

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ, НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ,  
ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

# Химическая технология



**1**  
**2021**



# Химическая ТЕХНОЛОГИЯ



Производственный, научно-технический, информационно-аналитический и учебно-методический журнал

Орган Научного совета РАН по химической технологии

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd." в виде приложений к журналу "Theoretical Foundations of Chemical Engineering", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Academic Search, ChemWeb, Chemical Abstracts Service (CAS), Computing and Technology, Current Contents/Engineering, EBSCO, EI-Compendex, GeoRef, Google Scholar, INIS Atomindex, INSPEC, Journal Citation Reports/Science Edition, OCLC, SCImago, SCOPUS, Science Citation Index Expanded.

Русскоязычная версия журнала включена в базу Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science.



Том 22

Издается с января 2000 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

- Турабджанов С.М., Эргашева С.Х., Кадиров Б.М., Кадиров Х.И., Рахимова Л.С.  
Изучение синергетической эффективности аминокротонола и органофосфонатов при ингибировании коррозии . . . . . 2
- Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Исследование фазового состава при различных температурах обжига керамического образца на основе ферропыли и межсланцевой глины . 8

### ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РУДНОГО, ТЕХНОГЕННОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

- Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Киселев Е.Н. Высокоемкие конденсаторные порошки из отходов производства . . . . . 16
- Линник К.А., Шарипова А.С., Загородняя А.Н., Акчулакова С.Т., Аманжолова Л.У.  
Поведение свинца и селена при выщелачивании шлама сернокислотного цеха Балхашского медного завода раствором трилона Б . . . . . 21

### ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Хомченко О.А. Экстракционная технология получения сульфата никеля из растворов никелевого производства Кольской ГМК . . . . . 30
- Кузин М.А., Абрамов С.В., Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Забудько Л.М., Никитин О.Н., Кузьмин С.В. Изготовление и исследование таблеток смешанных нитридов урана, плутония, америция и нептуния . . . . . 36

### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Федоров В.А., Менщикова Т.К., Варгунин А.И., Бреховских М.Н., Мыслицкий О.Е.  
Процессы и аппараты для выделения и очистки элементного мышьяка и его соединений . . 44

УДК 620.193:665.6

## Изучение синергетической эффективности аминокротонола и органофосфонатов при ингибировании коррозии

С.М. Турабджанов<sup>1</sup>, д-р техн. наук; С.Х. Эргашева<sup>2</sup>; Б.М. Кадиров<sup>2</sup>; Х.И. Кадиров<sup>2</sup>, д-р техн. наук; Л.С. Рахимова<sup>1\*</sup>, д-р техн. наук

<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, Ташкент, 100095, Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, 100011, Узбекистан

\*E-mail: latofat.2011@mail.ru

DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-1-2-7

Поступила в редакцию 18.03.2019

После доработки 15.06.2019

Принята к публикации 03.08.2020

Обосновываются некоторые факторы стабильности аминокротонола в отличие от правил Эльтекова, полученного конденсацией кротоновой фракции с аммиаком. Продукт как в чистом виде, так и в композициях с органофосфатными комплексами цинка испытан в качестве ингибитора коррозии, установлена эффективность не менее 90%. Высокая эффективность этих композиций обусловлена содержанием многочисленных аминных центров, устойчивых C—N связей, которые характеризуются образованием устойчивых антикоррозионных слоев на поверхности металла.

*Ключевые слова:* кротоновая фракция, конденсация, аминокротонол, правила Эльтекова, оксиптиллиденди-фосфоновая кислота, цинкаты, синергизм, коррозия, эффективность ингибирования, механизм ингибирования.

### Введение

Эффективность мер борьбы с коррозией и солеотложением при добыче нефти зависит от комплексного подхода к решению данной проблемы. Необходимо знание физико-химических процессов в различных условиях залегания нефти и разработки нефтеносных пластов, умение заранее прогнозировать, надежно контролировать возможное появление коррозии и солевых осадков в процессе эксплуатации скважин. Особое внимание должно уделяться правильному выбору методов

борьбы с коррозией и отложением солей, позволяющих добиться наибольшей их эффективности в конкретных промышленных условиях с учетом экономической целесообразности [1—4].

Для предупреждения коррозии и отложения минеральных солей при водоподготовке успешно применяются ингибиторы, которые тормозят процесс коррозии, а в ряде случаев практически полностью позволяют прервать процесс разрушения металлов в агрессивных средах, действуя как защитное покрытие и нейтрализатор [5—8].

В качестве ингибиторов коррозии и отложений минеральных солей при добыче нефти, а также в энергетике, водоподготовке и др. широко используются водорастворимые полимеры, неорганические и органические фосфонаты, полиамины, аминоспирты и др., выпускаемые под названиями «Додикор» (Германия), «Данокс» (Испания), Викор, Нефтехим-3, В-2, В-3, ОЭДФ, НТФ, ПАФ-13, ИОМС и их цинковые соли (Россия). Из-за отсутствия производства ингибиторов коррозии и солеотложения последние привозят из других стран за валюту.

В мире проводятся исследования по получению ингибиторов отложения минеральных солей и коррозии по ряду приоритетных направлений: получение гидроксид-, карбоксид- и сульфоксипроизводных, также аминоспиртов реакцией конденсации аминов и амидов с аммиаком и альдегидами, получение цинкатыных комплексонов взаимодействием цинката натрия с водным раствором органофосфонатов. Для защиты металлов от коррозии синтезировано более 60 000 ингибиторов, некоторые из них производятся в промышленных масштабах. В настоящее время в Узбекистане используемые ингибиторы ввозятся из-за рубежа. Например, Навоинский горно-металлургический комбинат приобрел и использует Хеламин, Оптион и другие марки ингибиторов.

Наличие аминоспиртов в составе промышленного ингибитора Хеламина, а в Оптионе — органофосфонатов может послужить основанием для изучения синергетической активности данных компонентов, особенно если одним из этих компонентов является местный продукт [9—12].

Основная цель работы заключалась в подготовке состава ингибиторов и определении степени их защиты от коррозии. Поскольку основная суть синергетического эффекта заключается в том, что несколько компонентов добавляются, образуя одну систему, а эффективность сравнивается с первыми отдельными реагентами, в большинстве экспериментов изучалась синергетическая эффективность добавления исходных реагентов в разные пропорции.

В чистом виде как состав оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ), так и его цинковый комплекс имеют высокую эффективность в испытываемых водах (количество по ПДК должно быть 6 мл/л).

Таким образом, в композициях, приготовленных на основе данных продуктов с добавлением ПКИ-3 (ингибитор коррозии на основе 1-амино-1-кротонола), наблюда-

ется повышение эффективности защиты металлов. Этим и удалось добиться снижения до 50% объема завозимого из-за рубежа дорогого реагента.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран 1-амино-1-кротонол (и полиаминокротонол) — продукт конденсации кротонового альдегида (кротоновой фракции) с аммиаком в присутствии растворителей метанола (и/или сивушного масла), а также органофосфонаты и их металлокомплексонаты, ингибиторы отложения минеральных солей и коррозии. В ходе эксперимента был использован гравиметрический метод для определения ингибирующих свойств полученных ингибиторов.

