

Абдрахимов В.З. Использование металлургических кальций-, алюминий- и железосодержащих шлаков в производстве жаростойкого бетона на основе ортофосфорной кислоты // *Construction and Geotechnics*. – 2022. – Т. 13, № 1. – С. 82–95. DOI: 10.15593/2224-9826/2022.1.07

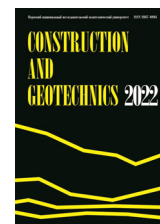
Abdrakhimov V.Z. The use of metallurgical calcium, aluminum and iron-containing slags in the production of heat-resistant concrete based on orthophosphoric acid. *Construction and Geotechnics*. 2022. Vol. 13. No. 1. Pp. 82-95. DOI: 10.15593/2224-9826/2022.1.07



CONSTRUCTION AND GEOTECHNICS

Т. 13, № 1, 2022

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



DOI: 10.15593/2224-9826/2022.1.07

УДК 691.574: 66.013

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КАЛЬЦИЙ-, АЛЮМИНИЙ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В.З. Абдрахимов

Самарский государственный экономический университет, Самара, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 20 ноября 2021
Одобрена: 21 января 2022
Принята к публикации:
03 марта 2022

Ключевые слова:

жаростойкий бетон, химическое связующее, ортофосфорная кислота, феррит-кальциевый шлак, шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома, ферропыль из самораспадающихся шлаков.

АННОТАЦИЯ

Объектами исследования являются: ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома, шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома, феррит-кальциевый шлак и жаростойкий бетон. В связи с тем что в бюджете России не предусмотрено финансирование на геологоразведочные и другие изыскательские работы для определения количества и качества сырьевых материалов по производству строительных изделий, необходимо проводить исследования по использованию техногенного сырья. Использование техногенного сырья в производстве материалов строительного направления сводит к нулю многие затраты не только на геологоразведочные разработки, но и на обустройство, включая и эксплуатацию карьеров. Металлургические производства (цветная и черная металлургия) в России выбрасывают в атмосферу третью часть от всех имеющихся выбросов промышленных предприятий, тогда как объем продукции металлургии (цветной и черной) составляет всего 17 % от общего объема отечественной промышленности.

В настоящей работе для производства жаростойкого бетона использовались отходы металлургии: в качестве кальцийсодержащего компонента – ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома, в качестве железосодержащего компонента – феррит-кальциевый шлак – отход переработки медноцинковых концентратов, который представляет собой медленно охлаждаемый до полного рассыпания материал светло-желтого цвета, напоминающий мелкий песок, а в качестве алюминийсодержащего – шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома. Проведенные исследования показали, что в феррит-кальциевом шлаке оксид двухвалентного железа (фаялит) быстро реагирует с H_2PO_4 и разогревает смесь до необходимой температуры для появления вяжущих свойств. Исследования показали, что благодаря использованию ортофосфорной кислоты в качестве связующего удается утилизировать до 85 % отходов металлургии и при этом получить жаростойкие бетоны с высокими физико-механическими показателями.

© ПНИПУ

© **Абдрахимов Владимир Закирович** – доктор технических наук, профессор, почетный работник высшего и профессионального образования, e-mail: 3375892@mail.ru.

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

THE USE OF METALLURGICAL CALCIUM, ALUMINUM AND IRON-CONTAINING SLAGS IN THE PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT CONCRETE BASED ON ORTHOPHOSPHORIC ACID

V.Z. Abdrakhimov

Samara state University of Economics, Samara, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 20 November 2021
Approved: 21 January 2022
Accepted for publication:
03 March 2022

Keywords:

heat-resistant concrete, chemical binder, orthophosphoric acid, ferrite-calcium slag, slag from smelting without carbon ferrochrome, ferropyl from self-disintegrating slags.

ABSTRACT

The objects of research are: ferropyl from self-disintegrating slags of low-carbon ferrochrome, slag from smelting without carbon ferrochrome, ferrite-calcium slag and heat-resistant concrete. Due to the fact that the Russian budget does not provide funding for geological exploration and other survey work to determine the quantity and quality of raw materials for the production of construction products, it is necessary to conduct research on the use of technogenic raw materials as raw materials. The use of technogenic raw materials in the production of construction materials practically reduces many costs not only for geological exploration, but also for the arrangement, including the operation of quarries, to zero. Metallurgical industries (non-ferrous and ferrous) in Russia emit a third of all available emissions from industrial enterprises into the atmosphere, while the volume of metallurgy products (non-ferrous and ferrous) is only 17 % of the total domestic industry.

In this work, metallurgical waste was used for the production of heat-resistant concrete: as a calcium-containing component, ferropyl from self-disintegrating slags of low-carbon ferrochrome, as an iron-containing component, ferrite-calcium slag, waste from the processing of copper-zinc concentrates, which is a light yellow material slowly cooled to complete scattering, resembling fine sand, and as an aluminum-containing slag from smelting without carbon ferrochrome. Studies have shown that ferrite-calcium slag contains ferrous iron oxide (fayalite) reacts quickly with H_2PO_4 and heats the mixture to the required temperature for the appearance of astringent properties. Studies have shown that thanks to the use of orthophosphoric acid as a binder, it is possible to dispose of up to 85 % of non-ferrous metallurgy waste and at the same time obtain heat-resistant concretes with high physical and mechanical properties.

