

**Жарменов А.А.¹, Сатбаев Б.Н.², Аймбетова Э.О.³,
Филипова М.⁴, Минжанова Г.М.⁵**

¹д.т.н., академик НАН РК

²д.т.н., профессор

³PhD докторант, e-mail: de7482@mail.ru

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК, Казахстан, г. Алматы

⁴PhD, Русенский университет им. А. Кънчев, Болгария, г. Русе

⁵к.х.н., Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье представлены результаты исследования по получению химически стойких и высокотемпературных композиционных материалов на основе отходов металлургических производств. Защита оборудования и технических сооружений от разрушающего воздействия агрессивной химической среды является актуальной для современной химической, металлургической, нефтехимической, электрохимической и других отраслей промышленности. Большое разнообразие материалов с различными физическими и химическими свойствами, а также возможность широкого их применения в вышеуказанных отраслях вызывает необходимость как выбора наиболее подходящего материала, так и способа обеспечения защиты оборудования. Это в свою очередь диктует развитие производства новых композиционных материалов и изделий на их основе с комплексом заданных свойств. Разработанные новые химически стойкие и высокотемпературные материалы обладают рядом технологических преимуществ: высокой прочностью, химической стойкостью, термо- и износостойкостью, низким коэффициентом трения, широкой и доступной сырьевой базой, простотой и гибкостью технологии производства. Кроме того, применение отходов в производстве композиционных материалов позволит улучшить экологическую обстановку и состояние окружающей среды в регионах, загрязненных ими. Разработаны оптимальные составы композиционных материалов и технологическая схема их приготовления.

Ключевые слова: керамические материалы, композиционные материалы, металлургическое производство, отходы, фракции, электрокорунд.

Zharmenov A.A.¹, Satbaev B.N.², Aimbetova E.O.³,
Filipova M.⁴, Minzhanova G.M.⁵

¹Doctor of Technical Sciences, Academician НАН РК

²Doctor of Technical Sciences, Professor

³PhD doctoral student, e-mail: de7482@mail.ru

RSE «National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan»,
Kazakhstan, Almaty

⁴Angel Kanchev University of Ruse, Ruse, Bulgaria

⁵Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Rational use of metallurgical wastes with the production of chemical-resistant composite materials

In the article we showed results of research devoted to chemically stable and high-temperature compositional materials preparation with the use of metallurgical wastes. The protection of equipment and technical structures from the destructive effects of an aggressive chemical environment is relevant

for the modern chemical, metallurgical, petrochemical, electrochemical and other industries. A wide variety of materials with different physical and chemical properties, as well as the possibility of their wide application in the above-mentioned industries, necessitates both the choice of the most suitable material and the way to ensure equipment protection. This, in turn, dictates the development of the production of new composite materials and products based on them with a set of specified properties. New chemically resistant and high-temperature materials have a number of technological advantages: high strength, chemical resistance, thermal and wear resistance, low friction coefficient, wide and accessible raw materials base, simplicity and flexibility of production technology. In addition, the use of waste in the production of composite materials will improve the environmental situation and the state of the environment in the regions contaminated by them. Developed optimum composition of composite materials and process flow diagram of production.

Key words: cinders, ceramic materials, compositional materials, electrocorundum. fraction, metallurgical production.

Жарменов А.А.¹, Сатбаев Б.Н.², Аймбетова Э.О.³,
Филипова М.⁴, Минжанова Г.М.⁵

¹Т.ғ.д., КР ҰҒА академигі

²Т.ғ.д., профессор

³PhD докторанты, e-mail: de7482@mail.ru

«Қазақстан Республикасының Минералды шикізатты кешенді ұқсату жөніндегі ұлттық орталығы»,
Қазақстан, Алматы қ.

²Русе қаласындағы Ангел Кънчев атындағы университет, Болгария, Русе қ.

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

Химиялық тұрақты композициялық материалдар алу арқылы металлургиялық өндіріс қалдықтарын рационалды қолдану

Мақалада металлургиялық өндіріс саласының қождары негізінде химиялық тұрақты және жоғары температуралы композициялық материалдарды алу бойынша зерттеу нәтижелері ұсынылған. Жеміргіш химиялық орта әсерінен қондырғылар мен техникалық құрылымдарды қорғау мәселесі қазіргі заманғы химиялық, металлургиялық, мұнай-химиялық, электрохимиялық және басқа да өндіріс салалары үшін аса маңызды болып келеді. Түрлі химиялық және физикалық қасиеттерге ие, әрі осы өндіріс салаларында қолданылу ауқымы кең материалдардың бар болуы олардың ішінен ең тиімдісін таңдау және қорғау әдісін қамтамасыз ету қажеттілігін тудырады. Бұл өз кезегінде қажетті қасиеттер кешеніне ие жаңа композициялық материалдар мен олардың негізінде жасалған бұйымдар өндірісін дамытуды қажет етеді. Әзірленген жаңа химиялық тұрақты және жоғары температуралы материалдардың түрлі технологиялық артықшылығы бар: беріктігі жоғары, химиялық тұрақты, термо- және тозуға тұрақты, қажалу коэффициенті төмен, шикізат базасы кең әрі қолжетімді, өндіру технологиясы қарапайым және икемді. Бұдан басқа, композициялық материалдар өндірісіне қалдықтарды қолдану мәселесі сол қалдықтармен ластанған аймақтардың қоршаған ортасының күйін және экологиялық ахуалын жақсартуға мүмкіндік береді. Композициялық материалдардың оңтайлы құрамдары және оларды өндірудің технологиялық сызбанұсқасы жасалды.

Түйін сөздер: қалдықтар, металлургиялық өндіріс, керамикалық материалдар, фракциялар, композициялық материалдар, электрокорунд.

Введение

В металлургической промышленности материальные потоки характеризуются разомкнутыми циклами, образуя большое количество отходов и оказывая негативное воздействие на окружающую среду и природопользование. Металлургические предприятия являются крупными загрязнителями атмосферы, водоёмов, земельных угодий. Для современных металлургических предприятий характерна организация замкнутых технологических схем с многократной переработкой и утилизацией промежуточ-

ных продуктов и различных отходов. Тем не менее, большая часть твердых и жидких отходов, образующихся при добыче и обогащении, складироваться в шламо- и хвостохранилищах, отвалах, накопителях. Не подвергшиеся рекультивации отвалы металлургических шлаков нарушают природный ландшафт.

Металлургические комплексы претерпевают огромные затраты для решения проблем, связанных с образованием и утилизацией образующихся отходов, – это средства на содержание земельных угодий в соответствии с экологическими нормами, постоянный контроль выбросов

и т.п. Именно проблемы, связанные с охраной окружающей среды, иногда влияют на выбор основного технологического процесса, так как менее загрязняющий окружающую среду технологический процесс является целесообразным, чем контроль (с огромными затратами) уровня загрязнённости и организация борьбы с этими загрязнениями.