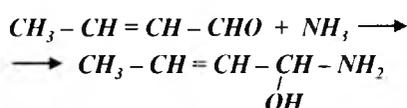
Образцы стали, полученные для экспериментов, использовались в виде пластины размером 0,25×0,25×0,1 см. Перед началом коррозионных экспериментов верхнюю часть этих образцов очищали пескоструйной бумагой (полировкой) и определяли размеры металла. После этого пластину тщательно промывали дистиллированной водой и ацетоном. Опыт по коррозии металлических образцов проводился в 3% NaOH, 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3% Na<sub>2</sub>S (с участием H<sub>2</sub>S), 1M NaOH в средовых растворах в различных временных единицах. Температура экспериментов была 25—70 °С. Образцы стали образуются на поверхности пластины после того, как ингибиторы удерживаются в течение 360 и 720 часов, продукты коррозии очищаются специальным ножом (лопаткой).

Для проведения электрохимических экспериментов с участием ингибиторов образцов стали использовалось устройство *Gamry* потенциостат/гальваностат (модель G-300). Электрохимическое устройство этой модели имеет возможность экспериментировать с несколькими научными программами, включая программное обеспечение *EIS*, *Gamry Instruments Jhc*, результаты эксперимен-

та обрабатывались с применением программ *Echem Analyst 6.22*. Все электрохимические и кинетические эксперименты с участием ингибиторов проводились на электрохимическом ячейном приборе [13].

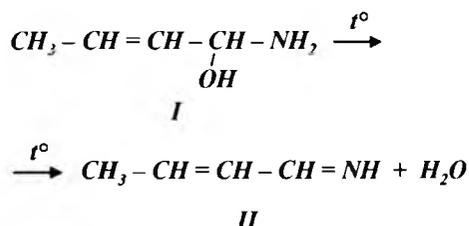
### Результаты и их обсуждение

Исследованы ингибиторы коррозии на основе 1-амино-1-кротонола (ПКИ-3), продукта конденсации кротонового альдегида и аммиака:



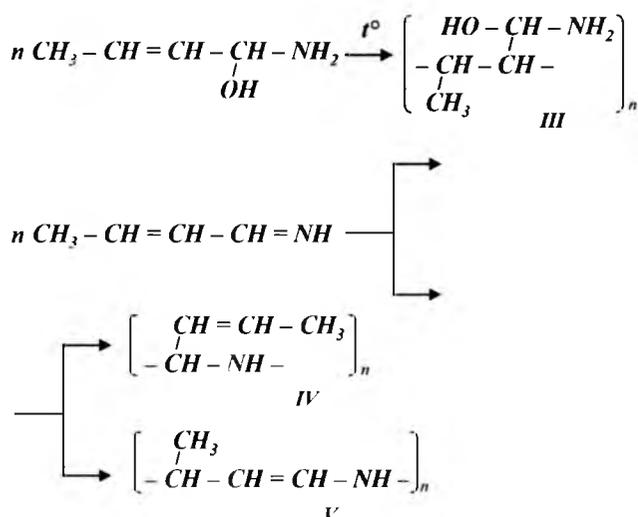
Как известно, реакция идет с выделением тепла, расчетная теплота образования 1-амино-1-кротонола составляет 41,92 ккал (1175,2 кДж). Кинетическими исследованиями было установлено, что при взаимодействии кротонового альдегида с аммиаком в начале температура реакции повышается до 80—85 °С (со скоростью 3 °С/мин), затем по мере насыщения она плавно снижается до 35—40 °С, что позволяет управлять данной реакцией. Образующаяся смола в естественных условиях в течение четырех суток превращается в твердый, легкоизмельчаемый продукт с количественным выходом.

При нагревании аминокротонола (I) до температуры 120 °С он теряет воду с образованием ненасыщенного имина (II) по схеме



Расчетным путем установлено, что образование соединения II протекает с поглощением тепла 35,47 ккал/моль (148,26 кДж/моль).

Соединения I и II могут полимеризоваться с образованием разветвленных III, IV и линейных V олигомеров:



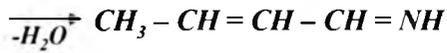
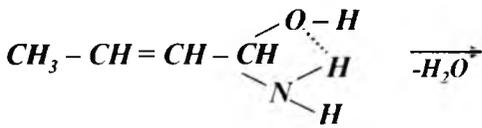
Образование продуктов III—V было подтверждено ИК-, ЯМР- спектроскопией и данными элементного анализа.

Продукты конденсации кротонового альдегида с аммиаком хорошо растворимы в спиртах и растворах минеральных кислот и были испытаны в качестве ингибитора кислотной коррозии в солянокислой и сероводородной средах. Установлено, что их защитный эффект в среде 15%-ной соляной кислоты при  $t = 60$  °С и времени 4 ч достигает 99,0%.

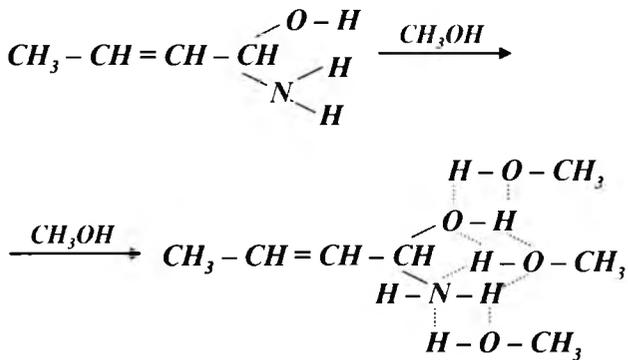
Доказано, что при проведении конденсации кротоновой фракции в присутствии растворителей при пониженных температурах (30—50 °С) реакцию конденсации аммиака с кротоновым альдегидом можно остановить при образовании аминспирта — продукта, растворимого в углеводородах.

При этом стабильность образовавшегося аминспирта, отрицание правила Эльтекова можно объяснить следующим образом.

При содержании в одном атоме углерода гидроксильных и аминогрупп образуется сильная водородная связь, энергия связи достигает энергии донорно-акцепторного взаимодействия, катион водорода при аминогруппе сильно притягивается к кислородному атому гидроксидной группы, в результате отщепляется вода, молекула становится стабильной:

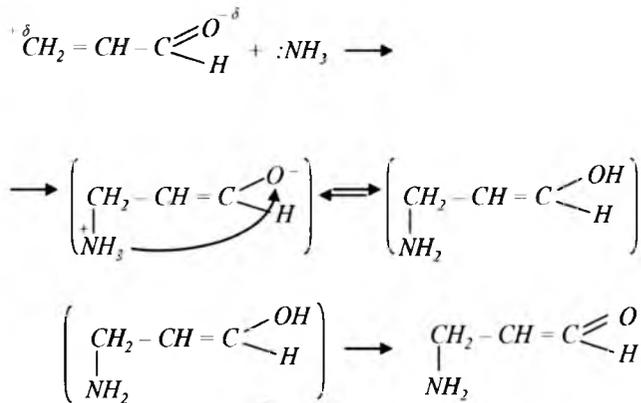


При проведении реакции конденсации в присутствии растворителя вокруг молекулы растворителя скапливаются молекулы растворенного вещества с образованием межмолекулярных взаимодействующих сил, тем самым увеличивая межмолекулярные связи и уменьшая внутримолекулярную. В результате уменьшается энергия связи и молекула остается стабильной:



Удовлетворительные результаты были получены при использовании в качестве растворителя метанола.