© PNRPU

Введение

В настоящее время в бюджете России не предусмотрено финансирование на геолого-разведочные и другие изыскательские работы для определения количества и качества сырьевых материалов по производству строительных изделий. Но в XXI в. российские предприятия по выпуску различных строительных материалов начинают ощущать истощение и нехватку качественных сырьевых материалов [1–3]. В этом случае наиболее оптимальным организационным решением является использование техногенного сырья (отходов производств) в производстве строительных материалов [4–7]. Использование техногенного сырья в производстве материалов строительного направления сводит к нулю многие затраты не только на геологоразведочные разработки, но и на обустройство, включая и эксплуатацию карьеров [5–7].

Кроме того, направление по использованию крупнотоннажных металлургических шлаков цветной и черной металлургии способствует охране окружающей среды и является прекрасным инструментарием по защите атмосферы, водных бассейнов и почвы от различных вредных загрязнений [8–10]. Поэтому Европейский союз (ЕС) в лице своего парламента утвердил Директиву 2008/98 ЕС, в которой приоритетом, бесспорно, является не просто утилизация отходов, а переработка их с целью вторичного использования [10–12].

Металлургические шлаки являются крупнотоннажными отходами, так как предприятия – гиганты черной и цветной металлургии в настоящее время вынуждены использовать руду, которая имеет весьма низкое количество содержащихся элементов, особенно цветных металлов (часто менее 1 %). Следует отметить, что низкое содержание полезных элементов в руде способствует образованию огромного количества техногенного сырья, при образовании которого в атмосферу выделяются отходящие газы.

В работе [13] представлены интересные данные, которые показывают, что металлургические производства (цветная и черная металлургия) в России выбрасывают в атмосферу третью часть от всех имеющихся выбросов промышленных предприятий, тогда как объем продукции металлургии (цветной и черной) составляет всего 17 % от общего объема отечественной промышленности. Причем необходимо отметить, что черная и цветная металлургия загрязняют атмосферу по-разному: черная – оксидом углерода – 1,5 млн т в год, цветная – в основном диоксидом серы – 2,5 млн т ежегодно. Главной причиной загрязнения атмосферного воздуха и создания экологических проблем является деятельность металлургических комбинатов-гигантов.

Жаростойкий бетон. Футеровка огнеупорных печей и других тепловых агрегатов, работающих в условиях высоких температур, в настоящее время выполняется преимущественно из различных штучных тугоплавких и огнеупорных изделий, что влечет за собой затраты повышенного ручного труда, который не может гарантировать футеровку высокого качества [14; 15].

При футеровке тепловых агрегатов штучными тугоплавкими и огнеупорными изделиями наиболее слабыми местами, например в печи, являются различные швы. Практика по использованию тепловых агрегатов показала, что разрушение футеровки агрегатов начинается именно со швов.

Слабым местом такой футеровки, как правило, являются швы между огнеупорными материалами, потому что именно со швов начинается разрушение футеровки. Многолетние исследования показали, что наибольшая долговечность футерованных материалов в основном достигается за счет использования химических связующих.

Наиболее значимыми и часто применяемыми являются химические связующие – жидкостекольные композиции и фосфатные связующие. Хорошо себя показали бетоны, относящиеся к жаростойким, с применением фосфатных связующих. Применение в качестве химических связующих фосфатных материалов привлекло многих передовых исследователей и практиков. Такое положение связано с тем, что жаростойкие композиции (бетоны) имеют высокие показатели: а) огнеупорность может достигать, в зависимости от применяемых сырьевых материалов, например с высоким содержанием оксидов алюминия и хрома, до 1900–2000 °С; б) пределы прочности при изгибе и сжатии в интервале температур от 1000 до 1800 °С; в) сопротивление жаростойких бетонов истиранию; г) невысокая смачиваемость жидкими металлами [16].

Постановка задачи. С учетом истощения традиционных кондиционных сырьевых материалов современное состояние производства строительных изделий требует заменить их на отходы производства. При этом необходимо учесть опыт европейских и других передовых стран, которые показали возможность применения отходов еще и в качестве инструментария по защите от загрязнения экологических систем.

Цель: на основе ферропυлы из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома, шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома, феррит-кальциевого шлака и

ортофосфорной кислоты, используемой в качестве химического связующего, получить жаростойкий бетон с высокими физико-механическими показателями.

Экспериментальная часть

Сырьевые материалы. Для получения жаростойкого бетона использовались следующие техногенные сырьевые материалы: ортофосфорная кислота H_3PO_4 – в качестве химического связующего; в качестве кальцийсодержащего компонента – ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома; в качестве алюмосодержащего компонента – шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома; в качестве железосодержащего компонента – феррит-кальциевый шлак.

Химические составы исследуемых техногенных сырьевых материалов представлены: оксидный состав в табл. 1; поэлементный в табл. 2; в табл. 3 – фракционный состав; в табл. 4 – технические показатели; в табл. 5 – свойства кристаллических фаз (минералов), входящих в исследуемые техногенные сырьевые материалы; микроструктура исследуемого сырья на рис. 1, а минералогический состав на рис. 2.