На здоровье населения и на окружающую среду оказывают негативное воздействие выбросы вредных веществ от металлургических предприятий. Почва в местах размещения шлако- и золоотвалов, а также на территории санитарно-защитной зоны, промышленной и селитебной зоны, а иногда и близлежащие сельскохозяйственные угодья подвергаются загрязнению, ветровой и водной эрозии. Рассеиваясь в атмосферном воздухе, пылегазовые выбросы оседают на почву, растения, открытые водоёмы, наносится ущерб водоёмам, качеству растений, плодородию почв. Рудничные сточные воды подвергаются локальной очистке, нейтрализации и осаднению, но не достигшие полной нейтрализации и осаднения частицы попадают в шламонакопители, в период паводков и ливневых дождей их некоторая часть может попадать в открытые водоёмы, образуя донные отложения. Так, в Намибии были проведены исследования по воздействию захороненных 100 лет назад шлаков металлургических производств. Было установлено значительное высвобождение в сезон дождей потенциально токсичных элементов (As, Cu, Pb) из шлаковых отвалов (Vojtech Ettlér, 2009: 1–15). Анализ поверхностного слоя почвы в близлежащих районах от цинкового металлургического завода в Польше (ZGH «Bolesław», Bukowno, южный регион Польши) показал, что она загрязнена свинцом (Pb), кадмием (Cd), цинком (Zn), мышьяком (As) и таллием (Tl) и что они превышают допустимые уровни (Agnieszka M., 2013: 8157–8168).

В целом за многолетний период интенсивного развития всех отраслей промышленности Казахстана, в том числе и горно-металлургического комплекса, накопилось уже свыше 26 млрд т твердых отходов производства, ежегодно пополняемых на отвалах еще на 1 млрд т. Большая часть из них (58 %, или 15,1 млрд т) приходится на отходы горнодобывающей и металлургической отраслей, которые рассматриваются как самостоятельная сырьевая база. В цветной металлургии (медно-алюминиевая, свинцово-цинковая, золото-редкометалльная отрасли) общее количество отходов достигает бо-

лее 5 млрд т, из них: породы попутной добычи и вскрыши – 72 %, хвосты обогащения – 26 и металлургического передела – 1,6 %. Площадь земель, занимаемая отходами, равна более 13 тыс. га. Общее количество накопленных отходов в черной металлургии Казахстана (железородная, хромово-рудная и марганцеворудная отрасли) составляет более 6,2 млрд т, из них: попутной добычи и вскрыши – 92,8 %, обогащения – 6,1 и металлургического передела – 1,1 %. Площадь земель, занимаемая отходами, – более 15 тыс. га (Уманец, 2002: 153-160).

В настоящее время в Республике Казахстан перерабатывается не более 2 % всех накопленных твердых отходов (Программа, 2010). Для сравнения, доля использования отходов в качестве вторичного сырья в России тоже очень низкая и не превышает 11 % (Abdrakhimova, 2016: 510-516). В Китае из накопленных на отвалах 30 млн. т металлургических отходов сталелитейного производства перерабатывается 22 % (Huang Yi, 2012: 791 – 801), преимущественно как добавки для цемента и бетона, а также для дорожного строительства. Такие же металлургические шлаки в Бразилии используются в качестве добавок в строительные кирпичи (Wellington L., 2015: 505-510). Отходы алюминиевой промышленности используются в Испании для получения стеклокристаллических материалов (Auroga López-Delgado, 2009: 180–186).

Отходы металлургических производств должны быть надлежащим образом обработаны для удовлетворения все более строгих экологических требований. Экологически опасный потенциал металлургических отходов обычно оценивается с помощью лабораторных испытаний на выщелачивание. Так, в Румынии применяются методы выщелачивания для определения токсичности, разработанные Агентством США по охране окружающей среды. Химические методы необходимы для сравнения концентраций опасных веществ, присутствующих в металлургических твердых отходах. Металлургические твердые отходы (сталелитейного производства) содержат тяжелые металлы, которые потенциально могут быть опасны для всех факторов окружающей среды (почвы, воды и воздуха). Утилизация отходов должна выполняться без какого-либо риска для почвы, воздуха, воды, растений и животных, не оказывая негативного воздействия на объекты окружающей среды (Dana – Adriana Iluțiu-Varvara, 2016: 147-152; J.W. Lim, 2016: 1-7). Так, например, металлургические шлаки феррохромового

производства весьма опасны для окружающей среды (канцерогенный риск) и авторы (Adam Pawełczyk, 2016: 513-516) предлагают после извлечения остатков хрома использовать их для дорожного строительства.

Каждый тип шлака обычно содержит конкретный набор элементов, которые могут представлять угрозу для окружающей среды. Как правило, шлаки цветной металлургии могут иметь более высокий потенциал отрицательного воздействия на окружающую среду по сравнению с шлаками черных металлов и, следовательно, менее привлекательны как материал для повторного использования. Выщелачивание шлака черной металлургии показало, что обычно они меньше богаты металлом, чем шлаки цветных металлов, кроме того шлаки черной металлургии показывают щелочную среду в отличие от шлаков цветной металлургии, которые показывают кислую среду при выщелачивании из-за окисления сульфидов. Из-за этих характеристик шлак черных металлов обычно используется для строительных нужд, тогда как как цветные могут быть переработаны только для вторичного извлечения металла. Оба типа шлаков являются источником загрязнений для окружающей среды. Исследования экологических аспектов шлаков металлургических производств всегда будут актуальными (Nadine, 2015: 236–266).

Также интересны технологии, нацеленные на минимизацию потерь ценных компонентов еще при первичной плавке рудных концентратов путем применения различных добавок. Так, в Китае (Zhiwei Peng, 2016: 2313-2315; Zaibo Li, 2012: 448-452) ведутся исследования по переработке и утилизации металлургических шлаков, в частности, титан-, медь-, железосодержащих шлаков. Для рекультивации почв, загрязненных металлургическими шлаками (особенно с высокой концентрацией тяжелых металлов Pb и Zn в верхнем слое почвы), в северном Китае предлагаются применять результаты исследований по определению биоаккумулирующих свойств некоторых видов растений (Zheng Sun 2016: 60–68). В России предложены методы переработки твердых железосодержащих отходов и шламов черной металлургии с получением брикетов (Rudskoi, 2013: 518–521), для утилизации хвостов обогащения полиметаллических руд и глиноземсодержащего шлака от обработки алюминия и его сплавов, а также нефтешламов, предложены новые виды кислотоупорных материалов (Abdrakhimova, 2016: 510-516, Abdrakhimov, 2010: 52-55).