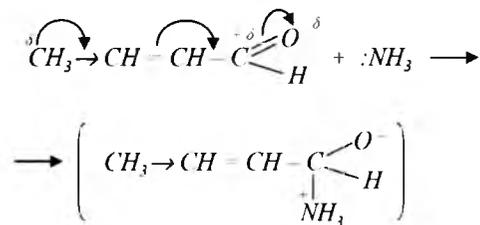
Реакция акролеина с аммиаком, включая ненасыщенные альдегиды, происходит следующим образом [14]:



Кротон должен быть селективным катализатором для соединения альдегида с не-

насыщенным соединением С=С даже Н<sub>2</sub>. Селективный катализатор с кислотными свойствами также необходим при соединении NH<sub>3</sub> в молекуле кротонного альдегида. Но в реакции альдегида и нашатыря принимаемого кротона участвовали только растворимые метанолы или водяные спирты. Сама по себе реакция не является селективным катализатором с кислотными свойствами в тех условиях, в которых она была выполнена, даже обычный катализатор не использовался. Среда является слабой щелочью за счет аммиака. Это свидетельствует о том, что аммиак нельзя прикреплять к этиленовому соединению, так как среда реакции кротонного альдегида и аммиака не является кислотой.

В изученном процессе кротон переходит в альдегид за счет нуклеофильной атаки аммиака. Это может быть достигнуто благодаря индукционному эффекту метил-группы в молекуле кротонного альдегида из-за перегрузки электрона в молекулу из-за большой электромагнитности кислорода со второго конца, дефицит электрона в угле углеродной группы приводит к образованию положительного заряда. При этом имеет значение влияние неподеленной электронной пары аммиака. Кротонный альдегид и аммиак стремятся к атому углерода с положительным зарядом. В результате образуется следующее промежуточное соединение:



Положительный заряд в промежуточном соединении происходит за счет сдвига пары электроноуглеродной группы в аммиак в сторону углерода. Водород в нем обладает слабым кислотным свойством и из азота соединяется с углекислым газом, кислородом,

Таблица 1. Результаты ингибирующего действия аминокротонола. Концентрация ингибитора 1% (мас.)

№	Условия опыта	Средняя потеря массы, г	Средняя скорость коррозии г/м <sup>2</sup> ·ч	Степень защиты, %
1	Без ингибитора	0,0255	0,03310	—
	Солевой раствор, содержащий Н <sub>2</sub> С + 70 мл газоконденсата	0,004	0,00519	84,3
2	Без ингибитора	0,012	0,01557	—
	Солевой раствор, содержащий Н <sub>2</sub> С + 70 мл нефти	0,0013	0,00143	89,2
3	Без ингибитора	0,0107	0,13889	—
	Солевой раствор, содержащий Н <sub>2</sub> С	0,00115	0,01493	89,3

одновременно связываемым с углеродом, из промежуточного соединения переходит в соседний углерод под действием двух электронов в одном аммиаке и стабилизируется молекула, а конечным продуктом является аминокротонол. Он применим в углекислотной среде, среде сильноминерализованной воды, для солянокислой промывки котлов, солянокислотной обработки нефтяных и газовых месторождений и др. (табл. 1).

С целью получения ингибиторов солеотложения с более высокой эффективностью авторами продолжены исследования по разработке композиций многоцелевого назначения на основе продукта конденсации кротоновой фракции (ПКИ-3) в присутствии растворителя с добавлением органических фосфонатов и их цинковых комплексов. Приготовлены композиции ОДЭФ:цинкат-ОЭДФ:ПКИ-3 в мольных соотношениях 2:1:1—3:1:3. Эффективность полученных композиций в качестве ингибиторов коррозии проверяли на технической воде Гидрометаллургического завода № 3 (ГМЗ-3) и в цехе по производству серной кислоты (ЦПСК) Северного Рудоуправления г. Учкудук ГП «Навоинский горно-металлургический комбинат» жесткостью 12,9 мг-экв/л с остаточными минеральными солями,

Таблица 2. Влияние композиции на основе ПКИ-3 и Zn-ОЭДФ на скорость коррозии стали марки Ст3

№	Компоненты ингибитора	Концентрация ингибитора, мг/л	Средняя потеря массы, г	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч	Защитный эффект, %
1	Без ингибитора	—	0,0390	0,750	—
2	ПКИ-3: ОДЭФ: Zn-ОЭДФ (1:2:1)	2,0	0,0087	0,169	77,6
		4,0	0,0086	0,169	77,5
		6,0	0,0068	0,130	82,6
		8,0	0,0019	0,036	95,1
		10,0	0,0008	0,015	97,9
3	ПКИ-3: ОДЭФ: Zn-ОЭДФ (1:3:1)	2,0	0,0101	0,194	74,1
		4,0	0,0095	0,182	75,7
		6,0	0,0089	0,171	77,2
		8,0	0,0045	0,086	88,5
		10,0	0,0036	0,070	90,6
4	ПКИ-3: ОДЭФ: Zn-ОЭДФ (2:2:1)	2,0	0,0083	0,160	78,7
		4,0	0,0082	0,157	79,1
		6,0	0,0064	0,124	83,4
		8,0	0,0020	0,038	94,8
		10,0	0,0010	0,020	97,4
5	ПКИ-3: ОДЭФ: Zn-ОЭДФ (3:2:1)	2,0	0,0081	0,156	79,2
		4,0	0,0077	0,148	80,3
		6,0	0,0058	0,112	85,1
		8,0	0,0018	0,034	95,5
		10,0	0,0009	0,017	97,7

мг/л: Ca<sup>2+</sup> = 149,0; Mg<sup>2+</sup> = 66,2, Cl<sup>-</sup> = 354,5; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1161,4. Данные представлены в табл. 2 [9, 10].

Данные табл. 2 показывают, что приготовленные композиции способны эффективно подавлять процессы коррозии в средах с различной начальной коррозионной активностью, достигая максимального защитного эффекта 97,9%, что обусловлено увеличением аммониевых центров, прочностью комплексонов на основе ОЭДФ и присутствием прочной связи метил—азот в ПКИ-3, в результате чего образуются прочные защитные слои на поверхности металла, подвергаемого коррозии.