Микроструктура техногенных сырьевых материалов выполнена с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-6390A и представлена на рис. 1.

Таблица 1

Усредненный химический оксидный состав техногенных сырьевых материалов

Table 1

Average chemical oxide composition of technogenic raw materials

Техногенное сырье	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома	31,0	7,8	1,7	43,2	7,5	7,4	1,4
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома	5,9	55,8	1,8	13,9	14,7	5,6	2,3
Феррит-кальциевый шлак	16,2	2,8	50,1	27,4	2,7	–	0,8

Таблица 2

Поэлементные химические составы техногенных сырьевых материалов

Table 2

Element-by-element chemical compositions of technogenic raw materials

Техногенное сырье	Содержание элементов, масс. %									
	Cu	O	Na	Mg	Al	Si	Cr	K	Ca	Fe
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома	–	43,1	0,8	4,5	4,6	18,4	4,2	0,2	23,8	0,4
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома	–	51,3	0,9	7,4	25,4	3,7	3,6	0,6	6,4	0,7
Феррит-кальциевый шлак	0,4	53,1	0,2	0,8	0,8	7,4	–	0,1	13,8	23,4

Таблица 3

Фракционный состав техногенных сырьевых материалов

Table 3

Fractional composition of technogenic raw materials

Техногенное сырье	Содержание фракций в %, размер частиц в мм				
	> 0,063	0,063–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,0001
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома	1,4	14,5	27,1	26,4	37,8
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома	10,84	24,41	25,49	12,88	26,38
Феррит-кальциевый шлак	2,5	17,4	20,8	26,5	32,8

Таблица 4

Технические показатели техногенных сырьевых материалов

Table 4

Technical indicators of technogenic raw materials

Техногенное сырье	Плотность, г/см ³	Огнеупорность, °С		
		начало деформации	размягчение	жидкоплавкое состояние
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома	3,2	1540	1580	1600
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома		1550	1590	1620
Феррит-кальциевый шлак	4,4	1280	1320	1350

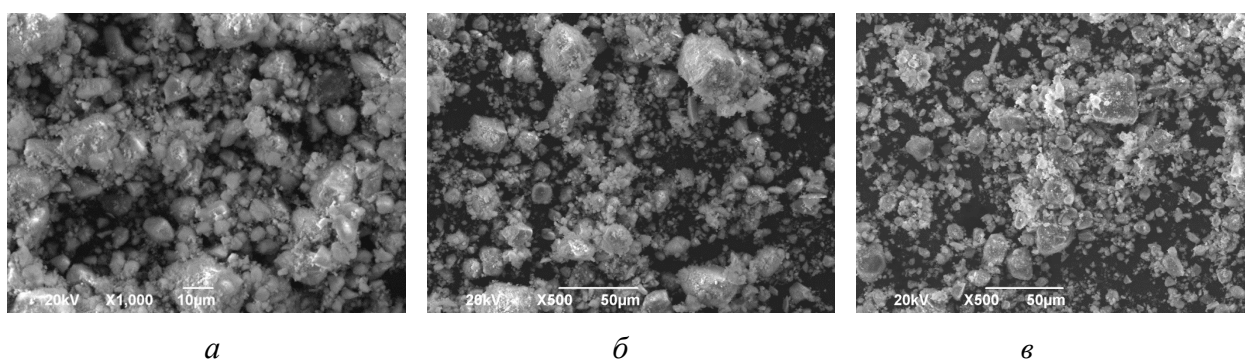


Рис. 1. Микроструктура техногенных сырьевых материалов: *a* – ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома; *б* – шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома; *в* – феррит-кальциевый шлак. Увеличение *a*) $\times 1000$; *б*) $\times 500$; *в*) $\times 500$

Fig. 1. Microstructure of technogenic raw materials of raw materials: *a* – ferropyl from self-disintegrating slags of low-carbon ferrochrome water-pack slag; *б* – slag from the smelting of carbonless; *в* – ferrite-calcium slag. Increase *a*) $\times 1000$; *б*) $\times 500$; *в*) $\times 500$

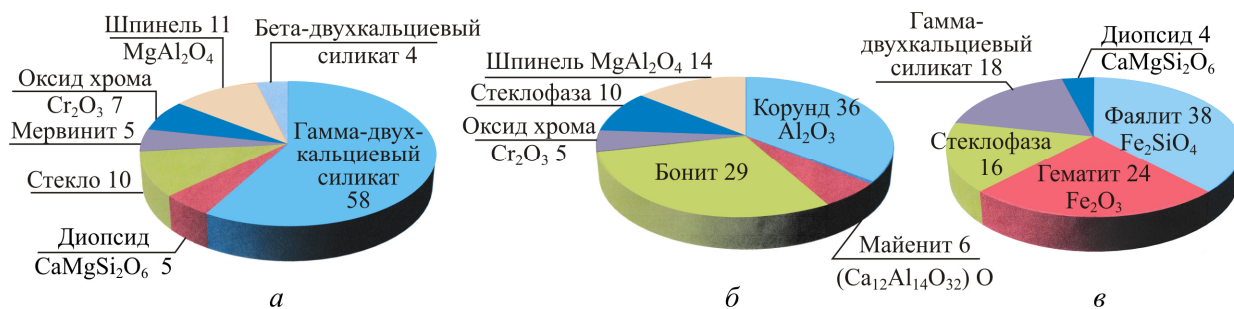


Рис. 2. Фазовый составы техногенных сырьевых материалов, %: *a* – ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома; *б* – шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома; *в* – феррит-кальциевый шлак

