEMICAL INDUSTRY

V.Z. Abdrakhimov¹, E.S. Abdrakhimov²

¹Samara State University of Economics, Samara, Russian Federation

²Samara University (Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev), Samara, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 18.11.2020

Accepted: 20.01.2021

Published: 21.04.2021

Keywords:

heat-resistant concrete, chemical binder, orthophosphoric acid, ferrite-calcium slag, spent catalyst.

ABSTRACT

Currently, as numerous studies show, raw natural resources are running out, so it is necessary to involve in the production turnover of industrial waste for the manufacture of heat-resistant concrete. At the same time, the costs of geological exploration, construction and operation of quarries are excluded, and significant land plots are freed from the impact of negative anthropogenic factors. Multi-tonnage waste of non-ferrous metallurgy-ferrite-calcium slag containing 50-51 % Fe₂O₃, was used as an iron-containing filler for the production of heat-resistant concretes. Ferrite-calcium slag is a man-made raw material (production waste) of processing copper-zinc concentrates, obtained by slow cooling of the material to complete scattering, light yellow in color and resembling fine sand. The trivalent iron oxide Fe₂O₃ contained in the slag reacts very slowly with orthophosphoric acid H₃PO₄ at normal temperature; therefore, it is necessary to heat the mixture to 70 °C, since its own heat is not released by the reaction. A, the ferrous iron oxide FeO contained in the slag, as well as Fe(OH)₃ hydroxide, on the contrary, reacts with the acid vigorously, releasing a significant amount of heat, so the binder dough begins to set after 2 minutes at a temperature of 20 °C due to significant heat release. Chemical industry waste – the spent IM-2201 catalyst was used as an aluminum-containing raw material and is a fine powder with a specific surface area of up to 8000 cm²/g and a fire resistance of up to 2000 °C. Studies have shown that due to the use of orthophosphoric acid as a binder, it is possible to dispose of up to 80-90 % of non-ferrous metallurgy and chemical industry waste and at the same time obtain heat-resistant concretes with high physical and mechanical properties.

© PNRPU

Введение

Экологическая ситуация. К важнейшей глобальной проблеме в XX в., практически охватившей нашу планету, безусловно, нужно отнести экологическую безопасность. Всем народам планеты придется сделать суровый выбор относительно соответствия своих социальных и экономических притязаний имеющимся природным ресурсам, в противном случае будет нарушена грань, за которой начнутся необратимые процессы, ставящие вопрос выживания человечества как вида [1–4].

Экологическая безопасность – это защищенность не только здоровья и жизни граждан, но и окружающей среды от вредного антропогенного воздействия на природу, а также чрезвычайных и кризисных ситуаций техногенного и природного характера [4, 5]. Глобальные проблемы экологической безопасности имеют свои признаки, к которым относятся: масштабы кризиса или бедствия, выходящие не только за пределы одной страны, но и делающие эти проблемы для всех государств актуальными.

Одним из решений актуальной проблемы, связанной с экологической ситуацией является эффективная утилизация крупнотоннажных промышленных отходов. Осуществление этого направления практически показал опыт передовых зарубежных стран. Его разработка также является инструментом по защите экологических систем от загрязнения [6–8]. Законодательство передовых стран Европы (Директивы Парламента ЕС 2008/98) не только

напоминает, но и подчеркивает необходимость применения передовых опытов по управлению отходами. К передовым методам относится в первую очередь утилизация (с сопутствующим повышением энергоэффективности композиционного производства) отходов с учетом их переработки для повторного использования [9].

В современных экономических условиях Россия значительно снизила финансирование для геологоразведочных работ. Поэтому принятие оптимальных управленческих решений по выбору для производства строительных изделий сырьевых материалов обеспечит максимальный социально-экономический эффект [10].

Поскольку в настоящее время природные сырьевые ресурсы истощены, возникает необходимость вовлекать в производственный оборот техногенное сырье (отходы производств) для получения жаростойкого бетона. При этом исключаются затраты не только на геологоразведочные работы, но и на строительство и эксплуатацию карьерных работ. А с точки зрения экологии значительные земельные участки при этом высвобождаются от воздействия очень вредных антропогенных факторов.

Авторы работы [11] предложили разбить сырьевую минеральную базу на два блока: природный и техногенный (отходы производств). Но в настоящее время по каждому блоку существуют свои специфические проблемы, влияние которых на качество строительных материалов нельзя исключать, в том числе возможным на их конечную стоимость. Такие проблемы авторы работы [11] считают возможным решить только изучением этих отходов и проведением экспериментов по использованию их в различных строительных материалах.

Жаростойкий бетон. Футеровка тепловых агрегатов в настоящее время преимущественно выполняется из различных огнеупорных штучных материалов. Такая работа требует повышенных затрат ручного труда, но при этом не гарантирует высокого качества футеровки [12]. Слабым местом такой футеровки, как правило, являются швы между огнеупорными материалами, поскольку именно со швов начинается разрушение футеровки. Многолетние исследования показали, что использование химических связующих дает высокую вероятность получения наибольшей долговечности футеровочных материалов.

В строительных материалах чаще всего из всех химических связующих используются жидкое стекло и фосфатные связки [13].