Ингибирующие свойства полученной композиции ингибиторов коррозии исследованы в водах ППД Северный Уртабулок, отличающихся особой жесткостью —

Таблица 3. Ингибирующие свойства композиции на основе ПКИ-3 и Zn-ОЭДФ

Время опыта, сутки	Ингибитор	Доза ингибитора, г/л	Средняя потеря массы образца, г	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч	Степень защиты, %
1	Без ингибитора	—	0,0368	0,866	—
	ПКИ-3:ОДЭФ:	1,0	0,0023	0,054	93,8
	Zn-ОЭДФ (2:1:2)	2,0	0,0017	0,040	95,4
2	Без ингибитора	—	0,0611	0,890	—
	ПКИ-3:ОДЭФ:	0,5	0,0041	0,061	92,9
	Zn-ОЭДФ (3:1:2)	1,0	0,0040	0,060	93,1
		2,0	0,0030	0,044	94,9

505,0 мг-экв/л, с содержанием механических примесей и сульфида водорода: скорость коррозии определяли на низкоуглеродистой стали марки прочности Д при комнатной температуре (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, полученный продукт — ПКИ-3:ОДЭФ:Zn-ОЭДФ (2:1:2) эффективно защищает сталь от сероводородной коррозии при минерализации воды 0,5—2,0 г/л.

### Заключение

Исследована реакция конденсации кротонового альдегида (кротоновой фракции) с аммиаком в присутствии растворителя (метанол, сивушное масло и др.). Изучены закономерности стабильности полученного аминоспирта за счет сольватирующих действий молекул растворенного вещества с образованием межмолекулярных взаимодействующих сил. При этом увеличиваются межмолекулярные связи и уменьшаются внутримолекулярные, вследствие чего уменьшается энергия связи и молекула остается стабильной.

Установлены синергитические преимущества композиции аминокротонола с органофосфонатами при использовании полученных продуктов в качестве ингибиторов коррозии. Это объясняется увеличением

аммониевых центров, прочностью комплексонов на основе ОЭДФ и присутствием прочной связи метил—азот в ПКИ-3. В результате чего образуются прочные защитные слои на поверхности металла, подвергаемого коррозии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексы и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 545 с.
2. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. Об ингибировании сероводородной коррозии основаниями Шиффа // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 3. С. 238—243.
3. Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я. Теория и практика применения комплексонов для обработки воды // Новости теплоснабжения. 2002. № 8 (24). С. 43—45.
4. Патент 6162391 США, МПК<sup>7</sup> CO<sub>2</sub>F5/10, 09K 3/00. N 09/083007. Scale inhibition agent method for using some / Kuritf Water Ind, Kowata Ken Ji, Limura Akira, Sato Shideru, Usui Uraga, Sanaduchi Aya. Заявл. 21.05.1998; опубл. 19.12.2000.
5. Кузнецов П.А., Красников А.В., Старицын М.В., Мушникова С.Ю., Парменова О.Н. Особенности локальной коррозии стали AISI 316L, изготовленной методом селективного лазерного сплавления // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. № 3. С. 312—318. DOI: 10.7868/s0044185618030142
6. Ермоленко С.Г., Кузнецов Ю.И. Ингибирование коррозии стали новыми фосфорсодержащими комплексононами // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 341—345.
7. Awad H.S. The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions // Anti-Corrosion Methods and Materials. 2015. V. 52 (1). P. 22—28. DOI: 10.1108/00035590510574880
8. Rajendran B., Palaniswamy N. Synergistic effect of 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid and Zn<sup>2+</sup> on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment // Anti-Corrosion Methods and Materials. V. 46 (1). P. 23—28. DOI: 10.1108/00035599910252721
9. Kadirov K.I., Turabdzhанov S.M. Synthesis of zincate-oxyethenediphosphonic acid and the comparative results applying as scale inhibitors // European Applied Sciences. 2015. N 6. P. 66—69.
10. Кадиров Б. М., Кадиров Х. И., Турабджанов С. М. Эффективные ингибиторы для водоподготовки предприятий Навоинского горно-металлургического комбината // Химия и химическая технология. 2018. С. 45—49.
11. Fayzullayev N.I., Turabdzhанov S.M. Catalytic Aromatization of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science. 2015. V. 4. P. 27—34.
12. Чаусов Ф.Ф. Структурно-избирательная защита стали от кислородной коррозии 1-гидроксиэтилендифосфонатоцинком // Известия РАН. Серия Физическая. 2013. Т. 77 (3). С. 358—361. DOI: 10.7868/s0367676513030083
13. ГОСТ-07.1-00-00—02. Порядок проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа. Москва. 2013. 83 с.
14. Сухомлинский В.А., Реутов О.А. Органическая химия. Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия». М.: БИНОМ, 2004. 544 с.

УДК 691.549.61:666

# Исследование фазового состава при различных температурах обжига керамического образца на основе ферропыли и межсланцевой глины

Е.С. Абдрахимова<sup>1</sup>, канд. техн. наук; В.З. Абдрахимов<sup>2\*</sup>, д-р техн. наук<sup>1</sup>Самарский университет (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева), Самара, 443086, Россия<sup>2</sup>Самарский государственный экономический университет, Самара, 443090, Россия

\*E-mail: 3375892@mail.ru

DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-1-8-15

Поступила в редакцию 16.06.2020

После доработки 17.09.2020

Принята к публикации 28.09.2020

Объект исследования — керамический образец, полученный на основе отходов горючих сланцев — межсланцевой глины — и черной металлургии — ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома без применения природных традиционных материалов. Наиболее представительным отходом черной металлургии с повышенным содержанием оксида кальция ( $\text{CaO} > 40\%$ ) является ферропыль из самораспадающихся шлаков. Изучение фазовых превращений проводили на образцах состава, %: межсланцевая глина — 70, ферропыль — 30. Исследования показали, что при температуре обжига образцов  $950\text{ }^\circ\text{C}$  происходит термическое разложение карбонатов  $\text{CaCO}_3$ , образование гематита, волластонита, диоксида и появление жидкой фазы. При повышении температуры обжига до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в образцах образуется кристобалит, анортит и происходит увеличение жидкой фазы (стеклофазы). Увеличение температуры обжига до  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  к особым изменениям не приводит, за исключением увеличения содержания кристобалита и анортита. Дальнейшее увеличение температуры обжига до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению в образцах содержания стекла, которое способствует повышению физико-механических свойств. При температуре обжига  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  содержание анортита, диоксида и кристобалита увеличивается, гематита — снижается, а полевопатит исчезает: вероятно, он переходит в стекло.

**Ключевые слова:** фазовый состав, межсланцевая глина, ферропыль, гематит, кристобалит, диоксид, анортит, волластонит, жидкая фаза.

## Введение

Производство керамических материалов массового производства — одна из самых эффективных и материаль-

но емких отраслей народного хозяйства, поэтому использование топлива, сырья и других материальных ресурсов должно быть рациональным [1–4]. Применение в массовых керамических строительных материалах крупнотоннажных отходов производств приобретает особую актуальность [5–8].

