
НЕФТЬ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 666.691:669.86.002.3

*А. К. *КАЙРАКБАЕВ¹, В. З. АБДРАХИМОВ²*

¹ТОО «Технопарк Zerek учреждения Актюбинский университет им. С. Баишева»,

²Самарский государственный экономический университет, Российская Федерация

КИСЛОТОУПОРНЫЕ ПЛИТКИ ИЗ ОТХОДОВ ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ КАЗАХСТАНА

Рассматривается способ получения кислотоупорных плиток из ферропыли шлаков производства низкоуглеродистого феррохрома и глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд. Следует отметить, что при изготовлении опытных образцов кислотоупорных плиток не применялись традиционные природные материалы. Керамическую массу для кислотоупорных плиток готовили пластическим способом. Определены физико-механические параметры экспериментальных образцов. Обнаружено, что показатели полученных в работе кислотоупорных плиток превосходят требования ГОСТ 961-89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные».

Ключевые слова: *кислотоупорный материал, ферропыль из самораспадающихся шлаков, глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд, отходы черной и цветной металлургии.*

Бұл мақалада төмен көміртекті феррохром өндірісінің қождарының феррошаңдарын және циркон-ильменит кендерінің гравитациясы «құйрықтарының» сазды бөлігін пайдаланып қышқылға төзімді плиткаларды жасау тәсілі көрсетілген. Қышқылға төзімді плиткалардың тәжірибелік үлгілерін дайындау кезінде дәстүрлі табиғи материалдар қолданылмағанын атап өткен жөн. Қышқылға төзімді плиткалардың керамикалық массалары пластикалық тәсілмен дайындалды. Эксперименттік үлгілердің физика-механикалық параметрлері анықталды. Тәжірибе барысында жасалған қышқылға төзімді плиталардың көрсеткіштері ГОСТ 961-89 «Қышқылға төзімді және термоқышқылға төзімді плиталар» талаптарынан асып түсетіні көрсетілді.

Түйін сөздер: *қышқылға төзімді материал, феррохром өндірісінің қождарының феррошаңдары, өздігінен ыдырайтын шлактардың феррошаңы, циркон-ильменит кендерінің гравитация «құйрықтарының» сазды бөлігі, қара және түсті металлургия қалдықтары.*

The paper shows the method of producing acid-resistant tiles from ferrodust of the production of low-carbon ferrochromium and clay part of «tails» of gravity zircon-ilmenite ores. It should be noted that in the manufacture of prototypes of acid-resistant tiles were not used traditional natural materials. The ceramic mass for acid-resistant tiles was prepared in a plastic way. Physical and mechanical parameters of experimental samples are determined. It was found that the indicators obtained in the work of acid-resistant tiles exceed the requirements of GOST 961-89 «Acid-resistant and thermo-acid-resistant tiles».

Key words: acid-resistant material, ferrodust from self-decaying slags, clay part of "tails" of gravity of zircon-ilmenite ores, waste of ferrous and nonferrous metallurgy.

Введение. Рассматриваемая в настоящей работе ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома относится к отходам черной металлургии. Важно отметить, что на сегодняшний день по запасам хромосодержащих руд Казахстан занимает второе место в мире (23 %) [1,2]. Предприятия черной металлургии выбрасывают в воздух диоксид серы, оксид углерода, оксиды железа, марганец, кальций, алюминий, кремний, титан, ванадий, фосфор, натрий, калий и другие активные химические элементы, которые в дальнейшем оседают на почву и в воду [1-3]. Например, сточные воды от самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома характеризуются наличием взвешенных веществ, обладают щелочной реакцией, содержат фенолы, цианиды, роданиды, марганец, железо, хром, мышьяк, ванадий и др., которые загрязняют водный бассейн. Кроме того, сточные воды (30-40%) загрязнены различными примесями и вредными соединениями. Загрязнение воды отходами черной металлургии приносит существенный вред. При попадании загрязнителя в живой организм срабатывает защитная реакция. Некоторые токсины обезвреживаются иммунитетом, но во многих случаях он не справляется, что влечет за собой дорогостоящее лечение и принятие кардинальных мер. Концентрации вредных веществ в атмосфере и водной среде крупных металлургических центров, например, таких как Транснациональная компания «Казхром» (*ТНК Казхром*), значительно превышают нормы. Отходы черной металлургии изобилуют токсичными веществами, и эти вещества способны мигрировать на огромные дистанции. Поэтому окружающая среда в радиусе от 200 до 500 км от места захоронения металлургических отходов является загрязненной [3-6].

Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд относится к отходам цветной металлургии. Производство цветных металлов из-за низкого содержания полезных компонентов в рудах сопровождается образованием большого количества отходов, которые скапливаясь в отвалах, «хвостохранилищах» и складах, занимают значительные площади и загрязняют окружающую среду [6, 7]. В цветной металлургии Казахстана общее количество отходов достигает более 5 млрд. т, из них: породы попутной добычи и вскрыши — 72 %, хвосты обогащения — 26 и металлургического передела — 1,6 % [8-11]. Площадь земель, занимаемая отходами, равна более 13 тыс. га. Наибольший урон окружающей среде наносится при сбросе в открытые водоемы промышленных сточных вод металлургических заводов и рудообогатительных фабрик. Сточные воды предприятий цветной металлургии имеют сложный химический состав и высокую степень загрязнения высокотоксичными веществами, что определяется как разнообразием перерабатываемого сырья, так и многостадийностью производственных процессов и широким ассортиментом применяемых реактивов и материалов.

Экспериментальная часть. Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) Караоткельского месторождения Восточно-Казахстанской области. По оценке геологов запасы ГЦИ составляют 230-240 млн. т, что значительно превышает запасы эксплуатируемых в настоящее время глин Веселовского (Украина),

Нижне-Увельского (Россия), Акмолинского (Казахстан) месторождений, взятых вместе. Караоткельское месторождение находится на расстоянии 250 км от г. Усть-Каменогорска [12, 14]. ГЦИ, по существу, представляет собой тугоплавкую глину, но имеет сложный минеральный состав, включающий, в отличие от традиционных тугоплавких глин, более 10 минералов, и имеет повышенное содержание оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$), число пластичности 22-25. Химический состав ГЦИ представлен в табл. 2.

Таблица 2 – Химический состав и огнеупорность компонентов

Компонент	Содержание оксидов, %							Огнеупорность, °С
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	П.п.п	
Глинистая часть «хвостов» гравитации цирконийменитовых руд (ГЦИ)	58,74	22,39	1,76	1,22	6,21	1,82	7,34	1500-1550
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома	30,2	7,8	41,4	6,3	12,8	—	1.5	1400-1450
<i>Примечание:</i> п.п.п. – потери при прокаливании; R ₂ O = K ₂ O + Na ₂ O								

Минералогический состав ГЦИ представлен следующими минералами, мас. %: каолинит 43-48, гидрослюда + монтмориллонит 8-12, кварц 13-16, полевой шпат 18-20, кальцит 2, циркон 2, ильменит 3, оксиды железа 3, содержание органических примесей 0,8-0,98.

Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома. В качестве отощителя для сокращения времени сушки, уменьшения усадки, снижения температурного коэффициента линейного расширения и растрескивания изделий при получении кислотоупорных материалов заданными свойствами использовался отход черной металлургии — ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома.

Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома является отходом Актюбинского завода ферросплавов филиала АО «ТНК «Казхром» и представляет собой пылевидный материал с размером частиц не более 0,5 мм. Самораспад зерен шлака с образованием мелкодисперсного порошка происходит вследствие развития в массе зерен напряжения, превышающего их предел прочности. Напряжения в массе зерен возникают в результате полиморфизма $2CaO \cdot SiO_2$, изменения объема расплава при охлаждении. Переход $\beta \rightarrow \gamma$ $2CaO \cdot SiO_2$ сопровождается увеличением объема на 12%. Удельная поверхность самораспадающихся ферросплавных шлаков составляет 2200-2800 см²/г. Химический состав ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома представлен в табл. 2. Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома имеет низкий температурный коэффициент линейного расширения – $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что позволяет повысить термостойкость кислотоупорных материалов.

Способ получения кислотоупорных материалов. В работах [15, 16] было показано, что по формовочным и сушильным свойствам оптимальными составами для производства кислотоупоров являются составы, представленные в табл.3.

Таблица 3 – Составы керамических масс

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %		
	1	2	3
Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд	100	60	60
Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома	–	30	40

Увеличение в составах керамических масс отощителя (ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома) на более, чем 40% снижает пластичность керамических масс, что затрудняет пластическое формование. Керамическую массу из вышеуказанных составов готовили пластическим способом при влажности 22-24 % (24% для состава №1). Формовали квадратные плитки типа ПК-1 (размером 100×100×20•10 мм), которые высушивали до остаточной влажности 5-7% и обжигали в интервале температур 1250-1300°С. В табл. 4 представлены физико-механические показатели кислотоупорных плиток, обожженных при температуре 1300°С.