Fig. 2. Phase compositions of industrial waste, %: *a* – ferropyl from self-disintegrating slags of low-carbon ferrochrome; *б* – slag from the smelting of carbon-free ferrochrome; *в* – ferrite-calcium slag

Технические показатели фазового состава (минералов), показанных на рис. 2, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Технические показатели минералов, входящих в исследуемые техногенные сырьевые материалы

Table 5

Technical indicators of the minerals included in the studied technogenic raw materials

Минерал (фаза)	Показатели			
	температура плавления, °С	плотность, г/см ³	твёрдость по шкале Мооса	микротвёрдость, кг/мм ²
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома				
γ-двухкальциевый силикат γ-2CaO•SiO ₂	При 675 °С γ-2CaO•SiO ₂ переходит в -α	2,97	4,5–5	900–1100
β-двухкальциевый силикат β-2CaO•SiO ₂	Устойчива при тем- пературе более 675 °С	3,28	3,5–4,5	800–900
Мервинит 3CaO•MgO•2SiO ₂	1575	3,15	6	1250–1350
Оксид хрома Cr ₂ O ₃	2435	3,15	8,5	1900–2000
Диопсид CaMgSi ₂ O ₆	1390	3,25–3,55	5,5–6,0	1150–1200
Магнезиальная шпинель MgAl ₂ O ₄ (MgO•Al ₂ O ₃)	2135	4,05	7,5–8	1378–1505
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома				
Корунд Al ₂ O ₃	2050	3,9–4,1	9	2108
Бонит CaO•6Al ₂ O ₃	1850	3,38	6,5–7	1200–1300
Оксид хрома Cr ₂ O ₃	2435	5,21	8,5	1900–2000
Майенит 12CaO•7Al ₂ O ₃	1728	2,9	6,0–6,5	1150–1250
Магнезиальная шпинель MgAl ₂ O ₄ (MgO•Al ₂ O ₃)	2135	4,05	7,5–8	1378–1505
Феррит-кальциевый шлак				
Фаялит Fe ₂ SiO ₄ (2FeO•SiO ₂)	1225	4,39	6,5	1200–1250
Диопсид CaMgSi ₂ O ₆	1390	3,25–3,55	5,5–6,0	1150–1200
Гематит Fe ₂ O ₃	1565	5,5–6,5	5,5	1120–1150
γ-двухкальциевый силикат γ-2CaO•SiO ₂	При 675 °С γ-2CaO•SiO ₂ переходит в -α	2,97	4,5–5	900–1100

Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома. Исследуемая в настоящей работе ферропыль из самораспадающихся шлаков является техногенным сырьем электрометаллургического производства феррохрома предприятия ферросплавов филиала АО «ТНК «Казхром»» городе Актобе и находится в пылевидном состоянии.

На предприятии производство основного количества низкоуглеродистого феррохрома организовано способом, который предусматривает присутствие флюса – извести, и методом восстановления ферросиликохромом оксидов хромовой руды. Конечная температура получения сплава около 1760 °С, а на выпуске 1800 °С.

Анализ, проведенный петрографическим методом, показал наличие γ - и β -двухкальциевых силикатов ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), диопсида, оксида хрома, шпинели, мервинита и стеклофазы. Основное содержание самораспадающихся шлаков в ферропыли – это γ - и β -двухкальциевые силикаты ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) – 62 % (см. рис. 2).

По данным автора работы [17], существуют три модификации $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$: 1) α - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – устойчив при $t = 2130\text{--}1420$ °С; 2) β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – устойчив при $t = 1420\text{--}675$ °С; 3) γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – устойчив при $t \leq 675$ °С. β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ неустойчив при 675 °С и ниже, но в присутствии незначительного количества Na_2O , K_2O он устойчив даже при полном охлаждении, кроме того, переход $\beta \rightarrow \gamma$ зависит от скорости охлаждения спека [17; 18].

Две формы, α - и β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, имеют вязущие свойства, которые применяются в производстве для получения не только строительных материалов, но и огнеупоров. А модификация γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ образуется при охлаждении β -модификации и является наиболее стабильной фазой.

Модификационные превращения: расплав $\leftrightarrow \alpha$, $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ и $\alpha' \leftrightarrow \beta$ обратимы, а превращения $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ идут только в одном направлении [17; 18]. Из-за большой разницы в плотности переход β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ сопровождается увеличением объема. Именно переход $\beta \rightarrow \gamma$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ способствует увеличению объема практически на 10–12 %, что создает в зернах двухкальциевого силиката напряжение, которое рассыпает шлак.

В работе [19] автор отмечает, что около 80 % зерен при рассыпании шлака имеют размер частиц менее 30 мкм. Поэтому удельная поверхность частиц ферропыли из самораспадающихся шлаков составляет 1800–2500 см²/г. Такие частицы могут разноситься ветром на большие расстояния (более 40 км), загрязнять почву и проникать в осадочные, грунтовые и сточные воды [19; 20].

