

Выводы

Разработан способ получения тонкой керамики из бессвинцового пьезокерамического материала — ниобата калия-натрия, основанный на технологии шликерного литья. Усовершенствована установка для литья шликера. Получены шликерные плен-

ки шириной 110 и толщиной от 0,05 до 0,23 мм, на основе которых изготовлены керамические элементы (в виде дисков) толщиной 0,08, 0,12 и 0,16 мм с выраженной морфологической и частично кристаллографической текстурой.

Список использованной литературы

1. Пьезокерамические электроакустические преобразователи мембранного типа / Н.А. Спиридонов, Л.Г. Гусакова, О.Г. Кременев и др. // Ж. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2006. — Т. 63, № 3. — С. 14–16.
2. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. — М.: Мир, 1974. — 290 с.
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. — М.: Энергия, 1976. — 335 с.
4. Попильский Р.Я. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.
5. Влияние поверхностно-активных веществ различной химической природы на формирование нанодисперсных ЦТС-порошков / Л.Г. Гусакова, Н.А. Спиридонов, В.М. Погибко и др. // Збірник наукових праць. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2004. — Т. 2, № 4. — С. 1269–1274.
6. Особенности компактирования нанодисперсных ЦТС-порошков методом прессования / Л.Г. Гусакова, В.Ф. Раков, Д.В. Кузенко и др. // Матеріали II Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», 2008. — С. 374–378.
7. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П.А. Ребиндер. — М.: Наука, 1978. — 368 с.
8. Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tan et al. // Nature. — 2004. — V. 432. — P. 84–87.
9. Материалы пьезокерамические. Технические условия: ОСТ 11044-87
10. Malik B. Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics / B. Malik, J. Bernard, J. Holic et al. // J.Europ.Ceram Soc. — 2005. — V. 25. — P. 2707–2711.

Надійшла до редколегії 24.06.2011

© Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Раков В.Ф.,
Погибко В.М., Кисель Н.Г., 2012

УДК 628.518:539.16

Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА ПАО «МАРИУПОЛЬСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»

Исследован минералогический состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака. Установлено хорошее соответствие результатов, полученных методом рентгенофазового и петрографического анализа.

Ключевые слова: доменный шлак, минералогический состав, петрографический анализ, вяжущие материалы.

Досліджено мінералогічний склад гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку. Встановлено добру відповідність результатів, отриманих методом рентгенофазового і петрографічного аналізу.

Ключові слова: доменний шлак, мінералогічний склад, петрографічний аналіз, в'язучі матеріали.

Металлургическая промышленность, включающая черную и цветную металлургию, коксовое и

прокатное производство, а также смежные вспомогательные объекты и процессы, является одной из наибо-

лее загрязняющих и нерациональных отраслей промышленности. В Украине отходы металлургических предприятий дополняют уже существующие горы отходов в среднем на 80–100 млн. т ежегодно, при этом выход доменных шлаков на 1 т чугуна составляет 0,6–0,7 т [1, 2].

Под отвалами шлаков «погребено» около 200 тыс. га плодородных земель. Поэтому в настоящее время особенно актуальной становится задача утилизации отходов металлургической промышленности, степень использования которых до сих пор остается недостаточной. Отечественная и зарубежная практика показывает, что большинство отходов может быть вторично эффективно использовано в металлургии, производстве строительных материалов и др. Дело в том, что в отличие от природных силикатов шлаковые расплавы имеют относительно постоянный химический состав [3]. Оксидный состав доменных шлаков, %: CaO 29-30, MgO 0-18, Al₂O₃ 5-23 и SiO₂ 30-40. В небольшом количестве в них содержатся оксиды железа 0,2-0,6%, марганца 0,3-1%, а также сера 0,5-3,1%. Оксиды, входящие в шлаки, образуют разнообразные минералы, такие как силикаты, алюмосиликаты, ферриты и др. [1].