Следует отметить, что жаростойкие бетоны на основе фосфатных связующих в последнее время заинтересовали и привлекли внимание многих практиков и исследователей, поскольку они имеют высокие значения: а) огнеупорности (до 1900–2000 °С); б) пределов прочности на сжатие и изгиб даже при температурах 1150–1200 °С; в) сопротивления на истирание; г) термостойкости, а также малую смачиваемость расплавленными металлами [14].

Постановка задачи. Учитывая загрязнения больших территорий техногенным сырьем и значительное уменьшение сырьевых природных материалов, следует изыскать новые методы и способы их замены отходами производств техногенного характера. Тем более передовые страны доказали, что такие методы и способы существуют и, кроме того, защищают окружающую среду от загрязнения.

Цель: с учетом возрастающих требований к жаростойким материалам строительного направления создать бетон с повышенными физико-механическими характеристиками (показателями) на основе химического связующего – ортофосфорной кислоты, железосодержащего компонента – феррит-кальциевого шлака (отход цветной металлургии) и алюминосодержащего компонента – отработанного катализатора ИМ-2201 (отход химического производства).

Экспериментальная часть

Сырьевые материалы. Согласно поставленной цели в настоящей работе для создания жаростойкого бетона использовались следующие сырьевые компоненты: в качестве химического связующего – ортофосфорная кислота, в качестве алюмосодержащего компонента – отработанный катализатор ИМ-2201, а в качестве железосодержащего компонента – феррит-кальциевый шлак (алюмосодержащий шлак). Химический оксидный состав сырьевых компонентов представлен в табл. 1, микроструктуры – на рис. 1, минералогический (минеральный) состав – на рис. 2.

Таблица 1

Оксидный химический состав отходов производств

Table 1

Oxide chemical composition of industrial waste

Сырьевые компоненты	Массовое содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	SO ₃
Феррит-кальциевый шлак	14–14,5	2,0–2,5	50–51	26–27	2,5–3,0	–	0,5–0,8	0,8–1,2
Отработанный катализатор	11,90	70,5	0,15	–	0,10	14,8	1,58	–

Отход цветной металлургии феррит-кальциевый шлак использовался в качестве железосодержащего наполнителя для производства жаростойких бетонов. Он является отвальным отходом после переработки медно-цинковых концентратов. Получается исследуемый шлак после полного рассыпания при медленном охлаждении, при этом цвет его становится светло-желтым, а сам он напоминает мелкий песок [15].

Оксидный и поэлементный химические составы исследуемого шлака показали высокое содержание оксидного Fe₂O₃ и элементного железа Fe – соответственно 50–51 % (см. табл. 1) и 23,4 %.

Поэлементный химический состав феррит-кальциевого шлака:

Элементы, %										
O	Zn	Na	Mg	Al	Cu	Si	Pb	K	Ca	Fe
51,07	0,84	0,07	0,87	0,75	0,96	7,43	0,79	0,04	13,78	23,4

Фракционный состав феррит-кальциевого шлака:

Содержание фракций, %	>0,063	0,063–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,0001
Размер частиц (фракций), мм	2,5	17,4	20,8	26,5	32,8

Фракционный (гранулометрический) состав показывает, что исследуемый шлак похож на песок.

Плотности исследуемого шлака соответственно равны: насыпная – 1225–1300, истинная – 3,52–4,4 г/см³, а 1320–1350 °С – огнеупорность. Микроструктура феррит-кальциевого шлака, выполненная с помощью электронного растрового микроскопа JEOL-6390A, показана на рис. 1, а минеральный состав – на рис. 2.

Ферриты кальция CaO · Fe₂O₃ и 2CaO · Fe₂O₃ могут получаться при реакциях в твердом состоянии и характеризуются малой устойчивостью в присутствии металлического железа в расплаве.