Исследования показывают, что двухкальциевый силикат создает благоприятные условия для твердения жидкого стекла, поэтому его рекомендуют применять в жидкостекольных композициях. Жидкое стекло вступает в реакцию в первую очередь с солями кальция, к которым относится и двухкальциевый силикат, именно при обменных реакциях. Такая реакция способствует образованию труднорастворимых соединений, главным образом гидросиликатов кальция

Мервинит $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, содержание которого в ферропыли из самораспадающихся шлаков – 5 % (рис. 2, а), физические свойства приведены в табл. 5, плавится при 1575 °С инконгруэнтно, т.е. с разложением.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 (сесквиоксид хрома) имеет структуру типа корунда, с растворами щелочей не реагирует, нерастворим в воде, в сильных кислотах растворяется, но при длительном нагревании. Cr_2O_3 очень прочный, твердый и тугоплавкий, температура плавления 2435 °С, кипения – около 4000 °С. Физические свойства приведены в табл. 5.

Диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – минерал магматического происхождения, по данным работы [21] является эффективной добавкой для производства стеновых материалов с высокими физико-механическими показателями. Диопсид используется в формировании высокопрочной строительной керамики в композиции с легкоплавкими глинами и суглинками. При этом добавка играет роль инертного наполнителя и армирует структуру за счет создания прочного каркаса. Имеющиеся в литературе данные по практическому применению диопсидового сырья в производстве стройматериалов свидетельствуют, что диопсидовые породы еще не нашли широкого применения, хотя на территории страны имеются крупные его месторождения. При температурах обжига от 900 до 1050 °С прочность диопсидо-держающих масс по сравнению с массой без диопсида не увеличивается [21]. Упрочнение наблюдается в массе, содержащей 3 % диопсида, обожженной при температуре 1100 °С. У образцов данного состава прочность на сжатие на 25 % больше по сравнению с образцами на основе массы без диопсида.

Магнезиальная шпинель MgAl_2O_4 и $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ имеет октаэдрический облик кристаллов и обладает высокой твердостью, от корунда отличается изотропностью, физические свойства представлены в табл. 5. Шпинель известна давно как высокоогнеупорный химически стойкий сырьевой материал. Но отсутствие ее как природного сырья до сих пор не способствовало использованию этого материала в промышленном масштабе. В настоящее время магнезиальную шпинель получают путем добавки глинозема в составы магнезиальных огнеупоров.

Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома – это техногенный материал плотной порфирированной структуры с включениями шпинели. Минералогический состав шлака, определенный петрографическим методом, показал наличие в нем корунда, майенита, бонита, оксида хрома, стеклофазы и шпинели (рис. 2, б). В исследуемом шлаке основными минералами являются алюмосодержащие минералы – корунд, майенит и бонит, содержание которых составляет 71 %. Таким образом, основной фазовый состав алюмосодержащего шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома может быть описан трехкомпонентной системой $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Основные технические показатели фазового состава (минералов) приведены в табл. 5.

Необходимо отметить, что основным минералом, который повышает физико-механические показатели строительных материалов, является корунд, который присутствует в составе неметаллических материалов в большинстве случаев как α -модификация, являющаяся прямым аналогом природного минерала корунда [22; 23]. Технические показатели корунда представлены в табл. 5.

Майенит $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, химическую формулу которого можно написать еще и как $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$, где жесткий каркас решетки представлен в скобках, а кислород, выставленный за скобки, показывает, что он подвижный. Майенит, как правило, синтезируется в интервале температур 950–1000 °С при наличии повышенного количества $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что объясняется диффузией ионов Ca^{2+} через слой $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [23]. Минерал майенит имеет уникальные редкие свойства, которые определяют его перспективность, например в производстве анодного материала. Технические показатели майенита представлены в табл. 5.

Содержание бонита $(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3)$ в отличие от майенита (6 %) в исследуемом шлаке 29 % (рис. 2, б). Бонит может использоваться в качестве заполнителя в огнеупорных изделиях, причем его содержание может колебаться от 40 до 90 %. Заполнитель из бонита придает огнеупору такую плотность, которая достигает 90 % от теоретической $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, а открытая пористость при этом снижается до 5–15 %.

Необходимо отметить, что в шлаке от выплавки безуглеродистого феррохрома образуется до 10 % стеклофазы (рис. 2, б), за счет повышенного содержания в нем щелочей ($R_2O = 2,3 \%$), которые способствуют снижению температуры плавления.

Шпинель и оксид хрома описывались выше при исследовании ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома.

Феррит-кальциевый шлак. Этот техногенный сырьевой материал является отходом от производства медноцинковых концентратов, который при медленном охлаждении рассыпается до размера мелкого песка.

Ферриты кальция $CaO \cdot Fe_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$ могут соединяться даже при реакциях в твердом состоянии, но характеризуются малой устойчивостью в присутствии, например, металлического железа в расплавах. Технические показатели феррит-кальциевого шлака приведены в табл. 4. Феррит-кальциевый шлак состоит из фаялита, гематита, стеклофазы, $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ и диопсида.

При исследовании ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома были хорошо описаны $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ и диопсид.