В Казахстане на сегодня имеется более 40-летний опыт использования отходов для изготовления материалов, предназначенных для защиты химического оборудования. Вопросы технологии производства кислотоупорных материалов на основе отходов производства достаточно широко освещены также в различных работах казахстанских авторов (авторефераты: Марконренков Ю.А. (1999), Айтымбетов Н.Ш. (1999), Нурбеков Т.Ж. (1997), Ниязбекова Р.К. (2006), Адырбаева Т.А. (2002), Кабылова А.Р. (2002), Калимолдина Л.М. (2002), Райвич А.И. (1997), Баялиева Г.М. (2006) и др.).

Приготовленные на основе отходов изделия обладают высокой кислотоупорностью, термостойкостью и рядом положительных свойств для защиты химического оборудования. Но в нашей стране выпуск кислотоупорных материалов пока не налажен, их дефицит покрывается за счет импорта из России, Китая и других стран СНГ.

Одной из тенденций в современном производстве защитных материалов является переход на составы из отходов металлургических производств с высоким содержанием химически устойчивых и термостойких материалов, что позволяет вести формирование защитных композиционных материалов с наименьшими энергетическими затратами. Такой переход при бесспорных экономических и технологических достоинствах создает и проблемы, связанные с пластичностью формируемой массы. Эта проблема может быть решена путем введения пластифицирующих добавок. Ранее нами (под ред. А.А. Жарменова, 2008: С.-153-171; Пат. РК № 21332: 2011; Пат. РК № 21333: 2011; Жарменов А.А., 2011: С. 6–10; Zharmenov A.A., 2011: P. 242–246) были выполнены работы по введению тугоплавкой глины в химически устойчивые композиционные силикатные материалы, что позволило получать определенные технологические преимущества. Керамические материалы из полифракционных порошков обладают рядом достоинств по сравнению с такими же материалами из металлов, стекла, пластмасс. Они имеют более высокие значения прочности, устойчивы в кислотах и щелочах, расплавах черных и цветных металлов, агрессивных шлаков и могут длительно работать в широком диапазоне температур. Изделия из таких материалов могут изготавливаться различной геометрической формы (трубы, гребки, своды печей и т.д.), разных размеров и эксплуатироваться в условиях воздействия на них различных агрессивных сред, высокой температуры, сжимающих,

изгибающих и других нагрузок. В связи с этим актуальным является проведение исследований по определению физико-технических и, в частности, прочностных характеристик химически устойчивых композиционных материалов, так как знание этих характеристик позволит целенаправленно подбирать материалы для конкретных условий их эксплуатации.

Правильный выбор композиционных материалов используемых в промышленности для защиты химического оборудования невозможен без знания их свойств и поведения в конкретных условиях производства, где оборудование эксплуатируется в жестких условиях при одновременном воздействии агрессивной среды, высокой температуры, давления, а также механических нагрузок, истирания, износа и т.п. В связи с этим, разрабатываемые композиционные материалы должны быть не только коррозионно-стойкими, механически прочными, но и выдерживать наиболее возможный широкий интервал температур с минимальными изменениями свойств. В связи с этим предлагаемая технология производства композиционных материалов имеет следующие преимущества по сравнению с существующими:

- высокое качество продукции вследствие формирования связующей части изделий при высокой температуре – обеспечивается высокая химическая (от 95 % до 99%) и термическая стойкость (количество теплосмен – 17-23) и огнеупорность (свыше 1500 °С);

- существенные сокращения температуры обжига изделий (некоторые составы достаточно подвергать только термообработке посредством нагрева и охлаждения по подобранным температурам, которые зависят от состава шихты и играют большую роль для получения качественного материала) за счет применения новых технологий комбинирования сырьевых составляющих с экзотермическими смесями, обеспечивается самоспекание композиционного материала;

- использование местного минерального сырья и дешевых металлургических отходов;

- технология является экологически чистой;

- организация производства по данной технологии не требует значительных капитальных затрат;

- технология позволяет производить большой ассортимент продукции (формованные, неформованные и фасонные) с широким спектром применения для футеровки конвертеров, электросталеплавильных печей, сталеразливочного комплекса, вращающихся печей и других печей

цветной металлургии; различных печей, реакторов и резервуаров для хранения химической продукции любых химических производств, где требуется защита оборудования.

Традиционные огнеупоры не обеспечивают высокую химическую стойкость, поскольку их предназначением является защита от высокой температуры (свыше 1500 °С); многие химически стойкие материалы обеспечивают стойкость (свыше 95%) обычно при невысоких температурах (до 1000 °С), поэтому реализация технологии позволит производить новые композиционные материалы, обладающие свойствами «два в одном» (огнеупоры + химическая стойкость), что, несомненно, является конкурентным преимуществом и объясняет их принципиальное отличие.

Многие предприятия-производители подобных материалов ориентированы на выпуск продукции из чистых видов и/или вторичного сырья. Поэтому организация производства коррозионно-стойких высокотемпературных композиционных материалов из отходов производства, решающего также экологические задачи в регионах, загрязненных ими, является весьма актуальной. Вышеуказанные характеристики композиционных материалов достигаются научно-обоснованным подходом к комбинированию сырьевых составляющих и оптимальными температурами термообработки готовых изделий.

Объекты и методы исследований

В работе использовали химический, рентгенофазовый, микроскопический, термогравиметрический, визуальный политермический методы анализа, ИК-спектроскопии, с применением дифрактометра ДРОН-2, электронного сканирующего микроскопа SESM-3200 фирмы JOEL, дериватографа Q-1500D, муфельной печи L3/12/P320. Данные химического анализа получены с использованием стандартных методик. Установлены химические составы шлаков металлургических производств (шлак полученный в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры, шлак производства ферросилиция, феррохрома), проведены рентгенофазовый, дифференциально-термический анализы, инфракрасная спектроскопия.

Для приготовления химически устойчивых композиционных материалов были использованы следующие материалы: шлаки металлургических производств (шлак, полученный в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры, шлак производства ферросилиция, феррохрома),

бой периклазохромитового кирпича, мертель огнеупорный, тугоплавкая огнеупорная глина, жидкое стекло и кремнефтористый натрий.