В химической технологии керамических материалов структурно-реологическим свойствам керамических масс [9], окислительным процессам [10], влиянию оксида железа при обжиге [11], фазовым превращениям [12] и структуре пористости [13, 14] придается особое значение, так как именно они определяют главным образом эксплуатационные свойства керамических материалов.

Директива ЕС 2008/98/ЕС указывает, что защитой окружающей среды является не утилизация промышленных отходов, а переработка их с целью повторного использования в каком-то новом продукте, необходимом для общества.

Особый интерес в литературных источниках представляют редко встречающиеся сведения, касающиеся использования в керамических массах в качестве отощите-



ля металлургических шлаков отходов черной металлургии. Техногенное сырье с повышенным содержанием оксида кальция ( $\text{CaO} > 35\%$ ) помимо снижения чувствительности глин к сушке еще и интенсифицирует процессы обжига керамики (снижает температуру обжига) [17, 18].

Известно, что  $\text{CaO}$ , несмотря на высокую температуру плавления, в глинодержавших массах является сильным плавнем вследствие образования сравнительно легкоплавких соединений с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  [15, 16]. При температурах около  $1000^\circ\text{C}$  взаимодействие между  $\text{CaO}$  и глинистыми веществами еще незначительно, а при более высоких температурах реакция интенсифицируется и образуются уплотняющие легкоплавкие соединения, эвтектики и стекла.

Цель работы: исследовать фазовый состав при обжиге в интервале температур  $950\text{—}1100^\circ\text{C}$  керамического образца на основе отходов горючих сланцев (межсланцевой глины) и отходов черной металлургии (ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома) без применения природных традиционных материалов.

## Экспериментальная часть

### Методика исследования

Изучение фазовых превращений при обжиге керамических образцов проводили на образцах оптимального состава (т.е. при том количестве ферропыли, которое может связать межсланцевая глина), %: межсланцевая глина — 70, ферропыль — 30. В качестве образцов использовали кубики с размером ребра 50 мм, изготовленные методом пластического формования, при котором сырьевые материалы измельчались до прохождения сквозь сито 1,0 мм, затем тщательно перемешивались. Затем полученная шихта увлажнялась до влажности 22%, и из нее формовались кубики. Высушенные образцы (кубики влажностью

5%) обжигали в лабораторной печи при температурах  $950\text{—}1100^\circ\text{C}$  с интервалом  $50^\circ\text{C}$ . Изотермическая выдержка при максимальной температуре — 0,5 ч.

Фазовый состав определялся рентгенодифрактометрическим методом. Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением,  $\beta$ -фильтр. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (*Powder Diffraction File*) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. ИК-спектры поглощения получены на спектрофотометре «*Spekord-75JR*». Образцы были приготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом.

Исследования на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре по определению элементного состава были проведены на сканирующем электронном микроскопе *Jeol JSM 6390A* с приставкой рентгеноспектрального микроанализа *Jeol JED-2200* в соответствии с методикой СамГТУ «Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

### Сырьевые материалы

Для производства керамического кирпича в качестве глинистой связующей использовался отход горячих сланцев — межсланцевая глина, а в качестве отошителя — отход черной металлургии — ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома, которая является отходом Актюбинского завода ферросплавов филиала АО «ТНК «Казхром».

Химические составы: оксидный, поэлементный и фракционный — представлены соответственно в табл. 1—3.

Таблица 1. Химические оксидные составы отходов производств

Отход	Содержание оксидов, мас.%							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	п.п.п.
Ферропыль из самораспадающихся шлаков	30–32	7–8	1–2	43–44	7–9	7–8	1,5–2	0,5–1
Межсланцевая глина	45–47	13–14	5–6	11–13	2–3	—	3–4	10–18

Примечание: п.п.п. — потери при прокаливании; R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + R<sub>2</sub>O

Таблица 2. Поэлементные химические составы отходов производств

Отход	Содержание элементов, %									
	O	Na	Mg	Al + Ti	Si	Cr	K	Ca	Fe	
Ферропыль из самораспадающихся шлаков	43,98	0,24	4,5	4,23	18,4	4,2	0,2	23,85	0,4	
Межсланцевая глина	49,06	0,46	1,04	7,20	20,49	7,73	1,75	10,53	3,35	

Таблица 3. Фракционный состав отходов производств

Отход	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	1,4	15,5	21,9	26,4	34,8
Межсланцевая глина	5	7	12	14	62

### Ферропыль

Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома является отходом Актюбинского завода ферросплавов филиала АО «ТНК «Казхром» [17]. Самораспадающийся ферросплавный шлак (отход электрометаллургического производства феррохрома) представляет собой пылевидный материал с размером частиц не более 0,5 мм [18]. Микроструктура ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома представлена на рис. 1, а, б.

Технологические показатели ферропыли приведены в табл. 4.

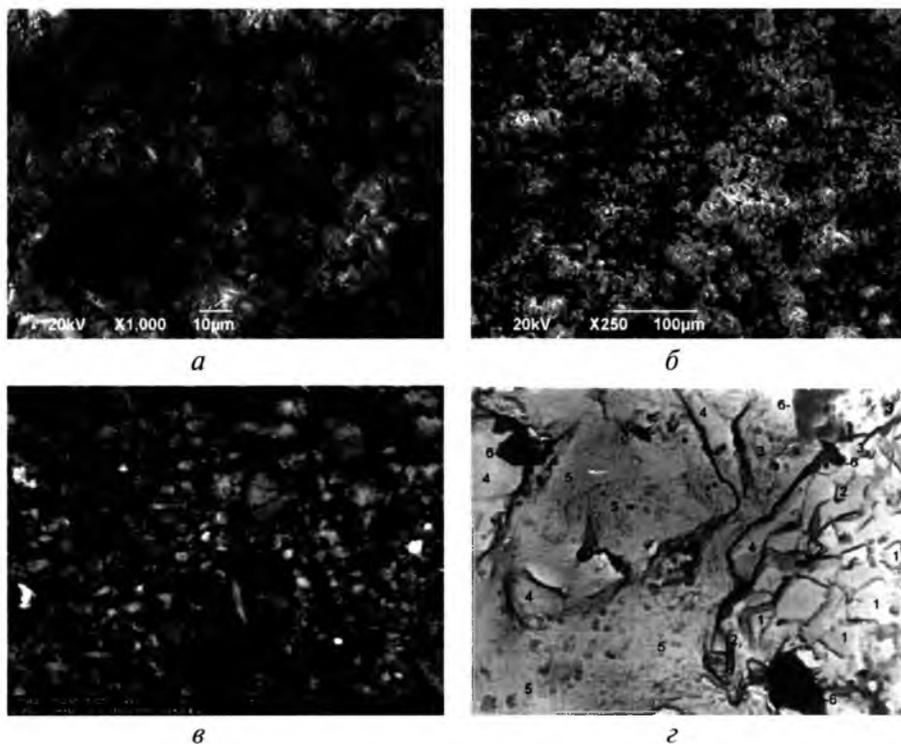


Рис. 1. Микроструктура:

а, б — ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома; в — межсланцевой глины; г — образца, обожженного при 950 °С. Увеличение: ×1000 (а); ×250 (б); ×2000 (в); ×8000 (г) (1 — волластонит, 2 — диопсид, 3 — гематит, 4 — кварц, 5 — стеклофаза, 6 — органика)

**Таблица 4. Технологические показатели ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома**

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Огнеупорность, °С		
	Начало деформации	Размягчение	Жидкоплавкое состояние
3,2	1540	1580	1600

Ферропыль из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома использовалась в качестве отошителя, что позволяет повысить физико-механические показатели керамического образца.