В феррит-кальциевом шлаке в основном присутствуют железосодержащие минералы фаялит и гематит, которые в сумме составляют 62 % (38 + 24, рис. 2, в).

Фаялит Fe_2SiO_4 ($2FeO \cdot SiO_2$) – это минерал, богатый железом, представляет собой островной силикат Fe^{2+} , крайний член группы оливина. Температура плавления фаялита 1225 °С, а это значительно ниже температур плавления чугуна и стали, поэтому при процессе плавления черных металлов нет надобности наводить шлаки, т. е. создавать жидкий шлаковый слой на поверхности расплавленного металла с использованием шлакообразных добавок.

Гематит Fe_2O_3 – это низкотемпературный оксид железа, потому что образуется при температурах ниже 500 °С. Гематит при обжиге керамических материалов в интервале температур 1000–1100 °С (в зависимости от содержания щелочей) образует железистое стекло, которое снижает температуру кристаллизации муллита [24]. Основные технические показатели гематита приведены в табл. 4.

Технологический процесс. Технологический процесс по производству жаростойких композитов (бетонов) включает в себя следующие операции: а) измельчение техногенных сырьевых материалов (шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома, ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома, феррит-кальциевый шлак) до прохождения сквозь сито размером 1 мм; б) приготовление массы для формования; в) формовка композитов; г) термообработка (обжиг).

Для жаростойких композитов (бетонов) на ортофосфорной кислоте с сырьевыми компонентами, представленных составами в табл. 6, – нагревание с подъемом температуры до 200 °С со скоростью 60 °С/ч и до 1200 °С – 150 °С/ч, выдерживание в течение 2 ч, охлаждение вместе с печью. Физико-механические свойства жаростойких бетонов приведены в табл. 7.

Как видно из табл. 70 благодаря использованию ортофосфорной кислоты в качестве связующего удастся утилизировать до 85 % техногенного сырья и получить жаростойкие композиты (бетоны) с высокими физико-механическими показателями.

Обсуждение результата

Как известно, фаялит, содержащийся в феррит-кальциевом шлаке, находится в двухвалентном состоянии – Fe_2SiO_4 , или $2FeO \cdot SiO_2$. В работах [14; 15] было показано, что двухвалентное железо, как и $Fe(OH)_3$, быстро реагирует с H_3PO_4 и может разогреть ком-

позиционную смесь до температуры, необходимой для появления у композиции вяжущих свойств. Композиционное связующее на основе фосфатов и феррит-кальциевого шлака, содержащего 50,1 % Fe₂O₃ (см. табл. 1), даже при концентрации 70%-ной ортофосфорной кислоты уже через 40–50 мин проявляет признаки схватывания, а через 2–2,5 ч композиция затвердевает [14; 15]. При дальнейшем увеличении содержания феррит-кальциевого шлака до 27 % увеличивается и содержание ортофосфатов железа в жаростойких композициях, в результате прочность стабилизируется на уровне 70,8 МПа (см. табл. 7).

Таблица 6

Составы для получения жаростойких композитов (бетонов)

Table 6

Compositions for the production of heat-resistant composites (concretes)

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %		
	1	2	3
Шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома	25	27	30
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома	40	35	28
Феррит-кальциевый шлак	25	26	27
Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄	10	12	15

Таблица 7

Физико-механические показатели жаростойких композитов (бетонов), после твердения и нагревания до температуры 1200 °С

Table 7

Physical and mechanical parameters of heat-resistant composites (concretes), after hardening and heating to a temperature of 1200 °С

Показатели	Составы		
	1	2	3
Механическая прочность на сжатие, МПа	69,5	70,4	70,8
Механическая прочность при изгибе, МПа	34,4	35,0	37,5
Морозостойкость, циклы	55	59	66
Термостойкость, циклы (350 °С – вода 20 °С)	7	7	6
Кислотостойкость, %	96,1	96,4	96,8

Такое твердение является результатом химического взаимодействия ортофосфорной кислоты с наполнителями, особенно с тонкомолотой ее частью ферропыли, в которой содержатся частицы размером менее 30 мкм, и последующих реакций поликонденсации и полимеризации, которые по мере сушки и нагревания бетона усиливаются [14–16; 25].

Огнеупорность железофосфатного связующего равна 1300 °С, а рабочая температура футеровки из такого жаростойкого композита (бетона), где применяются шлак от выплавки безуглеродистого феррохрома (огнеупорность 1620 °С, см. табл. 5) и ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома (огнеупорность 1600 °С, см. табл. 5) в качестве заполнителей, огнеупорность можно поднять до 1550 °С [14–16; 25].

Наши исследования также показали, что при увеличении содержания алюмосодержащего шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома физико-механические показатели повышаются, например прочность при сжатии до 70,8 МПа (см. табл. 7).

Выводы

Благодаря использованию ортофосфорной кислоты в качестве связующего удается утилизировать до 85 % техногенного сырья и получить жаростойкие композиты (бетоны) с высокими физико-механическими показателями.

Композиционное связующее на основе фосфатов и феррит-кальциевого шлака, содержащего 50,1 % Fe_2O_3 , даже при концентрации 70%-ной ортофосфорной кислоты, уже через 40–50 мин проявляет признаки схватывания, а через 2–2,5 ч композиция затвердевает.