Основу композиционных материалов составляют шлаки металлургических производств, они являются ценным сырьем, прошедшим предварительную механическую и термическую обработку. Например, шлак, полученный в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры, представляет собой материал с высоким содержанием оксида алюминия, содержащий высокотемпературную α -фазу Al_2O_3 с вкраплениями частиц металлического ниобия. По результатам химического анализа в шлаке содержится около 1-4% ниобия в виде застывших капель и мелких корольков, который далее перерабатывается путем извлечения ниобия и измельчения очищенного от него шлака в порошки различной крупности. Остатки примесей ниобия в получаемом нами кислотоупорном композиционном материале дают дополнительную коррозионную стойкость, так как ниобий имеет ряд уникальных физических характеристик. Электрокорунд является устойчивым материалом при всех температурах и отличается повышенной химической стойкостью. Эти особенности определяют сферу его применения – изготовление коррозионно-стойких, огнеупорных кирпичей, футеровок, замазок и бетонов; возможность применения его как конструкционного материала для агрегатов химической промышленности.

Результаты и их обсуждение

Свойства композиционных смесей определяются не только природой и содержанием компонентов в смеси, но и условием протекания технологического процесса. Основной задачей при исследовании смесей является выявление закономерностей изменения их свойств от состава и параметров термообработки. Располагая подобной зависимостью, изменяя концентрации компонентов, температуру термообработки, можно находить оптимальные условия, удовлетворяющие требованиям по выходным параметрам.

Оптимизация технологического процесса получения композиционных коррозионно-стойких материалов по всем важнейшим эксплуатационным показателям позволила существенно сократить число экспериментов и достичь наиболее высоких показателей по прочностным характеристикам, химической устойчивости в

агрессивных средах, удобоукладываемости смеси. Эти показатели в значительной мере определяют перспективы его использования в качестве антикоррозионного материала. Также расчет состава сырьевой шихты является частью технологического процесса получения кислотоупорных композиционных материалов и заключается в определении соотношения компонентов, обеспечивающего заданные свойства продукта – это представляет собой самостоятельную задачу, связанную с достаточно большим объемом экспериментальных исследований.

Рентгенофазовый и петрографический анализы показали, что корунд в шлаке полученного в процессе производства ниобийалюминиевой лигатуры внепечным алюминотермическим восстановлением пентаоксида ниобия – по марке соответствует электроплавленному 23-25А (электрокорунд) с показателями преломления $n_g=1,768$ и $n_p=1,760$. По результатам рентгенофазового анализа наблюдаются преобладающие максимумы дифракции, соответствующие набору межплоскостных расстояний, характерных для корунда (1,3749; 1,406; 1,603; 1,748; 2,0792; 2,384; 2,549; 3,490); кроме того, наблюдаются максимумы дифракции, характерных для Nb_2O_5 (1,547; 1,965; 2,032) и SiO_2 (1,3378; 1,513).

Для получения смеси максимальной плотности и прочности необходимо правильно подобрать гранулометрический состав смеси. Были проведены исследования по влиянию гранулометрического состава компонентов на физико-технические свойства получаемого композиционного материала. Термическая и химическая стойкость кислотоупорного материала полностью определяется зерновым характером структуры. Отходы производства, в т.ч. электрокорунд дают зернистую структуру, что повышает термическую стойкость и теплопроводность смеси, при связывании их глиной можно получить материал с минимальной пустотностью и высокой химической стойкостью. За счет регулирования зернового состава наполнителя можно подобрать оптимальный состав защитного материала, отвечающего всем перечисленным требованиям. Подбор гранулометрического состава заключается в получении смеси с минимальной пустотностью, т.е. с наименьшим объемным весом. Все составляющие смеси дозируют по весу в соответствии с установленной рецептурой. На рисунке 1 представлены некоторые образцы изготовленных композиционных материалов.



Рисунок 1 – Композиционные материалы KM14, KM9

Исследован ряд составов материалов, приготовленных на основе отходов (шлак, полученный в процессе производства ниобий-алюминиевой лигатуры, шлак производства ферросилиция, феррохрома, бой периклазохромитового кирпича) и мертеля с размерами зерен в пределах от 0,063 до 1,0 мм. Были отобраны оптимальные гранулометрические составы для получения кислотостойких, прочных материалов и футеровочных масс. Наиболее высокой механической прочностью и сопротивлением к истиранию при сохранении прочих физико-технических свойств (термостойкости, теплопроводности и т.д.) обладают материалы с размером зерен до 1,0 мм. Предлагаемые оптимальные фракционные составы обеспечивают оптимальное заполнение пространства между компонентами смеси, обеспечивая тем самым получение химически стойкого, огнеупорного, плотного и прочного материала. Увеличение размеров гранул более 1 мм приводит к возрастанию пористости массы и соответственно его разрушению в агрессивных средах.

Отличительной особенностью микроструктур образцов, изготовленных из керамической массы, является непосредственное сближение крупных зерен, образующих в местах соприкосновения действительный контакт, который развивается при обжиге материала, с образованием при этом жесткосвязанной каркасной структуры. При термической обработке происходит спекание крупных зерен, тонкодисперсная глина частично припекается к крупным зернам электрокорунда и мертеля, а также частично спекается автономно. Спекание крупных зерен, протекая

преимущественно по механизму поверхностной диффузии, происходит практически без усадки. Вследствие жесткости структуры, образованной крупными зернами, спекание глины не оказывает влияния на усадку всей системы. Общий объем и пористость системы практически остаются неизменными. Возможно лишь частичное перераспределение вещества в объеме прессовки и относительное повышение закрытой пористости благодаря образованию закрытых пор при спекании тонкодисперсной фракции глины, отходов и мертеля (рис. 2).

В микрофотографиях термообработанных образцов, по данным петрографического анализа, структура всех образцов представлена в основном стеклокристаллическими фазами. Новообразованиями в исследуемых образцах, имеющими непосредственное влияние на физико-химические свойства синтезируемых материалов, являются муллит, кварц, кристобалит, подтверждающиеся данными рентгенофазового анализа образцов (рис. 3). Кристаллизация этих минералов в структуре образцов сопровождается существенным уплотнением и упрочнением массы, что в значительной степени обеспечивает химическую и термическую устойчивость композиционных материалов. Данные минералы в составе продукта обжига являются новообразованными, поскольку в шлаках, составляющих основу комплекса, они в кристаллическом виде не были обнаружены. По-видимому, формирование структуры этих минералов осуществлялось в процессе нагревания аморфного окисла кремния, который присутствует в жидком стекле.