Таблица 4 – Физико-механические показатели кислотоупорных плиток

Показатели	Составы			ГОСТ 961-89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные» Марка КШ (кислотоупорные шамотные)
	1	2	3	
Водопоглощение, %	3,0	2,8	2,6	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,1	98,8	99,2	Не менее 98,0
Предел прочности при сжатии, МПа	88	92	98	Не менее 50
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	34	36	38	Не менее 25
Морозостойкость, циклы	103	108	112	Не менее 20
Термическая стойкость, теплосмены	6	12	15	Не менее 5

Выводы. Как видно из табл. 4, кислотоупорные материалы всех составов соответствуют требованиям ГОСТа, но лучшие показатели имеют кислотоупорные плитки, содержащие ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома.

Совершенно очевидно, что нужно снижать антропогенную нагрузку посредством использования отходов черной и цветной металлургии в производстве строительных

материалов, например, в кислотоупорах. Рассмотренные многотоннажные отходы черной металлургии — ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома и цветной металлургии — глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд вполне пригодны для производства кислотоупорных плиток с высокими физико-механическими показателями. Кроме того, применение данных отходов позволило бы решить следующие задачи:

- снижение стоимости кислотоупорных плиток;
- снижение экологической напряженности в Казахстане;
- рациональное использование имеющихся природных сырьевых ресурсов.

* * *

Работа выполнена в рамках реализации научно-технического проекта, одобренного к грантовому финансированию на 2018-2020 годы Национальным научным советом Республики Казахстан по направлению науки «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции». Договор на грантовое финансирование №177 от 15 марта 2018 года, ИРН 05131501.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кокетаев А., Мейрманова А., Жактаева Р., Артыкбаев К., Тамабаева С. Стратегические ориентиры развития горно-металлургического комплекса // Промышленность Казахстана. – 2009. – № 4(55). – № 5(56). – С. 31-34.

2 Битимбаев М.Ж., Маулямбаев Т.И. Становление главной сырьевой базы черной металлургии Казахстана // Горный журнал Казахстана. – 2007. – № 6. – С.2-6.

3 Пугин К.Г., Вайсман Я.И., Юшков Б.С., Максимович Н.Г. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии. Пермь: Перм. гос. техн. ун-т., 2008. – 316 с.

4 Imangazin M. K., et al., Innovative Directions for Utilization of Ferrous Metallurgy Waste in Ceramic Brick Production // Metallurgist. – 2017. – V. 61. – No.1-2. – P.111-115.

5 Копысов В.К. Челябинцы собрали данные о вреде ферросплавного производства ЧЭМК // Первый областной. – 20.08.2013

6 Абдрахимов Д.В., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Влияние некоторых отходов производств цветной металлургии на физические и механические свойства кирпича // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2004. – №2. – С. 4-9.

7 Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование отходов обогащения цветной металлургии в производстве кислотоупорных изделиях // Известия вузов. Цветная металлургия. 2004, – №4, – С. 13-19.

8 Kairakbaev. A.K., Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S., Kolpakov A.V. Study of the Effect of Al_2O_3 on Acid and Thermal Shock Resistance of Acid-Resistant Refractories Using a Regression Analysis Method // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – V. 56. – No. 3. – P. 276-280.

9 Уманец В.Н., Бугаева Г.Г., Завалишин В.С. и др. Перспективы освоения техногенных месторождений Казахстана // Научно-техническое обеспечение горного производства: Сб. науч. тр. ИГД им. Д.А. Кунаева. — Алматы: ИГД им. Д.А.Кунаева, – 2002. –Т. 63. – С. 153-160.

10 Каренов Р.С. Эколого-экономическая и социальная эффективность геотехнологических методов добычи полезных ископаемых. — Караганда: Изд-во КарГУ, – 2011. – 366 с.

11 Каганович С.Я. Воспроизводство минерально-сырьевой базы. — М.: Недра, —1991. — С. 103.

12 Абдрахимов В.З., Кайракбаев А.К., Абдрахимова Е.С. Использование отходов нефтехимии, цветной и черной металлургии в производстве жаростойких бетонов // Экологические системы и приборы. —2017. — №6. — С. 41-51.

13 Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов Д.В., Абдрахимов А.В. Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд – сырье для производства керамических материалов//Огнеупоры и техническая керамика. —2005. — №5. — С. 38-42.

14 Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Экологические и практические аспекты использования глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд, пиритных огарков и волластонита в производстве черепицы // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — 2008. —Том 10. — №3. — С. 923-928.

15 Абдрахимова, Е.С. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов. — СПб.: Недра. —2003. — 288с.

16 Абдрахимова, Е.С. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров на основе техногенного сырья и пирофиллита /Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов. — Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2012. — 146с.