При увеличении содержания алюмосодержащего шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома физико-механические показатели повышаются, например прочность при сжатии до 70,8 МПа.

Использование отходов производства при изготовлении строительных материалов способствует утилизации промышленных отходов, охране окружающей среды, расширению сырьевой базы для получения жаростойких бетонов на основе фосфатных связующих.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Все авторы сделали равный вклад в подготовку публикации.

Библиографический список

1. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The influence of ferrous metallurgy waste in the Aktobe region on the frost resistance of ceramic bricks based on low-melting clay // Conference Paper Key Engineering Materials. – 2021, 887 KEM. – P. 453–459.
2. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The use of waste from the processing of copper-zinc concentrates of the east kazakhstan region in the production of non-fired refractory composites // Conference Paper Key Engineering Materials. – 2021, 887 KEM. – P. 511–515.
3. Kairakbaev A.K., Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Processes in Ceramic Material, Based on Raw Materials with Heightened Fe_2O_3 Content, at Temperatures 950–1050°C // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). – 2021. – № 78 (5–6). – P. 207–212.
4. Anpilov S.M., Abdrakhimov V.Z. Use of light fraction as hand inter-shale clay in the production of earthquake resistant bricks // Ugo. – 2021. – № 4. – P. 57–62.
5. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov B.Z. The use of ash and slag material from the Aktobe thermal power plant in the production of porous aggregates based on Liquid glass compositions contributes to the development a green economy // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – October 2020.
6. Abdrakhimov B.Z., Abdrakhimova E.S. Oxidation processes in the firing of porous filter based on oil production wastes and intershale clay // Theoretical Foundations Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 54, № 4. – P. 750–755.
7. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov B.Z. Innovation approaches to using Kazakhstan's industrial ferrous and nonferrous tailings in the production of ceramic materials // Materials Science Forum, Switzerland. Materials Science and Metallurgical Technology II. – 2020. – P. 54–61.
8. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Фазовый состав керамогранита на основе малокондиционной каолиновой глины и отходов цветной металлургии // Химическая технология. – 2021. – Т. 22, № 6. – С. 274–282. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-6-274-282

9. Абдрахимова Е.С. Рециклинг шлака от выплавки ферротитана в производство сейсмостойкого кирпича на основе бейделлитовой глины // *Экология и промышленность России*. – 2021. – Т. 25, № 7. – С. 32–36.
10. Абдрахимова Е.С. Использование отходов углеобогащения и межсланцевой глины в производстве кирпича // *Уголь*. – 2021. – № 7. – С. 52–55.
11. Абдрахимов В.З. Технические свойства и структура пористости клинкерных материалов на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана // *Химическая технология*. – 2019. – № 11. – С. 499–506.
12. Кайракбаев А.К., Абдрахимов В.З. Исследование технологических и реологических свойств отходов черной и цветной металлургии Западного и Восточного Казахстана. – Актобе: Учреждение Актюбинского университета им. акад. С. Баишева, 2019. – 227 с.
13. Основные показатели охраны окружающей среды. – М.: Статистический бюллетень / Федеральная служба государственной статистики (РОССТАТ), 2021. – 182 с.
14. 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.
15. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Жаростойкий бетон на основе ортофосфорной кислоты, отходов цветной металлургии и химической промышленности // *Construction and Geotechnics*. – 2021. – Т. 12, № 1. – С. 72–85. DOI: 10.15593/2224-9826/2021.1.06
16. 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.
17. Тейлор Х. Химия цемента / пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
18. Options to prevent dicalcium silicate driven disintegration of stainless steel slags / Y. Pontikes, P.T. Jones, D. Geysen, B. Blanpain // *Arch. Met. Mat.* – 2010. – Vol. 55, iss. 4. – P. 1169–1172.
19. Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава и придания им свойств минеральных вяжущих веществ / О.Ю. Шушунов, И.В. Некрасов, М.А. Михеенков, Д.К. Егизян, Д.А. Лобанов // *Новые огнеупоры*. – 2017. – № 6. – С. 45–52.
20. Александров А.В., Немчинова Н.В. Роль полиморфных модификаций двухкальциевого силиката нефелиновых спеков при производстве глинозема // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2016. – Т. 20, № 11. – С. 170–183.
21. Сафронова Т.В., Зыкова Ю.А. Диопсид – эффективная добавка при производстве кирпича // *Вестник ИрГТУ*. – 2009. – № 3. – С. 174–180.
22. Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям / П.М. Плетнев, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин, Д.С. Тюлькин // *Новые огнеупоры*. – 2017. – № 11. – С. 36–43.
23. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Основы технической керамики. – Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский государственный университет, 2001. – 161 с.
24. Феррохромовые алюминотермические шлаки – техногенное сырье многофункционального применения. Ч. 1. Вещественный состав и свойства феррохромовых шлаков / В.М. Рывтин, В.А. Перепелицин, В.А. Пономаренко, С.И. Гильварг // *Новые огнеупоры*. – 2017. – № 10. – С. 8–14.
25. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Использование отходов цветной металлургии и ортофосфорной кислоты в производстве жаростойкого бетона // *Промышленное и гражданское строительство*. – 2021. – № 2. – С. 42–48.