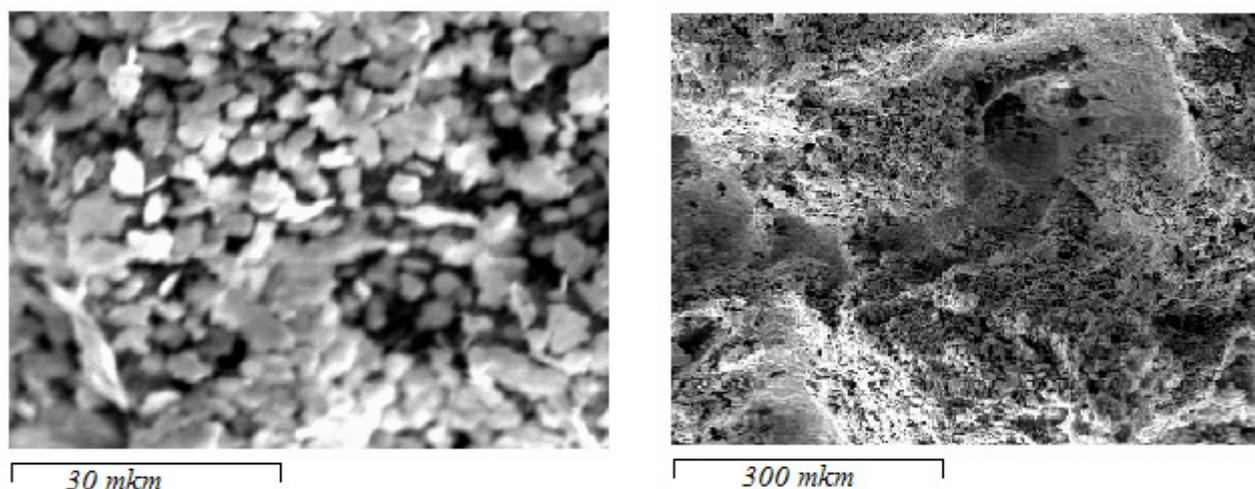


Рисунок 2 – Микроструктура образца KM14

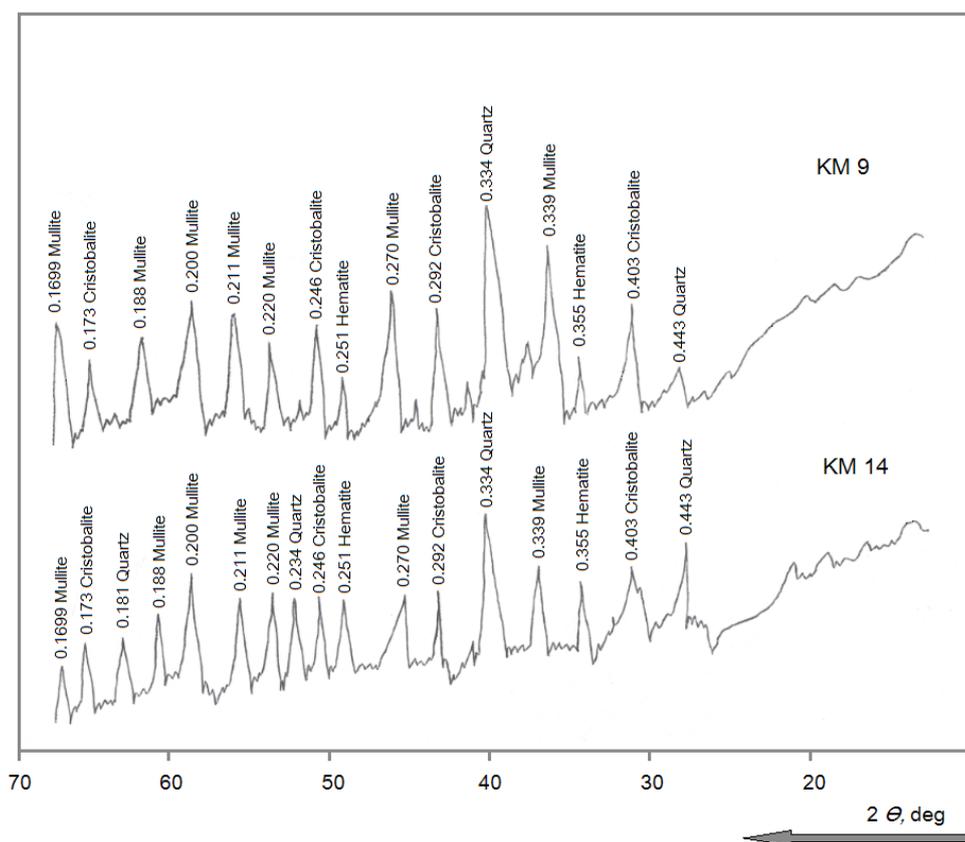


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы композиций KM14, KM9

Так как многие виды оборудования, эксплуатируемые в химических предприятиях, работают не только в условиях коррозионно-эрозионного износа, но и при повышенных температурах, подвержены усиленной газовой коррозии, в на-

ших исследованиях очень важно было исследовать поведение рекомендуемых нами покрытий в широких температурных интервалах. Поэтому было изучено одно из важнейших свойств композиционных материалов – термическое расши-

рение, от которого зависит как температурный интервал, в котором они будут надежно защищать оборудование, так и совместимость их с оборудованием. Несовпадение коэффициента термического расширения (КТР) может привести к растрескиванию и отслаиванию защитного покрытия независимо от химической стойкости и механической прочности. Результаты исследования КТР разработанных материалов показали, что эти значения совпадают с КТР стали марки Ст-3, что очень важно при эксплуатации композиционных материалов в виде покрытий на металлических поверхностях. Зависимость КТР разработанных композиционных материалов от температуры имеет строго линейный характер, что указывает на практическое отсутствие каких бы то ни было превращений в процессе нагревания, которые могли бы ухудшить состояние футеровки. Средний КТР материалов составил $10,5 \cdot 10^{-6}$ м. Адгезия (сцепление) композиционных материалов со сталью происходит вслед-

ствие возникновения «предварительного напряжения» в структуре обоих материалов. Оно, в свою очередь, образуется за счет «небольшого» различия относительных КТР стали и композиционных материалов в процессе обжига. В процессе обжига происходит следующий физико-химический процесс: при расширении стали и композиционных материалов вследствие наличия «некоторого» неравенства коэффициентов (КТР композиционных материалов определено ниже КТР стали) возникает «напряжение» в результате сжатия разработанных композиционных материалов, которое является основной причиной хорошей адгезии (прочность сцепления 0,5-0,6 МПа) композиционных материалов к стали.

Все исследованные материалы обладают высокой химической и механической прочностью, огнеупорностью и могут быть рекомендованы для защиты аппаратуры от агрессивной среды (в частности при футеровочных работах) (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические показатели композиционных материалов КМ 14 и КМ9

Образец	Химстойкость, %			Плотность, кг/м ³	Огнеупорность, С	Усадка, %	Истираемость, г/см ²	Прочность, МПа	
	В H ₂ SO ₄ (конц.)	в HCl (35%)	В NaOH (20%)					При сжатии	При изгибе
Композиционный материал КМ14	99,5	98,9	98,0	3,6	2000	0,1	0,01	230	31,5
Композиционный материал КМ9	99,3	98,5	97,9	3,3	1950	0,1	0,01	227	31,2

На основании проведенных испытаний была разработана технологическая схема приготовления коррозионностойких материалов, которая представлена на рисунке 4.