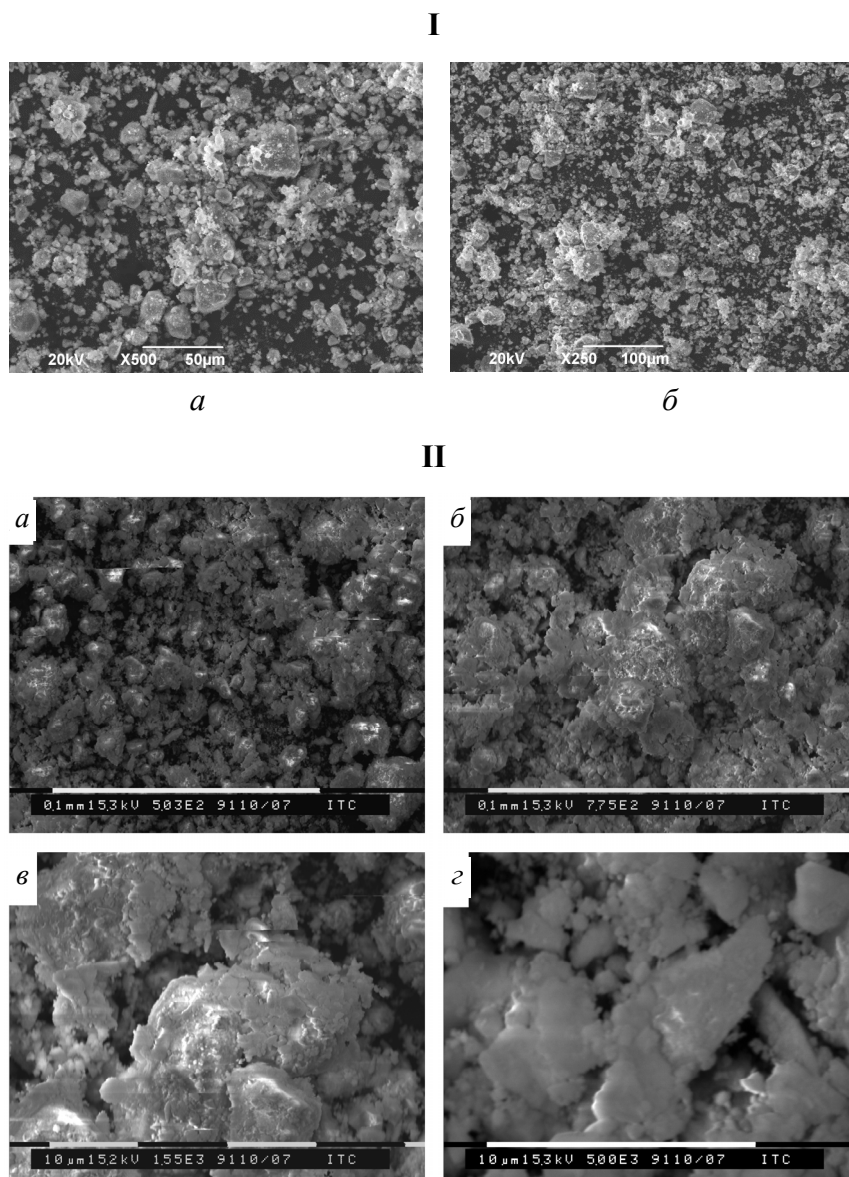


Рис. 1. Микроструктуры сырьевых материалов: I – феррит-кальциевого шлака.

Увеличение: А×500; Б×250. II – отработанного катализатора ИМ-2201.

Увеличение: а – ×50, б – ×750, в – ×1500, г – ×5000

Fig. 1. Microstructures of raw materials: I – ferrite-calcium slag.

Magnification: А×500; В×250. II – spent catalyst IM-2201.

Magnification: А×50, В×750, В×1500, Г×5000

В работах [13, 16–18] была показана принципиальная возможность использования железосодержащего техногенного сырья для получения материалов строительного назначения, а именно бетона с повышенной жаростойкостью. В этих работах было показано, что фактором, который является основным при использовании как оксидов, так и гидроксидов железа для изготовления фосфатных связующих, практически во всех случаях является тепловой эффект реакции:



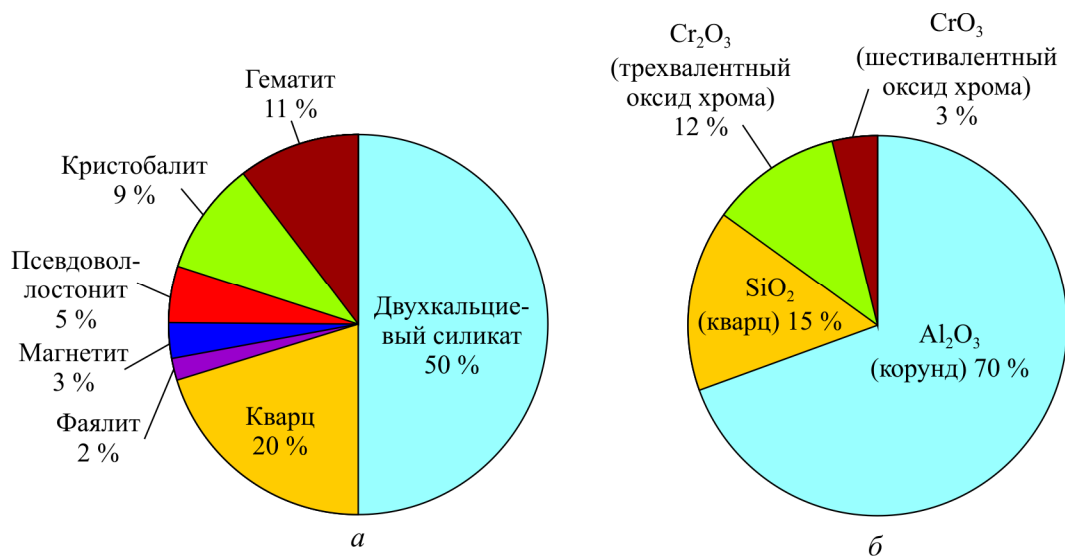
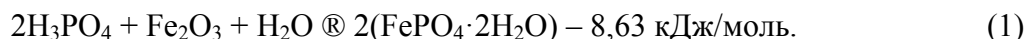


Рис. 2. Минералогический (минеральный состав сырьевых материалов:
 а – феррит-кальциевый шлак; б – отработанный катализатор

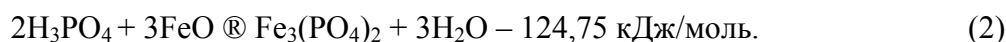
Fig. 2. Mineralogical composition of raw materials: a – ferrite-calcium slag; b – spent catalyst

При нормальной температуре Fe_2O_3 (оксид трехвалентного железа) вступает в очень медленную реакцию с ортофосфорной кислотой H_3PO_4 , в связи с чем требуется подогрев смеси до $70\text{ }^{\circ}C$, так как выделенная при нижеприведенной реакции теплота недостаточна:



В отличие от Fe_2O_3 (оксид трехвалентного железа), FeO (оксид двухвалентного железа) и гидроксид $Fe(OH)_3$ взаимодействуют с ортофосфорной кислотой с выделением большего количества тепла [20, 21].