Отошающие материалы вводят в керамические массы для уменьшения усадки и деформации изделий при сушке [17, 18]. С увеличением содержания отошающих материалов облегчается перемещение влаги из глубинных слоев к поверхности, сокращаются продолжительность и стоимость сушки.

### Межсланцевая глина

Межсланцевая глина образуется при добыче горючих сланцев на сланцеперераба-

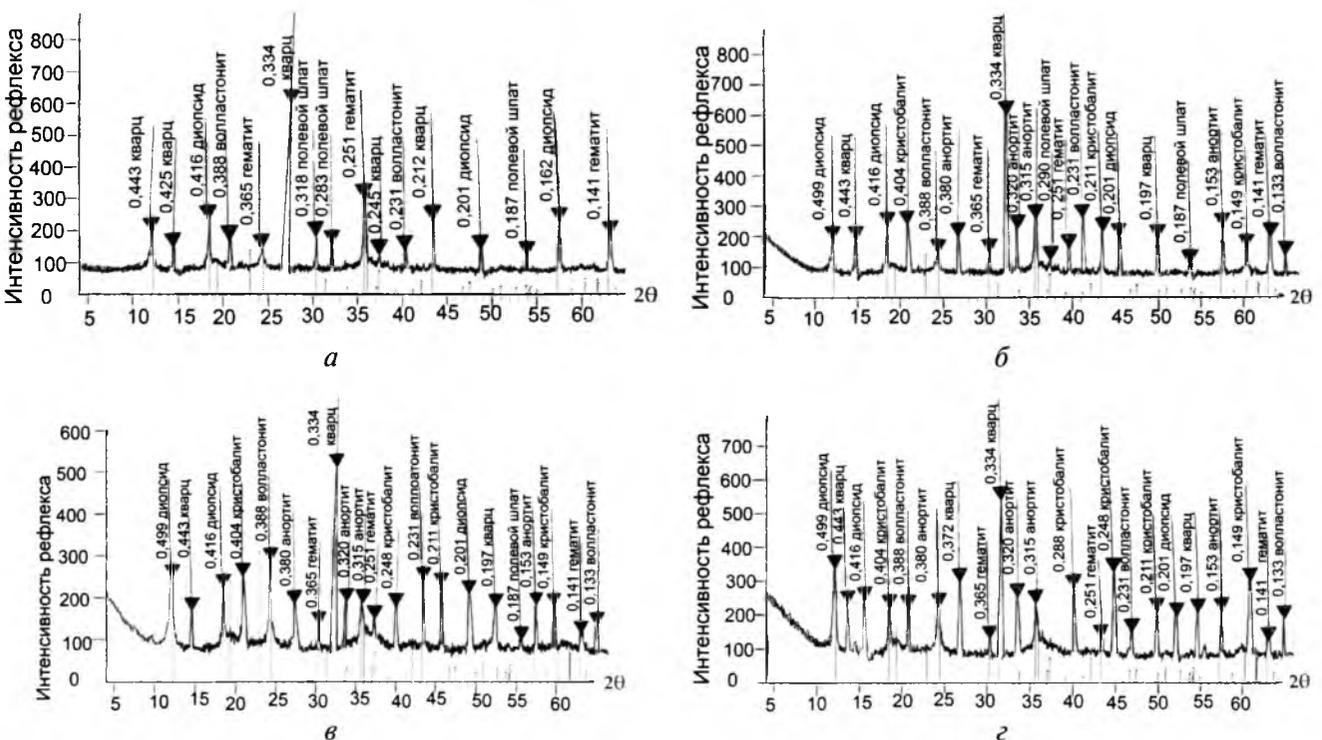
тывающих заводах (на шахтах), является отходом горючих сланцев. По числу пластичности межсланцевая глина относится к среднепластичному глинистому сырью (число пластичности 15–18) с истинной плотностью 2,55–2,62 г/см<sup>3</sup> [11, 19, 20].

Минералогический состав межсланцевых глин разнообразен, однако общим для них является наличие кремнезема, гидрослюда и кальцита.

Глинистые минералы в межсланцевой глине в основном представлены гидрослюдой.

### Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме порошка образцов, обожженных при 950 °С (рис. 2, а), происходит исчезновение рефлекса, характерного для глинистых материалов гидрослюда, что обусловлено ее дегидратацией. При температуре 950 °С также происходит термическое разложение карбонатов CaCO<sub>3</sub>, что подтверждается исчезновением рефлексов карбоната на рентгенограмме.



**Рис. 2. Рентгенограммы образцов. Температура обжига, °С: а — 950; б — 1000; в — 1050; г — 1100**

Можно также отметить появление линий гематита: 0,141, 0,251, 0,365 нм, волластонита: 0,231, 388 нм (см. рис. 2, а) и диопсида: 0,162, 0,201, 0,416 нм, что подтверждается электронно-микроскопическим снимком (см. рис. 1, з) и ИК-спектром, который показал характерные полосы поглощения для гематита (472, 520, 800 и 1050), волластонита (420, 510 и 985); 500, 900 и 950  $\text{см}^{-1}$  на ИК-спектре (рис. 3, а). Кроме того, при температуре 950 °С начинается появление жидкой фазы, что подтверждается ИК-спектром (полосы поглощения — 600, 710, 1137, 1195  $\text{см}^{-1}$ ) и электронным микроскопом (см. рис. 1, з).

Волластонит полиморфен, он кристаллизуется в двух модификациях:  $\alpha$  и  $\beta$ . Высокотемпературную  $\alpha$ -модификацию называют псевдоволластонитом, а собственно волластонит — его низкотемпературная  $\beta$ -модификация. В составе неметаллических включений встречается преимущественно волластонит, который устойчив до 1125 °С [21].

По мнению авторов работы [22] и по результатам наших исследований [23, 24], вол-

ластонит создает плотный каркас, препятствующий изменению прежнего объема, т.е. заметно снижает напряжения и усадку керамических изделий. Для природного волластонита характерна игольчатая структура кристаллов, при раскалывании которых образуются зерна игольчатой формы. Игольчатая форма зерна волластонита определяет основное направление его использования в качестве микроармирующего наполнителя.