Заключение, выводы

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

– полученные КМ имеют следующие показатели: химическая устойчивость (в концентрированной серной кислоте – от 98,0 до 98,9 %, в соляной кислоте – от 97,7 до 98,7 %, щелочестойкость – от 97,8 до 99,8 %); механическая прочность (эрозионно-износостойкий – истираемость 0,01-0,02 %; термическая стойкость – до 24 теплосмен; прочность при

сжатии – до 110 МПа); водопоглощение (2,3-3,1%);

– электрокорунд в значительном количестве (более 65% (масс.)) является структурообразующим элементом черепка, определяющим его химические, термические и физико-механические свойства;

– жидкое стекло в значительном количестве (до 30%) изменяет фазовый состав черепка, обеспечивая стеклокристаллическую структуру, является цементирующей основой;

– омоноличивание системы происходит за счет спекания глины и жидкого стекла, а также диффузии стекла на границе кристалл-стекло, обеспечивающей получение стеклокристаллической структуры, удовлетворяющей требованиям керамических материалов.



Рисунок 4 – Технологическая схема приготовления композиционных КМ

Полученные композиционные материалы на основе электрокорунда, являющегося отходом металлургического производства, обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью, огнеупорностью и могут быть рекомендованы для защиты аппаратуры от агрессивной среды и в качестве конструкционного материала.

По результатам проведенных НИР по годности того или иного компонента в качестве составляющего были отобраны наиболее оптимальные составы для испытания в производственных ус-

ловиях. Один из составов коррозионностойкой смеси успешно прошел производственные испытания.

Результаты исследований позволили утвердить технологический регламент производства композиционных материалов, составы были рекомендованы для проведения опытно-промышленных испытаний, для чего была проведена работа по подготовке опытно-промышленного участка и отработке технологии получения и формования композиционных материалов.

Литература

- 1 Vojtech Ettler, Zdenek Johan, Bohdan Kříbek, Ondrej Šebek, Martin Mihaljevic. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. Applied Geochemistry 24 (2009) 1–15.
- 2 Agnieszka M. Gruszecka & Magdalena Wdowin, Characteristics and distribution of analyzed metals in soil profiles in the vicinity of a postflotation waste site in the Bukowno region, Poland. Environ Monit Assess (2013) 185:8157–8168.

- 3 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.
- 4 Программа по развитию горно-металлургической отрасли в Республике Казахстан на 2010-2014 годы. Утверждена постановлением Правительства Республики Казахстан от 30 октября 2010 года № 1144.
- 5 Study of acid-resistant material properties based on nonferrous metallurgy waste using regression analysis. E.S. Abdrakhimova. *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 56, No. 5, January, 2016. P. 510-516
- 6 Huang Yi, Guoping Xu, Huigao Cheng, Junshi Wang, Yinfeng Wan, Hui Chen. An overview of utilization of steel slag. The 7th International Conference on Waste Management and Technology. *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012) 791 – 801.
- 7 Welington L. Ferreira, Erica L. Reis, Rosa M.F. Lima. Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production of claylime brick. *Journal of Cleaner Production* 87 (2015) 505-510.
- 8 Aurora López-Delgado, Hanan Tayibi, Carlos Pérez, Francisco José Alguacil, Félix Antonio López. A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 180–186.
- 9 Zhiwei Peng, Dean Gregurek, Christine Wenzl, Jesse F. White. *Slag Metallurgy and Metallurgical Waste Recycling*. The Minerals, Metals & Materials Society, 2016. P. 2313-2315.
- 10 I. Rudskoi and V. N. Kokorin. Compaction of Heterophase Mechanical Mixtures in Production Processes of Utilizing Industrial Wastes (Final Tailings) at Enterprises of Ferrous Metallurgy. *Russian Journal of Non Ferrous Metals*, 2013, Vol. 54, No. 6, pp. 518–521.
- 11 Zheng Sun, Jiajun Chen, Xingwei Wang, Ce LvKey. Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of Northern China. *Journal Ecological Engineering* 86 (2016) 60–68
- 12 V. Z. Abdrakhimov. Ecological and practical aspects of the use of high-alumina petrochemical waste products in the production of acid-resistant materials. *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 51, No. 1, 2010. P. 52-55.
- 13 Zaibo Li, Sanyin Zhao, Xuguang Zhao, Tusheng He. Leaching characteristics of steel slag components and their application in cementitious property prediction. *Journal of Hazardous Materials* 199– 200 (2012) 448– 452.
- 14 Dana – Adriana Iluțiu-Varvara. Researching the Hazardous Potential of Metallurgical Solid Wastes. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 25, No. 1 (2016), 147-152.
- 15 J.W. Lim, L.H. Chew, T S. Y. Choong, C. Tezara, M. H. Yazdi. Utilizing steel slag in environmental application – An overview. *International Conference on Chemical Engineering and Bioprocess Engineering*. Series: Earth and Environmental Science 36 (2016) 012067. P. 1-7.
- 16 Adam Pawełczyka, Frantisek Bozek, Kazimierz Grabasa. Impact of military metallurgical plant wastes on the population's health risk. *Chemosphere* 152 (2016) 513-519
- 17 Nadine M., Piatak A, Michael B., Parsons B, Robert R., Seal I. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *J. Applied Geochemistry* 57 (2015) 236–266.
- 18 Марконренков Ю.А. Разработка технологии термо-химстойких материалов на основе оксидных систем: автореф. ... докт. техн. наук: 05.17.01. – Алматы, 1999. – 39 с.
- 19 Айтымбетов Н.Ш. Разработка ресурсосберегающих технологий получения новых материалов на основе алюминатных и алюмосиликатных систем: автореф. ... докт. техн. наук: 05.17.01. – Алматы, 1999. – 39 с.
- 20 Нурбеков Т.Ж. Технологические покрытия и кислотостойкие эмали на основе вторичных ресурсов и недефицитных материалов Казахстана для защиты металлов и сплавов: автореф. ... докт. техн. наук: 05.17.11. – Шымкент, 1997. – 46 с.
- 21 Ниязбекова Р.К. Теоретические основы создания композиционных материалов из отходов промышленности: автореф. ... докт. техн. наук: 05.17.11. – Шымкент, 2006. – 37 с.
- 22 Адырбаева Т.А. Разработка технологии производства кислотоупорной керамики на основе минерального сырья и отходов промышленности Южного Казахстана: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Шымкент, 2002. – 17 с.
- 23 Кабылова А.Р. Химически стойкие керамические материалы на основе алюмосиликатного сырья Восточного Казахстана: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Алматы, 2002. – 131 с.
- 24 Калимолдина Л.М. Разработка минеральных наполнителей для кислотостойких заливочных композиций автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Алматы, 2002. – 21 с.
- 25 Райвич А.И. Химически стойкие композиционные материалы и защитные покрытия на основе промышленных отходов: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Шымкент, 1997. – 22 с.
- 26 Баялиева Г.М. Силикат-натриевое композиционное вяжущее на основе техногенного сырья для жаростойкого бетона: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Алматы, 2006. – 22 с.
- 27 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние, проблемы, решения. в 10 томах. – 2-ое издание, дополненное. Том 10: Инновация: идея, технология, производство / под ред. А.А. Жарменова. – Алматы, 2008, Глава 3. – С.153-171.
- 28 Пат. РК № 21332 на изобретение. Химически стойкая футеровочная масса / А. А. Жарменов, С. К. Мырзалиева, Э. О. Аймбетова; опубл. 15.04.2011 // Бюл. – 2011. – № 4.
- 29 Пат. РК № 21333 на изобретение. Керамическая масса для изготовления конструкционных материалов / А. А. Жарменов, С. К. Мырзалиева, Э. О. Аймбетова; опубл. 15.04.2011 // Бюл. – 2011. – № 4.
- 30 Жарменов А. А., Мырзалиева С. К., Аймбетова Э. О. Использование отходов электрометаллургического производства для получения защитных композиционных материалов // *Стекло и керамика*. 2011. № 8. С. 6–10. (г. Москва).