Преимущества использования металлургических шлаков в сфере природоохранной деятельности вместо естественных материалов состоят в следующем: низкая стоимость материала, возможность изготавливать из шлаковых материалов различные элементы конструкций, использование в качестве вяжущих материалов, высвобождение площадей из-под отвалов у предприятий-производителей, возможность экономии природных ресурсов и снижения нагрузки на природную среду в районах добычи полезных ископаемых [4].

Доменные шлаки находят широкое использование в дорожном строительстве, общестроительных работах при подготовке территорий, при производстве строительных материалов и изделий [4]. Из металлур-

гических шлаков получают шлаковый щебень, шлаковую вату, применяемую как теплоизоляционный материал. Гранулированные доменные шлаки используют для получения шлакопортландцемента и шлакощелочных цементов [1]. Перспективы использования в производстве вяжущих материалов в первую очередь определяются минералогическим составом отвальных доменных шлаков.

Целью работы являлось изучение минералогического состава гранулометрических фракций доменного шлака ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» (ПАО «ММК»).

Экспериментальные методы исследования. Представительская проба доменного шлака отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [5]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит на виброплощадке. Выделены фракции, мм: >20, 10-20, 5-10, 2,5-5, 1,25-2,5, 0,63-1,25, <0,63. В дальнейшем исследованы фракции, мм: >20, 2,5-5, <0,63.

Петрографический анализ проб отвального доменного шлака ПАО «ММК» проводился при помощи микроскопа МИН-8 и Nu-2E в проходящем свете в иммерсионных препаратах и прозрачных шлифах. Исследованы кристаллическая и аморфная компоненты отвального доменного шлака.

Результаты петрографического анализа фракций отвального доменного шлака ПАО «ММК».

Проба фракции >20 мм неоднородна по структуре с преобладанием порфиоровидной и мелкокристаллической структур. Участки с определенной структурой имеют размер 0,4-4 мм. На поверхности присутствует большое количество пор округлой, овальной формы от 0,043 до 3,0 мм.

В участках с порфиоровидной структурой (рис. 1) зарегистрированы крупные кристаллы ранкинита 3CaO·2SiO₂ изометричной, идиоморфной, коротко-призматической

форми размером 40-160 мкм, максимум 160 мкм.

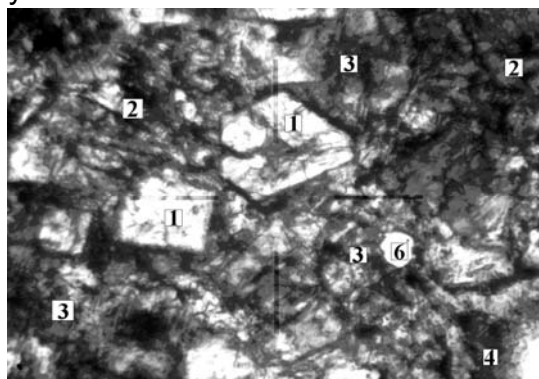
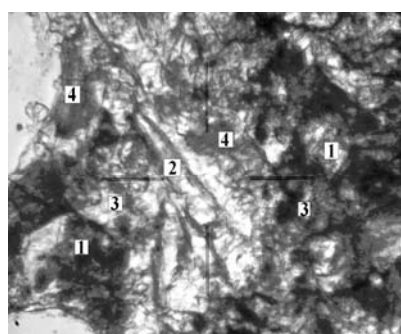


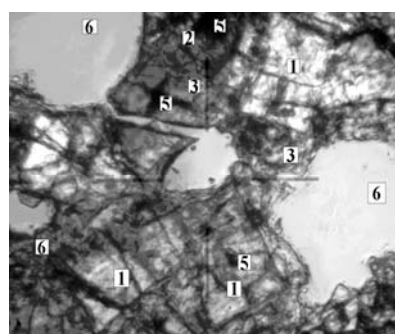
Рис. 1. Участок шлака фракции >20 мм с порфирированной структурой: 1 - ранкинит; 2 - псевдоволластонит; 3 - мелилиты; 4 - пироксены; 5 - сульфиды; 6 - поры