Диопсид — минерал, который относится к группе пироксенов, кристаллизуется в моноклинной сингонии. Химическая формула  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ . Обычно включает примеси железа, марганца, алюминия, хрома, ванадия, титана. Твердость по шкале Мооса — 5,5–6, плотность — 3,25–3,55  $\text{г}/\text{см}^3$ ; огнеупорен, не плавится до 1300–1400 °С (в зависимости от примесей). Для инфракрасных спектров пироксенов характерны полосы поглощения в области 950 и 1100  $\text{см}^{-1}$ . Данные полосы обусловлены антисимметричными валентными колебаниями мостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Полосы в области средних частот 500–550  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям немостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}$ .

В работе [25] было показано, что применение диопсида эффективно в производстве строительной керамики различного назначения. Применение диопсида в композиции с легкоплавкими глинами предполагает формирование при температуре обжига 1050 °С высокопрочной строительной керамики, отвечающей повышенным требованиям. Авторы работы [25] при сравнении микроснимков композиции на основе легкоплавкой глины и диопсида, обожженной при температурах 900 и 1050 °С, установили, что края частиц диопсида в образце, обожженном при 1050 °С, оплавлены, следовательно, диопсид на данной стадии реагирует с продуктами

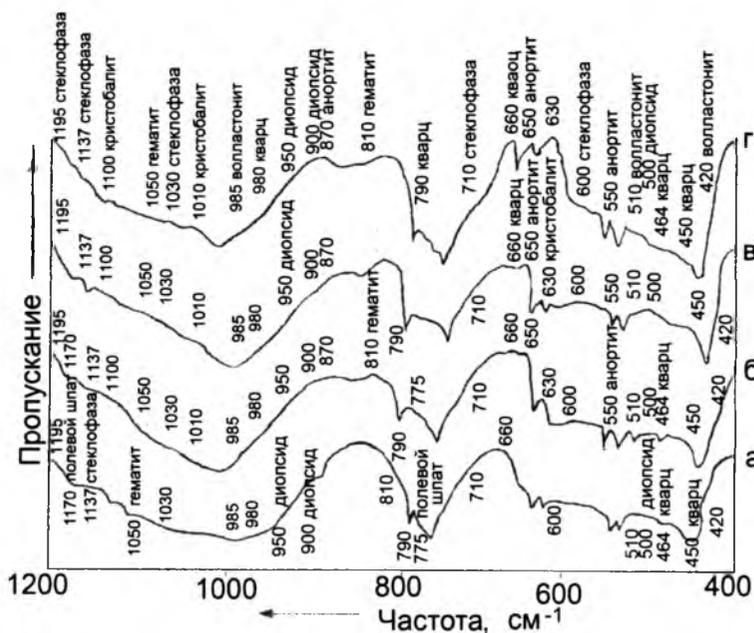


Рис. 3. ИК-спектры образцов. Температура обжига, °С: а — 950; б — 1000; в — 1050; г — 1100

дегидратации глинистого вещества. А при температуре обжига композиции 900 °С диопсид еще не вступает во взаимодействие с продуктами распада глинистых масс и существует как отдельная фаза.

При повышении температуры обжига до 1000 °С на рентгенограмме исследуемых образцов появляются линии анортита (0,153, 0,315, 0,320 и 0,408 нм) и кристобалита (0,149, 0,211 и 0,404 нм), что свидетельствует о начале их кристаллизации (см. рис. 2, б). Образование анортита и кристобалита при температуре 1000 °С подтверждается ИК-спектром, который показал соответственно характерные для кристобалита и анортита полосы поглощения 550, 650; 870 и 630, 1010 см<sup>-1</sup> на ИК-спектре (рис. 3, б).

В работах [26, 27] приводятся данные о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамического материала, полученного на основе традиционных природных глин при обжиге в интервале температур 1000—1100 °С. Рост прочности керамики авторы связывают с образованием анортита.

В работах [28, 29] показано, что образование каркасов из тетраэдрических групп  $AlO_4$  и  $SiO_4$  имеет место при одновременном участии в структуре относительно крупных по размерам катионов с невысоким зарядом, например  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и др. Такими являются многочисленные представители групп полевых шпатов, анортита, цеолитов, муллита, т.е. силикаты, содержащие группы  $AlO_4$  с четверной координацией.

Группа  $[AlO_4]$  имеет избыточный отрицательный заряд по сравнению с группой  $[SiO_4]$ , поэтому при встраивании группы алюминия в кремнекислородную структурную сетку по схеме необходим щелочной ион как компенсатор избыточного отрицательного заряда в группе кремния [28, 29]. По данным авторов работ [28, 29], группа  $[AlO_4]$  наиболее устойчива в присутствии крупных катионов — натрия, калия, каль-

ция. Мелкие катионы требуют избытка над соотношением  $Me_2O/Al_2O_3$  для обеспечения перевода алюминия в четверную координацию. Катион кальция способствует частичному переходу ( $AlO_4$ ) в ( $AlO_6$ ), т.е. переходу тетраэдра в октаэдр [28, 29], что способствует кристаллизации анортита [28, 29]. Симметрия куба и октаэдра заведомо выше, чем у тетраэдра, поэтому октаэдр более устойчив, чем тетраэдр.

Увеличение температуры обжига до 1050 °С к особым изменениям не приводит, за исключением увеличения содержания кристобалита и анортита (увеличение пиков, см. рис. 2, в). Уменьшение содержания полевого шпата связано с переходом части его в стекло (см. рис. 2, в). Коэффициент преломления у  $SiO_2$  равен 1,475, а у стеклофазы исследуемых образцов из исследуемого материала — 1,58, что свидетельствует об образовании в исследуемом материале щелочезелестистого стекла.

Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1100 °С приводит к увеличению содержания стекла, которое способствует повышению физико-механических свойств. При увеличении температуры обжига до 1100 °С содержание анортита, диопсида и кристобалита увеличивается, гематита — снижается (частично переходит в стекло), а полевой шпат исчезает, вероятно, полностью переходит в стекло (см. рис. 2, г).

Физико-механические показатели образцов, обожженных при различных температурах, приведены в табл. 5.

Таблица 5. Физико-механические показатели образцов

Показатели	Температура обжига, °С			
	950	1000	1050	1100
Водопоглощение, %	10,2	9,1	7,8	7,5
Прочность на сжатие, МПа	10,4	12,8	15,7	17,2
Морозостойкость, циклы	38	42	55	73

Как видно из таблицы, образцы, полученные на основе межсланцевой глины

и ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома в интервале температур 950—1100 °С, имеют марки соответственно температуре обжига: от М100 до М175. Наиболее высокие марки имеют кирпичи, обожженные при температурах 1050 и 1100 °С, которые имеют обозначения соответственно М150 и М175.

### Заключение

Получен керамический образец на основе отходов горючих сланцев — межсланцевой глины и черной металлургии — ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома без применения природных традиционных материалов.

При температуре обжига 950 °С в образцах образуются гематит, волластонит, диопсид и жидкая фаза, которая снижает температуру обжига.

Волластонит создает плотный каркас, препятствующий изменению прежнего объема образца, т.е. заметно снижает напряжения и усадку керамических изделий, а применение диопсида эффективно в производстве строительной керамики различного назначения.