При температуре не более $20\text{ }^{\circ}C$ FeO с фосфорной кислотой начинает активно реагировать, и при этом уже через 2 мин начинает схватываться связующее тесто с выделением большего количества теплоты:



Напряжения в массе зерен феррит-кальциевого шлака возникают в результате полиморфизма $2CaO \cdot SiO_2$, который изменяет объем расплава при охлаждении. Именно переход $\beta \rightarrow \gamma$ $2CaO \cdot SiO_2$ сопровождается увеличением объема на 11–13 %.

Гематит в области низких температур (ниже $500\text{ }^{\circ}C$) не может образовываться, хотя и является одним из самых низкотемпературных оксидов железа [15]. Потеря магнитных свойств с изменением параметров решетки происходит при температуре $550\text{ }^{\circ}C$ с переходом β -фазы в устойчивую α -форму. Огнеупорность гематита $1565\text{ }^{\circ}C$. Гематит в керамических материалах строительного направления при их обжиге способствует появлению железистого стекла, при этом инициирует образование муллита [19, 20].

В исследуемом шлаке, как показывает минеральный состав (см. рис. 2), к основным минералам можно отнести γ - $2CaO \cdot SiO_2$ (двухкальциевый силикат), SiO_2 (кварц), крестообалит, гематит и в незначительных количествах магнетит, магнетит и фаялит.

Содержание крестообалита в феррит-кальциевом шлаке составляет 9 %. Крестообалит, образовавшийся из аморфного кремнезема, уменьшает механическую прочность изделий, а проницаемость – увеличивает.

Переход α -кварца в α -кристобалит способствует объемному увеличению на 15,5 %, что ослабляет кристаллическую решетку в результате разрыхления [20]. Благодаря ускоренной самодиффузии и гетеродиффузии в таких разрыхленных и богатых дефектами аморфных веществах твердофазовые реакции протекают быстрее [19, 20].

В исследуемом шлаке до 5 % образуется при температуре 1125 °С высокотемпературная α -модификация волластонита, называемая псевдоволластонитом (см. рис. 2). Полезность волластонита и псевдоволластонита состоит в том, что они снижают усадку и напряжения в изделиях.

Отход химического производства – отработанный катализатор ИМ-2201. Отходом Новокуйбышевского химкомбината является отработанный катализатор, который представляет собой нанотехногенный порошок с удельной поверхностью до 8000 см²/г, огнеупорностью до 2000 °С, содержанием Al₂O₃ – 70,5 % (см. табл. 1), микроструктура представлена на рис. 1, а минеральный состав – на рис. 2.

Минеральный состав отработанного катализатора в основном (на 70,5 %) состоит из корунда. Авторы [15] в своей работе указывают, что высокотемпературная α -модификация Al₂O₃ является корундом с огнеупорностью 2050 °С.

Представленный в настоящей работе отработанный катализатор имеет наноразмерность в пределах от 80 до 3000 нм, которая была определена в Институте ядерных исследований (г. Гатчина, Ленинградская область) методом малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре «Мембрана» [19, 21–24]. В представленной статье наноразмерность отработанного катализатора зависит от условий образования

Поэлементный состав отработанного катализатора ИМ-2201:

O	Na	Al	Si	Cr	K	Fe
60,74	1,0	26,58	2,82	8,1	1,80	0,01

Фосфатные вяжущие. Для получения жаростойких бетонов в качестве связующей использовалась в чистом виде (по ГОСТ 6552–80, норма – чистый (ч.) ОКП 26 1213 0021 10) фосфорная кислота H₂PO₄. Массовая доля ортофосфорной кислоты (H₃PO₄) не менее 85 %, плотность не менее 1,69 г/см³.

Фосфатные вяжущие, имеющие после твердения высокую прочность, способны увеличить прочность и при нагревании. Такие связующие обладают и высокой термостойкостью, и многие из них характеризуются высокой огнеупорностью, например, при использовании отработанного катализатора, имеющего повышенное содержание Al₂O₃, способствуют получению алюмофосфатных изделий с огнеупорностью 1730–1760 °С.

Установлено, что основным фактором, определяющим возможность применения оксидов металлов для производства фосфатных связующих, является тепловой эффект реакций растворения оксидов и гидроксидов поливалентных металлов [13, 21–24]. Оксид алюминия замедляет схватывание ортофосфорной кислоты и переводит ее в алюмофосфатное связующее.

Если фосфаты модифицировать высокоглиноземистыми (высокоалюмосодержащими) материалами, то в жаростойких бетонах уменьшается общая пористость, а в порах в процессе нагрева образуется стабильный алюмофосфат [13]. Этот алюмофосфат инертен не только к кислым, но и к основным средам.

Высокую химическую стойкость фосфатных материалов можно объяснить структурой ортофосфатов, которая у них специфическая, так как расположенные тетраэдры

PO₄ на поверхности обращены в сторону расплава и эти тетраэдры связаны с центральным атомом «Р» двойной связью, из-за чего она является пассивной [11–14, 16, 17, 21–24].

На рис. 3 представлен фрагмент структуры ортофосфата, а на рис. 4 показаны температурные зависимости плавления основных фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик [11–14, 16, 17, 21–24].