В небольшом количестве присутствуют удлиненно-призматические кристаллы псевдоволластонита до 120 мкм в длину (рис. 2 а). Оба эти минерала располагаются среди основной массы мелилита. Мелилит наблюдается в виде таблетчатых, призматических и неправильной формы зерен размером 15-40 мкм, максимум 60 мкм (рис. 2, б). Кристал-

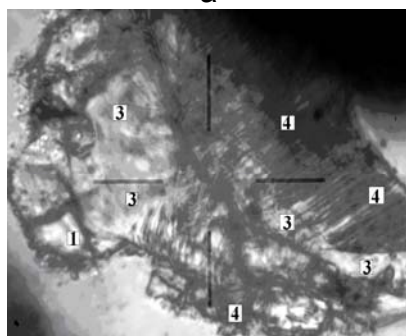
лы мелилита слабо-анизотропные и почти изотропные, $N_{cp}=1,642-1,654$, по составу близки к соотношению в твердом растворе 50% геленита и 50% окерманита. Иногда в кристаллах мелилита наблюдаются включения удлиненно-призматических кристаллов, изометричных и скелетных выделений до 40 мкм в длину β - $CaO \cdot SiO_2$ (рис. 2б). Возможно также частичное образование α - $CaO \cdot SiO_2$, так как ларнит, белит и бредигит не различаются под микроскопом. Выделены включения удлиненно-призматических (до 40 мкм в длину), субпараллельных кристаллов пироксенов зеленовато-буровой окраски, с плеохроизмом, по-видимому, диопсид — минерал гедембергитового ряда $CaO(Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2$ (рис. 2 в). В кристаллах ранкинита и в основной массе иногда наблюдаются включения крестообразных сростков до 20 мкм длиной ольдгамита CaS с размером кристаллов 4-6 мкм (рис. 2 б, г).



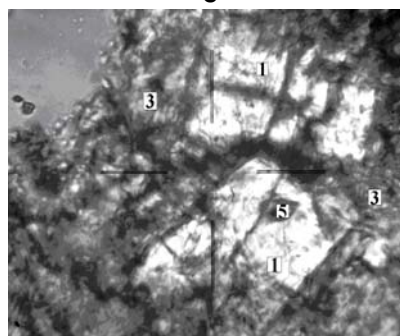
а



б



в

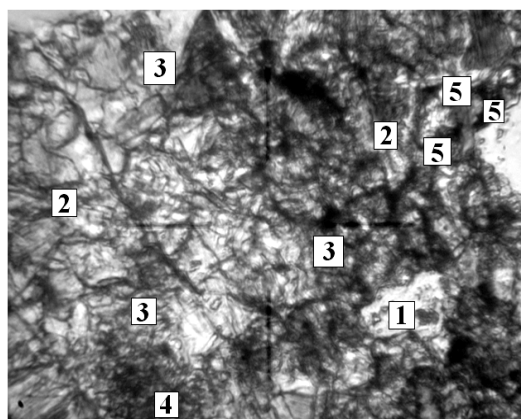


г

Рис. 2. Кристаллы участка шлака с порфирированной структурой фракции >20 мм. Обозначения аналогичны рис. 1

Встречаются включения кубических темных кристаллов сульфидов Fe: FeS, Fe_{1-n}S, троллита, пирротина, иногда образующих скопления (рис. 2 б, г).