При повышении температуры обжига до 1000 °С в образцах образуются анортит и кристобалит. Анортит способствует повышению прочности образцов.

Увеличение температуры обжига до 1050 °С к особым изменениям не приводит, за исключением увеличения содержания кристобалита и анортита. Уменьшение содержания полевого шпата связано с переходом части его в стекло. Коэффициент преломления у  $\text{SiO}_2$  равен 1,475, а у стеклофазы исследуемых образцов из исследуемого материала — 1,58, что свидетельствует об образовании в исследуемом материале щелочезелезистого стекла.

Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1100 °С приводит к увеличению со-

держания стекла, которое способствует повышению физико-механических свойств. При увеличении температуры обжига до 1100 °С содержание анортита, диопсида и кристобалита увеличивается, гематита снижается, а полевой шпат исчезает, вероятно, переходит полностью в стекло.

Образцы, полученные на основе межсланцевой глины и ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома в интервале температур 950—1100 °С, имеют марки соответственно температуре обжига от М100 до М175. Наиболее высокие марки имеют кирпичи, обожженные при температурах 1050 и 1100 °С, которые имеют марки соответственно М150 и М175.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Шамаева Н.В., Борислова Т.Н., Константинова Е.М., Войнова В.В. Термическое поведение смесей на основе метакаолина и гидроксида натрия // Стекло и керамика. 2020. № 1. С. 10—16.
2. Гайшун А.С., Гайшун Е.С., Ковалеристова Е.В., Явруян Х.С. Керамические материалы на основе технического сырья угольного ряда // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2019. Т. 46. № 1. С. 152—159.
3. Котляр В.Д., Явруян Х.С. Стеновые керамические изделия на основе тонкодисперсных продуктов переработки терриконов // Строительные материалы. 2017. № 4. С. 38—41.
4. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Взаимосвязь фазового и химического составов с долговечностью керамического материала возрастом более 800 лет из Жироновской крепостной стены (Испания) // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 3. С. 98—104.
5. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Study of the Distribution of Iron Oxides in Intershale Clay and Oil Sludge Porous Filler with Mossbauer Spectroscopy // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. Iss. 4. P. 703—707.
6. Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Formation of glaze coatings of clinker bricks based on raw kaolin and aluminnun-containing nanotechnogenic raw materials // Inorganic materials: applied research. 2018. V. 9. N 4. P. 588—594.
7. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Use of Nonferrous Metallurgy Waste: Clayey Portion of the Zirconium Ore Gravity Tailings and Pyrite Cinders in Tile-Making // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. 2020. V. 989. P. 47—53.
8. Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Innovative Approaches to Using Kazakhstan's Industrial Ferrous and Nonferrous Tailings in the Production of Ceramic Materials // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. 2020. V. 989. P. 54—61.
9. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Исследование влияния нанотехногенного сырья и шамота на структурно-реологические свойства керамических масс и физико-механические

- свойства кислотоупоров // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 12. С. 548—557.
10. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Окислительные процессы при обжиге пористого заполнителя на основе отходов нефтесланцевой глины // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 8. С. 352—358.
  11. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Исследование методом ЯГР-спектроскопии распределение оксидов железа в пористом заполнителе на основе межсланцевой глины и нефтяного шлама // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 1. С. 41—46.
  12. Абдрахимов В.З. Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 9. С. 406—413.
  13. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Структура пористости пористого заполнителя на основе горелой породы, глиежей и жидкостекольных композиций // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 8. С. 354—360.
  14. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2016. № 11. С. 43—47.
  15. Кайракбаев А.К., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование отходов обогащения цветной и черной металлургии Казахстана в производстве керамических материалов // Экология и промышленность в России. 2019. Т. 23. № 6. С. 12—16.
  16. Кайракбаев А.К., Абдрахимов В.З. Использование шлакопылевого отхода от производства феррохрома для получения пористого заполнителя способствует охране окружающей среды // Экологическая химия. 2018. Т. 27. № 6. С. 340—348.
  17. Кайракбаев А.К., Абдрахимов В.З. Исследование технических свойств отхода черной металлургии — ферропыли из самораспадающихся шлаков низкоуглеродистого феррохрома // Вестник Актыюбинского университета им. С. Баишева. 2019. № 1. С. 139—144.
  18. Патент 2602623. С1 С04В 14/24. Композиция для производства пористого заполнителя / Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З., Кайракбаев А.К. Заявл. 06.10.15. Опубл. 20.11.2016. Бюл. № 32.
  19. Абдрахимов В.З. Снижение экологического ущерба экосистемам за счет использования межсланцевой глины и золошлакового материала в производстве кирпича и пористого заполнителя // Уголь. 2018. № 10. С. 76—83.
  20. Абдрахимов В.З. Исследование тепломассобменных процессов при обжиге керамических материалов на основе межсланцевой глины и нефтяного шлама // Бурение и нефть. 2019. № 3. С. 52—55.
  21. Литвинова Г.И., Пирожкова М.И. Петрография неметаллических включений. М.: Металлургия, 1972. 184 с.
  22. Петров В.П., Белянкина Е.Д., Козырев В.В. Волластонит. М.: Наука, 1982. 112 с.
  23. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование волластонита в производстве керамических изделий // Материаловедение. 2004. № 10. С. 47—52.
  24. Абдрахимов В.З. Волластонит в керамических материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 7. С. 41—44.
  25. Сафронова Т.В., Верещагин В.И., Баяндина Е.В. Строительная керамика на основе композиций низко- и среднепластичного глинистого и диоксидового сырья // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 2. С. 154—162.
  26. Сулейменов С.Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах и минеральных отходах промышленности. М.: Манускрипт, 1996. 298 с.
  27. Сайбулатов С.Ж. Исследование влияния состава зол на фазовые превращения в золокерамике // Комплексное использование минерального сырья. 1985. № 11. С. 78—81.
  28. Куколев Г.В. Химия кремния и физхимия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 250 с.
  29. Пашенко А.А., Мясников А.А., Мясникова У.А., Старчевская Е.А., Гумен В.С., Круглицкая В.Я., Шевченко Л.А., Городов В.С., Алексеев Н.В., Сербин В.П. Физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1986. 368 с.

## ВНИМАНИЕ!

В связи с участвовавшими случаями распространения контрафактной продукции и невыполнения договорных обязательств со стороны некоторых подписных агентств убедительная просьба оформлять подписку только в рекомендуемых агентствах (список агентств приведен ниже). Также напоминаем, что все журналы, выпускаемые ООО «Наука и технологии», снабжены голограммой на первой стороне обложки. При отсутствии голограммы просьба незамедлительно сообщать об этом в издательство по тел. (495)223-09-10 или e-mail: market@nait.ru.

### Рекомендуемые подписные агентства:

ООО «УРАЛ-ПРЕСС», ООО «АГЕНТСТВО «КНИГА-СЕРВИС», ООО «ИНФОРМ-НАУКА».