Повышенные физико-термические показатели фосфатных связующих гарантируют им высокие температуры плавления конечных высокотемпературных фаз (фосфатов металлов).

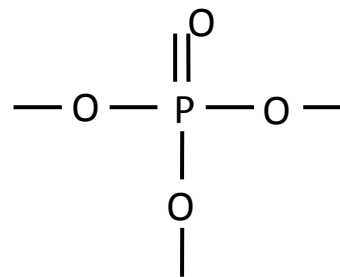


Рис. 3. Фрагмент структуры ортофосфатов
 Fig. 3. Fragment of the structure of orthophosphates

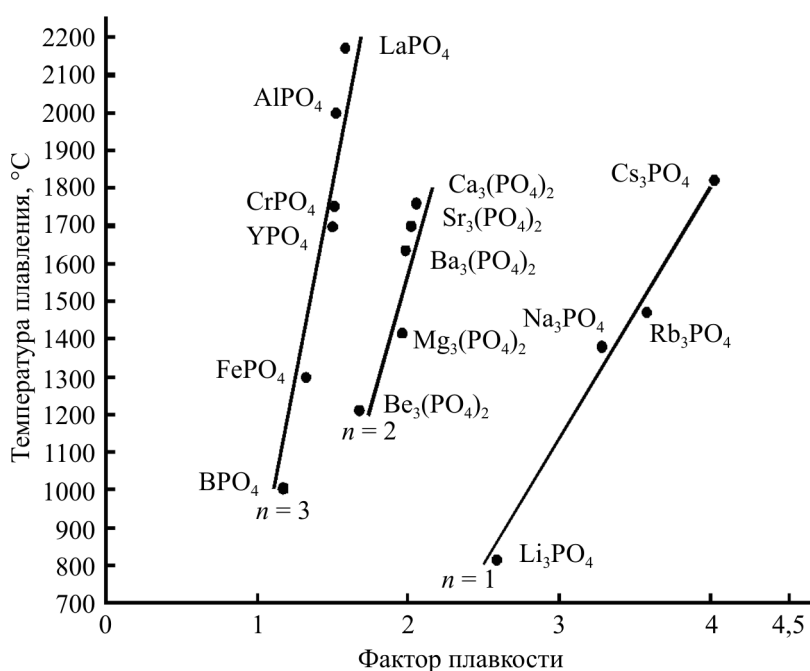


Рис. 4. Зависимость температуры плавления фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик

Fig. 4. Dependence of the melting temperature of metal phosphates on their structural and energy characteristics

Типы Al(H₂PO₄)₃ и Al₂(HPO₄)₃ на алюмофосфатных связках (АФС) кислые, поэтому они являются реакционно-активными жидкостями и 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 для изготовления так называемых бетонополимеров необходимо использовать практически все технологические приемы [12–14].

Как было указано в работах [12–14, 16, 17], оксид двухвалентного железа FeO, а также гидроксид Fe(OH)₃ реагируют с кислотой энергично, выделяя при этом значительное количество тепла.

Выделение тепла в композиции $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ будет происходить интенсивнее, поскольку активность гидроксидов по отношению к кислотам значительно выше по сравнению с оксидами. Поэтому использование гидроксидов и оксидов железа в некоторых случаях связано с преодолением обычных для фосфатных связующих трудностей: либо требуется частичная нейтрализация ортофосфорной кислоты – в случае применения FeO и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, либо бетонную смесь нужно подогреть для обеспечения твердения – в случае применения $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Технологический процесс. Технологический процесс производства бесцементных жаростойких бетонов включает в себя: приготовление формовочной массы, формования изделий и термообработку. Следует отметить, что для своего затвердевания и набора марочной прочности жаростойкие бетоны требуют особой термообработки.

Для бетонов на ортофосфорной кислоте с составами, представленными в табл. 5, термообработка проходит до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Увеличение температуры до $200\text{ }^\circ\text{C}$ проходит со скоростью $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$, а до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ – уже со скоростью $150\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$. Затем происходит выдерживание в течение 2 ч и охлаждение вместе с печью.

Таблица 2

Составы для получения и физико-механические показатели жаростойких бетонов

Table 2

Compositions for the production and physical and mechanical properties of heat-resistant concrete

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %			
	1	2	3	4
1. Феррит-кальциевый шлак	40	42	44	45
2. Отработанный катализатор ИМ-220	40	43	44	45
3. Ортофосфорная кислота	20	15	12	10
Физико-механические показатели жаростойкого бетона, после твердения и нагревания до температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$				
Механическая прочность на сжатие, МПа	65	67,4	68,7	70,1
Механическая прочность при изгибе, МПа	33,8	36,7	38,1	39,2
Морозостойкость, циклы	50	54	61	67
Термостойкость, циклы ($350\text{ }^\circ\text{C}$ – вода $20\text{ }^\circ\text{C}$)	5	7	7	6
Кислотостойкость, %	95,1	95,3	95,8	95,3