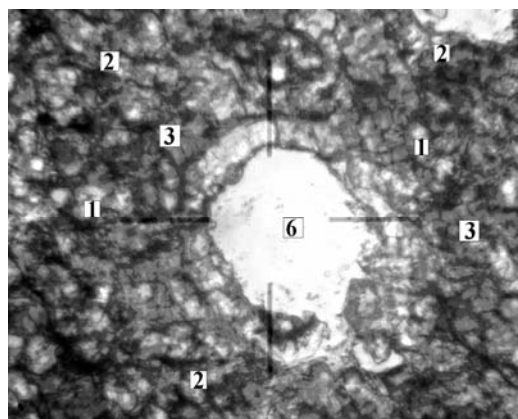
Различаются редкие пластинки с *N* близким к лейциту β-KSi₂AlO₆. В небольшом количестве в основной массе наблюдается частично девитрифицированное стекло и округлые



а

металлоподобные включения до 40 мкм размером.

Участки с мелкокристаллической структурой имеют аналогичный качественный минеральный состав, но отличаются размером кристаллов: от 4-12 мкм до 8-20 мкм, максимум 40 мкм (рис. 3 а, б). Количественное соотношение минералов в участках с различной структурой варьирует.



б

Рис. 3. Участки шлака фракции >20 мм с мелкокристаллической структурой. Обозначения аналогичны рис. 1

На поверхности обломков шлака наблюдается белая рыхлая корочка, состоящая из «вторичных» минералов, образовавшихся в процессе взаимодействия шлака с водой и воздухом. Различаются тонкозернистые (4–12 мкм) агрегаты, состоящие из кальцита CaCO₃ и портландита Ca(OH)₂.

Проба фракции 2,5-5 мм на 50% состоит из обломков гранита и на 50% из обломков шлака. Гранит состоит из крупных монокристаллов кварца, полевых шпатов, слюдяных и темноцветных минералов. Среди полевых шпатов преобладает микроклин и ортоклаз — K₂O·Al₂O₃·6SiO₂, в небольшом количестве присутствуют плагиоклазы кислого состава альбит и олигоклаз Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ с 0–20% CaO·Al₂O₃·2SiO₂. Из слюдяных минералов наблюдаются биотит K₂O·6(Mg,Fe)O(Al,Fe)₂O₃·6SiO₂·H₂O и мусковит K₂O·Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O. Среди темноцветных минералов присутствуют роговая обманка, пироксены. Как включения в кварце присутствует

рутил, циркон, турмалин и другие акцессорные минералы. Присутствие гранитной компоненты отходов можно объяснить совместным складированием отходов различного происхождения на территории отвала и некорректностью отбора проб.

Шлак данной фракции имеет мелкокристаллическую структуру. Размер кристаллов в основном 4–12 мкм, максимум 20 мкм. В сравнении с пробой фракции >20 мм, проба фракции 2,5–5,0 мм отличается несколько большим содержанием β-2CaO·SiO₂ (или α'), в отдельных обломках β-2CaO·SiO₂ образует удлиненно-призматические кристаллы до 80 мкм в длину.

Проба фракции <0,63 мм. По минеральному составу и структуре проба <0,63 мм подобна пробе 2,5-5 мм. Она содержит 20–30% обломков гранита и 70–80% обломков шлака.

Количественные результаты петрографического анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты петрографического анализа гранулометрических фракций отвального доменного шлака ПАО «ММК»

Примерное количественное соотношение минералов, %	Массовая доля (%) фаз в гранулометрической фракции, мм				
	>20	2,5–5,0		<0,63	
	Шлак 100%	Гранит 50%	Шлак 50%	Гранит 20-30%	Шлак 70-80%
1	2	3	4	5	6
Ранкинит $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	20-25	-	15-20	-	15-20
Псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$	13-17	-	10-15	-	15-20
Ларнит, бредигит $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$	4-6	-	8-12	-	10-12
Мелилиты (окерманит-геленит)	38-42	-	40-45	-	44-46
Пироксены	5-7	-	5-7	-	5-7
Ольдгамит CaS	2-4	-	3-5	-	3-5
Сульфиды железа	1-3	-	2-4	-	2-4
Стеклофаза	5-7	-	5-7	-	5-7
Лейцит	Следы до 1%	-	Следы	-	Следы
Металлические включения	Следы до 1%	-	Следы до 1%	-	Следы до 1%
Кварц	Следы	25-30	-	25-30	-
Микроклин, ортоклаз	-	30-35	-	30-35	-
Плагиоклазы (альбит- олигоклаз)	-	10-20	-	10-15	-
Слюды, мусковит, биотит	-	5-10	-	5-10	-
Темноцветные: пироксены, роговая обманка	-	5-10	-	5-10	-
Акцессорные минералы: рутил, циркон	-	Следы до 1%	-	Следы до 1%	-
«Вторичные» минералы: кальцит, портландит * - сверх 100 %	3-5*	-	2-4*	-	3-5*