References

1. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The influence of ferrous metallurgy waste in the Aktobe region on the frost resistance of ceramic bricks based on low-melting clay. *Conference Paper Key Engineering Materials*, 2021, 887 KEM, pp. 453-459.
2. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The use of waste from the processing of copper-zinc concentrates of the east kazakhstan region in the production of non-fired refractory composites. *Conference Paper Key Engineering Materials*, 2021, 887 KEM, pp. 511-515.
3. Kairakbaev A.K., Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Processes in Ceramic Material, Based on Raw Materials with Heightened Fe_2O_3 Content, at Temperatures 950–1050 °C. *Glass and Ceramics*, 2021, no. 78 (5-6), pp 207-212.
4. Anpilov S.M., Abdrakhimov V.Z. Use of light fraction as hard inter-shale clay in the production of earthquake-resistant bricks. *Ugo*, 2021, no. 4.), pp. 57-62.
5. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov B.Z. The use of ash and slag material from the Aktobe thermal power plant in the production of porous aggregates based on Liquid glass compositions contributes to the development a green economy. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, October 2020.
6. Abdrakhimov B.Z., Abdrakhimova E.S. Oxidation processes in the firing of porous filltr based on oil production wastes and intershale clay. *Theoretical Foundations Chemical Engineering*, 2020, vol. 54, no. 4, pp. 750-755.
7. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov B.Z. Innovation Approaches to Using Kazakhstan's Industrial Ferrous and Nonferrous Tailings in the Production of Ceramic Materials. *Materials Science Forum, Switzerland. Materials Science and Metallurgical Technology II*, 2020, pp 54-61.
8. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. The phase composition of porcelain stoneware based on low-grade kaolin clay and non-ferrous metallurgy waste. *Chemical technology*, 2021, vol. 22, no. 6, pp. 274-282. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-6-274-282
9. Abdrakhimova E.S. Recycling of slag from ferrotitane smelting into the production of earthquake-resistant bricks based on beidellite clay. *Ecology and industry of Russia*, 2021, vol. 25, no. 7, pp. 32-36.
10. Abdrakhimova E.S., The use of coal enrichment waste and inter-shale clay in the production of bricks. *Ugol*, 2021, no. 7, pp. 52-55.
11. Abdrakhimov V.Z. Technical properties and porosity structure of clinker materials based on non-ferrous metallurgy waste of East Kazakhstan. *Chemical technology*, 2019, no. 11, pp. 499-506.
12. Kairakbaev A.K., Abdrakhimov V.Z. Investigation of technological and rheological properties of ferrous and non-ferrous metallurgy wastes of Western and Eastern Kazakhstan. Aktobe, Establishment of Aktobe University named after academician S. Baishev, 2019, 227 p.
13. Basic indicators of environmental protection. Moscow, Statistical Bulletin. Federal State Statistics Service (ROSSTAT), 2021, 182 p.
14. 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.
15. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Heat-resistant concrete based on orthophosphoric acid, waste of non-ferrous metallurgy and chemical industry. *Construction and Geotechnics*, 2021, vol. 12, iss. 1, pp. 72-85. DOI: 10.15593/2224-9826/2021.1.06

16. Khlystov A.I., Sokolova S.V., Markov D.V. Increasing the resistance and durability of aluminosilicate refractories in a carbon-containing medium. *Refractories and technical ceramics*, 2005, no. 11, pp. 47-49.
17. Taylor H. Chemistry of cement. Moscow, Mir, 1996, 560 p.
18. Pontikes Y., Jones P.T., Geysen D., Blanpain B. Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags. *Arch. Met. Mat.*, 2010, vol. 55, iss. 4, pp. 1169-1172.
19. Shushunov O.Yu., Nekrasov I.V., Mikheenkov M.A., Egiazyan D.K., Lobanov D.A. Stabilization of refining slags by adjusting their phase composition and giving them the properties of mineral binders. *New refractories*, 2017, no. 6, pp. 45-52.
20. Alexandrov A.V., Nemchinova N.V. The role of polymorphic modifications of bicalcium silicate of nepheline sinters in the production of alumina. *Bulletin of Irkutsk State Technical University*, 2016, vol. 20, no. 11, pp. 170-183.
21. Safronova T.V., Zykova Yu.A. Diopside is an effective additive in the production of bricks. *Bulletin of IrSTU*, 2009, no. 3, pp. 174-180.
22. Pletnev P.M., Pogrebenkov V.M., Vereshchagin V.I., Tyulkin D.S. Mullite-corundum materials based on mullite ligament, resistant to high-temperature deformations. *New refractories*, 2017, no. 11, pp. 36-43.
23. Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Fundamentals of technical ceramics. Ust-Kamenogorsk, East Kazakhstan State University, 2001, 161 p.
24. Rytvin V.M., Perepelitsin V.A., Ponomarenko V.A., Gilvarg S.I. Ferrochrome aluminothermal slags – technogenic raw materials of multifunctional application. Part 1. Material composition and properties of ferrochrome slags. *New refractories*, 2017, no. 10, pp. 8-14.
25. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. The use of non-ferrous metallurgy waste and orthophosphoric acid in the production of heat-resistant concrete. *Industrial and civil construction*, 2021, no. 2, pp. 42-48.