Твердение происходит в результате химического взаимодействия ортофосфорной кислоты с наполнителями, особенно с тонкомолотой ее частью, и последующих реакций полимеризации и поликонденсации, которые усиливаются по мере сушки и нагревания бетона [16–18, 20, 21, 25–28]. Как видно из табл. 2, благодаря использованию ортофосфорной кислоты в качестве связующего удастся утилизировать до 80–90 % отходов химической промышленности и энергетики и получить жаростойкие бетоны с высокими физико-механическими показателями.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования, как и предыдущие наши работы [16, 17], показали, что в исследуемом феррит-кальциевом шлаке оксиды железа могут находиться в двухвалентном состоянии: FeO (магнетит) и Fe_2SiO_4 (фаялит), а также в трехвалентном состоянии

Fe_2O_3 (гематит). Двухвалентное железо при взаимодействии с фосфорной кислотой (H_3PO_4) быстро реагирует и разогревает полученную смесь до необходимой температуры для взаимодействия трехвалентного железа с кислотой и получения фосфатного связующего [16, 17]. Полученное таким образом фосфатное связующее при использовании 70%-ной ортофосфорной кислоты и феррит-кальциевого шлака начинает схватываться уже через 45–48 мин, а через 2–2,3 ч, как правило, затвердевает. Как показали настоящие и предыдущие исследования [16, 17], по мере повышения в цементном камне ортофосфатов железа прочность бетона (из железофосфатного связующего) увеличивается прямо пропорционально времени твердения и растет даже в воздушных условиях, причем в 7-суточном возрасте уже имеет прочность на сжатие до 55 МПа.

Таким образом, по прочности железофосфатное связующее можно сравнить с портландцементом марки М500, но при этом срок твердения железофосфатного связующего составляет всего 7 сут. Кроме того, полученные на основе железофосфатного связующего жаростойкие бетоны в нормальных условиях твердения [13, 16, 17] уже в возрасте всего суток приобретают достаточную прочность не только для распалубки, но и для транспортировки и монтажа самих изделий. Конечную прочность (определяющаяся еще и свойствами заполнителей) жаростойкий бетон на основе железофосфатного связующего приобретает после 7 сут твердения, при этом огнеупорность бетона равна 1300 °С, а рабочая температура из этого бетона футеровки, если, например, в качестве заполнителя будет использоваться керамзит, будет равна 1300 °С.

Прочность при сжатии жаростойкого бетона можно увеличить до 70,0 МПа и выше, если в железофосфатное связующее ввести нанотехногенный отработанный катализатор (см. табл. 2).

Из курса физической химии силикатов [20] и из работ [21, 22, 25, 26] с учетом использования нанотехногенного сырья известно, что если в используемых в производстве строительных материалов отходах даже в небольших количествах содержатся микрочастицы (наночастицы), то энергию Гиббса следует записать таким образом:

$$G_i^{\text{нк}} = G_i^{\text{маc}} + \sigma_i f_i,$$

где $G_i^{\text{нк}}$ и $G_i^{\text{маc}}$ – энергия Гиббса наночастиц; σ_i и f_i – поверхностное натяжение и поверхность частиц i -й фазы соответственно. Такая запись показывает, что в системе наблюдается еще один независимый параметр – поверхность, т.е. появляется дополнительная степень свободы.

Такой эффект от внедрения частиц с размером нано (10^{-9} м) показывает, что в системе имеется не только граница раздела дополнительно, но и носитель квантовомеханических проявлений, что увеличивает пластичность (формовочные свойства) композиции [20–22, 26].

С уменьшением размера частиц общая величина поверхности раздела фаз возрастает, а значит, уменьшается средний радиус кривизны выпуклых участков [20–22, 26]. С увеличением кривизны уменьшаются расстояния между источниками и поглотителями вакансий в системе, следовательно, растет и избыточная энергия участков [20–22, 26]. Избыточная энергия способствует в ряде случаев снижению требуемой температуры спекания на 50–100 °С и более.

Выводы

1. Исследовано влияние железосодержащего феррит-кальциевого шлака и алюмосодержащего нанотехногенного высокоглиноземистого сырья – отработанного катализатора ИМ-2201 – на физико-механические свойства жаростойких бетонов на основе фосфатных связующих. Полученные жаростойкие бетоны имели высокие показатели механической прочности, морозостойкости, кислотостойкости и термостойкости.

2. Полученное путем затворения феррит-кальциевого шлака 70%-ной ортофосфорной кислотой фосфатное связующее начинает схватываться через 45–48 мин и через 2–2,3 ч затвердевает. По мере увеличения содержания в цементном камне ортофосфатов железа прочность бетона растет примерно прямо пропорционально времени твердения в воздушных условиях и в 7-суточном возрасте стабилизируется на уровне 55,0–60,0 МПа.

3. Прочность при сжатии жаростойкого бетона можно увеличить до 70,0 МПа и выше, если в железофосфатное связующее ввести нанотехногенный отработанный катализатор (см. табл. 2).

4. Эффект от внедрения частиц с размером нано (10^{-9} м) показывает, что в системе имеется не только граница раздела дополнительно, но и носитель квантовомеханических проявлений, что увеличивает пластичность (формовочные свойства) композиции.

5. Применение техногенного сырья (отходов производств) в жаростойких бетонах позволяет: а) утилизировать промышленные отходы; б) защитить экологические системы и окружающую природную среду; в) решить вопрос с сырьевыми материалами за счет использования техногенного сырья.

6. Применение ортофосфорной кислоты в качестве связующего компонента позволяет утилизировать 80–90 % отходов цветной металлургии и химической промышленности.