31 Zharmenov A.A., Myrzaliev S.K., Aimbetova E.O. Use of by-products from the metallurgical industry in the manufacture of protective composite materials // *Glass and Ceram.* 2011. (USA). V. 68. – N 7–8. – P. 242–246.

References

- 1 Vojtech Ettler, Zdenek Johan, Bohdan Kribek, Ondrej Šebek, Martin Mihaljevic. «Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia». *Applied Geochemistry* 24 (2009) 1–15.
- 2 Agnieszka M. Gruszecka & Magdalena Wdowin, «Characteristics and distribution of analyzed metals in soil profiles in the vicinity of a postflotation waste site in the Bukowno region, Poland.» *Environ Monit Assess* (2013) 185:8157–8168.
- 3 Umanets V.N., Bugaeva G.G., Zavalishin V.S. (2002) «Perspektivy osvoeniya tekhnogennykh mestorozhdeniy Kazakhstana» [Prospects of development of technogenic deposits of Kazakhstan]. *Scientific and technical support of mining: Sat. sci. tr. IGD them. D.A. Kunaeva. vol. 63. – pp. 153-160. (In Russian)*
- 4 Programma po razvitiyu gorno-metallurgicheskoy otrasli v Respublike Kazakhstan na 2010-2014 gody. Utverzhdena postanovleniyem Pravitelstva Respubliki Kazakhstan ot 30 oktyabrya 2010 goda № 1144. [«Program for the development of the mining and metallurgical industry in the Republic of Kazakhstan for 2010-2014». Approved by the Resolution of the Government of the Republic of Kazakhstan dated October 30, 2010 No. 1144.] (In Russian)
- 5 E. S. Abdrakhimova. «Study of acid-resistant material properties based on noferrous metallurgy waste using regression analysis». *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 56, No. 5, January, 2016. P. 510-516
- 6 Huang Yi, Guoping Xu, Huigao Cheng, Junshi Wang, Yinfeng Wan, Hui Chen. «An overview of utilization of steel slag. The 7th International Conference on Waste Management and Technology». *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012) 791 – 801
- 7 Wellington L. Ferreira, Erica L. Reis, Rosa M.F. Lima. «Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production of claylime brick». *Journal of Cleaner Production* 87 (2015) 505-510.
- 8 Aurora López-Delgado, Hanan Tayibi, Carlos Pérez, Francisco José Alguacil, Félix Antonio López. «A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses». *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 180–186.
- 9 Zhiwei Peng, Dean Gregurek, Christine Wenzl, Jesse F. White. «Slag Metallurgy and Metallurgical Waste Recycling». *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2016. P. 2313-2315.
- 10 I. Rudskoi and V. N. Kokorin. «Compaction of Heterophase Mechanical Mixtures in Production Processes of Utilizing Industrial Wastes (Final Tailings) at Enterprises of Ferrous Metallurgy». *Russian Journal of Non Ferrous Metals*, 2013, Vol. 54, No. 6, pp. 518–521.
- 11 Zheng Sun, Jiajun Chen, Xingwei Wang, Ce LvKey. «Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of Northern China». *Journal Ecological Engineering* 86 (2016) 60–68
- 12 V. Z. Abdrakhimov. «Ecological and practical aspects of the use of high-alumina petrochemical waste products in the production of acid-resistant materials». *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 51, No. 1, 2010. P. 52-55.
- 13 Zaibo Li, Sanyin Zhao, Xuguang Zhao, Tusheng He. «Leaching characteristics of steel slag components and their application in cementitious property prediction». *Journal of Hazardous Materials* 199– 200 (2012) 448– 452.
- 14 Dana – Adriana Iluțiu-Varvara. «Researching the Hazardous Potential of Metallurgical Solid Wastes». *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 25, No. 1 (2016), 147-152.
- 15 J.W. Lim, L.H. Chew, T S. Y. Choong, C. Tezara, M. H. Yazdi. «Utilizing steel slag in environmental application – An overview». *International Conference on Chemical Engineering and Bioprocess Engineering. Series: Earth and Environmental Science* 36 (2016) 012067. P. 1-7.
- 16 Adam Pawelczyka, Frantisek Bozek, Kazimierz Grabasa. «Impact of military metallurgical plant wastes on the population's health risk». *Chemosphere* 152 (2016) 513-519
- 17 Nadine M., Piatak A, Michael B., Parsons B, Robert R., Seal I. «Characteristics and environmental aspects of slag: A review». *J. Applied Geochemistry* 57 (2015) 236–266.
- 18 Markonrenkov Yu.A. *Razrabotka tekhnologii termo-khimstoykikh materialov na osnove oksidnykh sistem: avtoref. ... dokt. tekhn. nauk: 05.17.01.- Almaty. 1999. – 39 s. [Markonrenkov Yu.A. «Development of technology of thermo-chemically resistant materials based on oxide systems»: author's abstract. ... Doct. tech. Sciences: 05.17.01.- Almaty, 1999. – 39 p.] (In Russian)*
- 19 Aytymbetov N.Sh. *Razrabotka resursosbergayushchikh tekhnologiy polucheniya novykh materialov na osnove alyuminatnykh i alyumosilikatnykh sistem: avtoref. ... dokt. tekhn. nauk: 05.17.01.- Almaty. 1999. – 39 s. [Aytymbetov N.Sh. «Development of resource-saving technologies for the production of new materials based on aluminate and aluminosilicate systems»: the author's abstract. ... Doct. tech. Sciences: 05.17.01.- Almaty, 1999. – 39 p.] (In Russian)*
- 20 Nurbekov T.Zh. *Tekhnologicheskiye pokrytiya i kislotostoykiye emali na osnove vtorichnykh resursov i nedefitsitnykh materialov Kazakhstana dlya zashchity metallov i splavov: avtoref. ... dokt. tekhn. nauk: 05.17.11.- Shymkent. 1997. – 46 s. [Nurbekov T.Zh. «Technological coatings and acid-resistant enamels on the basis of secondary resources and non-depleted materials of Kazakhstan for the protection of metals and alloys»: the author's abstract. ... Doct. tech. Sciences: 05.17.11. - Shymkent, 1997, – 46 p.] (In Russian)*
- 21 Niyazbekova R.K. *Teoreticheskiye osnovy sozdaniya kompozitsionnykh materialov iz otkhodov promyshlennosti: avtoref. ... dokt. tekhn. nauk: 05.17.11.- Shymkent. 2006. – 37 s. [Niyazbekova R.K. «Theoretical foundations for the creation of composite materials from industrial waste»: author's abstract. ... Doct. tech. Sciences: 05.17.11. - Shymkent, 2006. – 37 p.] (In Russian)*
- 22 Adyrbayeva T.A. *Razrabotka tekhnologii proizvodstva kislotoupornoy keramiki na osnove mineralnogo syria i otkhodov promyshlennosti Yuzhnogo Kazakhstana: avtoref. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.01.- Shymkent. 2002. – 17 s. [Adyrbayeva T.A. «De-*

velopment of the technology of production of acid-resistant ceramics on the basis of mineral raw materials and industrial wastes of Southern Kazakhstan»: the author's abstract. ... cand. tech. Sciences: 05.17.01.- Shymkent, 2002. – 17 p.] (In Russian)

23 Kabylova A.R. Khimicheski stoykiye keramicheskiye materialy na osnove alyumosilikatnogo syria Vostochnogo Kazakhstana: diss. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.01.- Almaty. 2002. – 131s. [Kabylova A.R. «Chemically resistant ceramic materials based on aluminosilicate raw materials of East Kazakhstan»: diss. ... cand. tech. Sciences: 05.17.01.- Almaty, 2002. – 131s.] (In Russian)

24 Kalimoldina L.M. Razrabotka mineralnykh napolniteley dlya kislotostoykikh zalivochnykh kompozitsiy avtoref. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.01.-Almaty. 2002. – 21 s. [Kalimoldina L.M. «Development of mineral fillers for acid-resistant casting compositions»: the author's abstract. ... cand. tech. Sciences: 05.17.01.-Almaty, 2002. – 21 p.] (In Russian)

25 Rayvich A.I. Khimicheski stoykiye kompozitsionnyye materialy i zashchitnyye pokrytiya na osnove promyshlennykh otkhodov: avtoref. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.01.-Shymkent. 1997. – 22 s. [Rayvich A.I. «Chemically resistant composite materials and protective coatings based on industrial wastes»: the author's abstract. ... cand. tech. Sciences: 05.17.01.-Shymkent, 1997. – 22 p.] (In Russian)

26 Bayaliyeva G.M. Silikat-natriyevoye kompozitsionnoye vyazhushcheye na osnove tekhnogennogo syria dlya zharostoykogo betona: avtoref. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.11.- Almaty. 2006. – 22 s. [Bayaliyeva G.M. «Silicate-sodium composite binder based on man-made raw materials for heat-resistant concrete»: author's abstract. ... cand. tech. Sciences: 05.17.11. - Almaty, 2006. – 22 p.] (In Russian)

27 Pod.red. A.A.Zharmenova Kompleksnaya pererabotka mineralnogo syria Kazakhstana. Sostoyaniye. problemy. resheniya. v 10 tomakh. 2-oye izdaniye. dopolnennoye. Tom 10: Innovatsiya: ideya. tekhnologiya. proizvodstvo.- Almaty. 2008. Glava 3. S.-153-171. [Sub.red. A.A. Zharmenova (2008) «Kompleksnaya pererabotka mineralnogo syria Kazakhstana. Sostoyanie, problemy, resheniya» [Complex processing of mineral raw materials in Kazakhstan. Status, problems, solutions] in 10 volumes, 2nd edition, supplemented. Volume 10: Innovation: the idea, technology, production. Chapter 3. pp. 153-171.] (In Russian)

28 Pat. RK № 21332 na izobreteniyе. Khimicheski stoykaya futerovochnaya massa / A. A. Zharmenov. S. K. Myrzaliyeva. E. O. Aymbetova; opubl. 15.04.2011 // Byul. 2011. № 4. [Pat. RK No. 21332 for an invention. «Chemically resistant lining mass» / A.A. Zharmenov, S.K. Myrzaliyeva, E.O. Aymbetova; publ. 15.04.2011, Bul. 2011. № 4.] (In Russian)

29 Pat. RK № 21333 na izobreteniyе. Keramicheskaya massa dlya izgotovleniya konstruktsionnykh materialov / A. A. Zharmenov. S. K. Myrzaliyeva. E. O. Aymbetova; opubl. 15.04.2011 // Byul. 2011. № 4. [Pat. RK No. 21333 for an invention. «Ceramic mass for the manufacture of structural materials» / A.A. Zharmenov, S.K. Myrzaliyeva, E.O. Aymbetova; publ. 15.04.2011, Bul. 2011. № 4.] (In Russian)

30 Zharmenov A.A., Myrzaliyeva S.K., Aymbetova E.O. (2011) «Ispolzovanie otkhodov elektrometallurgicheskogo proizvodstva dlya polucheniya zashitnykh kompozitsionnykh materialov»[Waste utilization of electrometallurgical production for production of protective composite materials] Glass and ceramics. № 8. pp 6-10. (In Russian)

31 Zharmenov A. A., Myrzaliyeva S. K., Aymbetova E. O. «Use of by-products from the metallurgical industry in the manufacture of protective composite materials» // Glass and Ceram. 2011. (USA). V. 68. N 7–8. P. 242–246.