Библиографический список

1. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Oxidation Processes in the Firing of Porous Filler Based on Oil Production Wastes and Intershale Clay // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 54, No. 4. – P. 750–755.

2. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Innovative Approaches to Using Kazakhstan's Industrial Ferrous and Nonferrous Tailings in the Production of Ceramic Materials // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. – 2020. – Vol. 989. – P. 54–61.

3. Абдрахимов В.З. Применение отходов флотационного обогащения антрацитов в производстве пористого заполнителя на основе жидкостекольных композиций // *Construction and geotechnics*. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 92–101.

4. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Use of Nonferrous Metallurgy Waste: Clayey Portion of the Zircon-Ilmenite Ore Gravity Tailings and Pyrite Cinders in Tile-Making // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. – 2020. – Vol. 989. – P. 47–53.

5. Абдрахимов В.З. Концепция современного естествознания. – Самара: СЭГУ, 2015. – 340 с.

6. Колпаков А.В., Абдрахимова Е.С. Использование карбонатного шлака в производстве пористого заполнителя // *Экология и промышленность России*. – 2020. – Т. 24, № 6. – С. 15–19.

7. Абдрахимов В.З., Абдрахимов Д.В. Школьное образование и экология // Вестник Прикамского социального института. – 2019. – № 2. – С. 60–69.
8. Субеев З.Т., Абдрахимов Д.В., Абдрахимов В.З. Взаимосвязь экономической экологии, «зеленой» экономики и управления отходами // Территория инноваций. – 2019. – № 5. – С. 39–44.
9. Дубовик О.Л. Реформа Европейского Законодательства об отходах // Российское право: образование, практика, наука. – 2005. – № 5. – С. 80–84.
10. Дадыкин В.С., Дадыкина О.В. Методика расчета необходимого прироста запасов в управлении воспроизводством минерально-сырьевой базы // Вестник Самарского государственного экономического университета. – 2019. – № 3. – С. 54–57.
11. Чумаченко Н.Г., Коренькова С.Ф., Хлыстов Перспективы развития нанотехнологий в производстве строительных материалов на основе шламовых отходов // Промышленное и гражданское строительство. – 2010. – № 8. – С. 20–21.
12. Хлыстов А.И., Соколова С.В., Власов А.В. Повышение эффективности жаростойких композитов за счет применения химических связующих // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2012. – № 9. – С. 38–42.
13. Хлыстов А.И. Повышение эффективности и улучшение качества огнеупорных футеровочных материалов. – Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2004. – 142 с.
14. Хлыстов А.И., Соколова С.В., Марков Д.В. Повышение стойкости и долговечности алюмосиликатных огнеупоров в углеродсодержащей среде // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 11. – С. 47–49.
15. Литвинова Г.И., Пирожкова В.П., Петров А.К. Петрография неметаллических включений. – М.: Металлургия, 1972. – 184 с.
16. Абдрахимов В.З., Хлыстов А.И., Ковков И.В. Экологические и практические аспекты использования пиритных огарков и высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве безобжиговых огнеупорных композитов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 4–5. – С. 35–42.
17. Экологические аспекты использования пиритных огарков в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А.И. Хлыстов, В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова, И.В. Ковков, Д.Ю. Денисов // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16, № 2. – С. 81–83.
18. Прядко В.М. Проблемы производства и применения жаростойких бетонов для черной металлургии и пути их решения // Опыт применения жаростойких бетонов в промышленности и строительстве: материалы республ. конф. – Днепропетровск, 1978. – С. 9–11.
19. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1977. – 272 с.
20. Пащенко А.А. Физическая химия силикатов. – Киев: Высшая школа, 1977. – 383 с.
21. Хлыстов А.И. Опыт применения высокоглиноземистых отходов предприятий Самарской области в составах жаростойких бетонов // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 71-й Всерос. науч.-техн. конф. по итогам НИР 2013 года; Самар. гос. архит.-строит. ун-т. – Самара, 2014. – С. 554–557.
22. Получение комплексного жаростойкого вяжущего на основе алюмосиликатных и высокоглиноземистых отходов промышленности / А.И. Хлыстов, Л.Н. Безгина, А.В. Власов, А.И. Линев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 7-8. – С. 52–56.
23. Арбузова Т.Б. Строительные материалы на основе шламовых отходов. – Самара: Самарская государственная архитектурно-строительная академия, 1996. – 38 с.

24. Хлыстов А.И., Широков В.А. Влияние структурно-энергетических параметров на процессы синтезирования жидких фосфатных связок // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 71-й Всерос. науч.-техн. конф. по итогам НИР 2013 года; Самар. гос. архит.-строит. ун-т. – Самара, 2014. – С. 27–30.

25. Кайракбаев А.К., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Влияние высокоглиноземистых нанотехногенных отходов нефтехимии на термостойкость клинкерного кирпича // *Стекло и керамика*. – 2015. – № 9. – С. 32–38.

26. Жаростойкий композит на основе фосфатных связующих и высокоглиноземистых отходов / В.З. Абдрахимов, И.Ю. Рощупкина, Е.С. Абдрахимова, А.К. Кайракбаев, А.В. Колпаков // *Известия вузов. Строительство*. – 2015. – № 8. – С. 33–40.

References

1. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Oxidation processes in the firing of porous filler based on oil production wastes and intershale clay. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, vol. 54, no. 4, pp. 750–755.

2. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Innovative approaches to using kazakhstan's industrial ferrous and nonferrous tailings in the production of ceramic materials. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2020, no. 5, vol. 989, pp. 54-61.

3. Abdrakhimov V. Z. Application of waste from flotation enrichment of anthracites in the production of porous aggregate based on liquid-glass compositions. *Construction and Geotechnics*, 2020, vol. 11, iss. 1, pp. 92-101. DOI: 10.15593/2224-9826/2020.4.09

4. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Use of nonferrous metallurgy waste: clayey portion of the zircon-Ilmenite ore gravity tailings and pyrite cinders in tile-making. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2020, vol. 989, pp. 47-53.

5. Abdrakhimov V. Z. The concept of modern natural science. Samara, SEGU, 2015, 340 p

6. Kolpakov A.V., Abdrakhimova E. S. Use of carbonate sludge in the production of porous aggregate. *Ecology and industry in Russia*, 2020, vol. 24, pp. 15-19.

7. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimov D. V. School education and ecology. *Bulletin of the Prikamsky social Institute*, 2019, no. 2, pp. 60-69.

8. Subeev Z. T., Abdrakhimov D. V., Abdrakhimov V. Z. Interrelation of economic ecology, "green" economy and waste management. *All-Russian scientific journal "Territory of innovations"*. 2019, no. 5, pp. 39-44.

9. Dubovik O. L. Reform of the European legislation on waste. *Russian law: education, practice, science*, 2005, no. 5, pp. 80-84.

10. Dadykin V. S., Dadykina O. V. Method of calculating the necessary increase in reserves in the management of reproduction of the mineral resource base. *Bulletin of the Samara state University of Economics*, 2019, no. 3, pp. 54-57.

11. Chumachenko N. G., Korenkova S. F., Khlystov Prospects for the development of nanotechnologies in the production of construction materials based on sludge waste. *Industrial and civil construction*, 2010, no. 8, pp. 20-21.

12. Khlystov A. I., Sokolova S. V., Vlasov A.V. Improving the efficiency of heat-resistant composites through the use of chemical binders. *Construction materials, equipment, technologies of the XXI century*, 2012, no. 9, pp. 38-42.

13. Khlystov A. I. Improving the efficiency and quality of refractory lining materials. Samara: Samara state University of architecture and civil engineering, 2004, 142 p.

14. Khlystov A. I., Sokolova S. V., Markov D. V. Increasing the resistance and durability of aluminosilicate refractories in a carbon-containing environment. *Refractories and technical ceramics*, 2005, no. 11, pp. 47-49.
15. Litvinova G. I., Pirozhkova V. P., Petrov A. K. Petrography of nonmetallic inclusions. Moscow, Metallurgy, 1972, 184 p.
16. Abdrakhimov V. Z., Khlystov A. I., Kovkov I. V. Ecological and practical aspects of the use of pyrite stubs and high-alumina petrochemical waste in the production of fire-free refractory composites. *Refractories and technical ceramics*, 2009, no. 4-5, pp. 35-42.
17. Khlystov A. I., Abdrakhimov V. Z., abdrakhimova E. S., Kovkov I. V., Denisov D. Yu. Ecological aspects of the use of pyrite stubs in the production of fire-free refractory composites. *Bashkir chemical journal*, 2009, vol. 16, no. 2, pp. 81-83.
18. Pryadko V. M. Problems of production and application of heat-resistant concrete for ferrous metallurgy and ways to solve them. *Materials of the Republican conference "experience of application of heat-resistant concrete in industry and construction"*. Dnepropetrovsk, 1978, pp. 9.
19. Pavlov V. F. Physical and chemical bases of firing of construction ceramics products. Moscow, Stroizdat publishing house, 1977, 272 p.
20. Pashchenko A. A. Physical chemistry of silicates. Kie,: High school, 1977, 383 p.
21. Khlystov A. I. Experience in the use of high-alumina waste from enterprises of the Samara region in the composition of heat-resistant concrete. *Materials of the 71st all-Russian scientific and technical conference on the results of research in 2013. Traditions and innovations in construction and architecture*. Samara state University of architecture and civil engineering, 2014, pp. 554-557.
22. Khlystov A. I., Bezgina L. N., Vlasov A.V., Linev A. I. Obtaining a complex heat-resistant binder based on aluminosilicate and high-alumina industrial waste. *Refractories and technical ceramics*, 2012, no. 7-8, pp. 52-56.
23. Arbuzova T. B. Construction materials based on sludge waste. Samara, Samara state Academy of architecture and construction, 1996, 38 p.
24. Khlystov A. I., Shirokov V. A. Influence of structural and energy parameters on the processes of synthesis of liquid phosphate binders. *Materials of the 71st all-Russian scientific and technical conference on the results of research in 2013. Traditions and innovations in construction and architecture*. Samara state University of architecture and civil engineering, 2014, pp. 575-579.
25. Kairakbaev A. K., Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. Influence of high-alumina nanotechnogenic waste of petrochemistry on the heat resistance of clinker bricks. *Glass and ceramics*, 2015, no. 9, pp. 32-38.
26. Abdrakhimov V. Z., Roshchupkina I. Yu., Abdrakhimova E. S., Kairakbaev A.K., Kolpakov A.V. Heat-Resistant composite based on phosphate binders and high-alumina waste. *Izvestiya vuzov. Construction*, 2015, no. 8, pp. 33-40.