Достоверность минералогического состава отвального доменного шлака ПАО «ММК» доказана хорошим соответствием результатов количественного анализа, полученных различными методами исследования. Сравнительный анализ данных петрографического и ранее проведенного рентгенофазового [6, 7] анализа фракций шлака показывает хорошее соответствие массовых долей минералов ранкинита, псевдоволластонита, бредигита, мелилитов и пироксенов (энстатит). Вместе с тем, в данных петрографического анализа по сравнению с результата-

ми рентгенофазового исследования завышены массовые доли минералов ранкинита, псевдоволластонита и мелилитов во фракции 2,5–5,0 мм и занижено содержание пироксенов во фракциях 2,5–5,0 и <0,63 мм.

Отличительной чертой результатов петрографического анализа является дополнительное обнаружение небольших количеств ольдгамита, сульфидов железа, металлических включений и «вторичных минералов» (кальцит, портландит) в шлаковой компоненте фракций по сравнению с рентгенофазовым методом исследования.

Расчет массовой доли аморфного состояния вещества в отвальном доменном шлаке ПАО «ММК». Обычно присутствие веществ в аморфном состоянии подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах образцов шлаков [8]. В рассматриваемом случае на дифрактограммах всех гранулометрических фракций шлака волнистый фон отсутствовал. Дифрактограммы соответствовали веществам в кристаллическом состоянии. Петрографическим же анализом было обнаружено небольшое количество стекла, большей частью девитрифицированного. Для более точного определения массовой доли кристаллического (a) и аморфного состояния веществ ($1-a$) во фракции

>20 мм отвального доменного шлака провели расчет по уравнению:

$$ax_1 + (1-a)x_2 = x_3,$$

где x_1 , x_2 , x_3 — соответственно массовая доля (%) SiO_2 в кристаллическом, аморфном состояниях и общее содержание SiO_2 согласно элементному анализу во фракциях шлака.

$x_1 = 44,18\%$ определена по данным рентгенофазового анализа [7];

$x_2 = 5-7\%$ определена по данным петрографического анализа;

$x_3 = 30,22\%$ определена по данным микрорентгеновского анализа [7].

Результаты расчета среднего содержания кристаллического и аморфного состояний вещества приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчета средней массовой доли кристаллического и аморфного состояния веществ во фракции >20 мм отвального доменного шлака ПАО «ММК»

Состояние вещества	Массовая доля (%) состояний веществ	
	максимальная	минимальная
кристаллическое	69,4	66,5
аморфное	33,5	30,6

Шлак на 66,5–69,4% состоит из веществ в кристаллическом состоянии. Массовая доля аморфного состояния достаточно высока, если принять во внимание, что шлак является отвальным, то есть медленно охлажденным. Однако сравнение расчетных данных с другими отвальными доменными шлаками, например, предприятия ОАО «Запорожсталь» [8], показывает, что содержание аморфного состояния веществ в отвальном шлаке ПАО «ММК» существенно ниже. Расчет проведен для фракции >20 мм отвального шлака. Для других гранулометрических фракций можно сделать предположение об уменьшении содержания аморфной компоненты, так как массовые доли шлака в образце менее 100%.

Перспективы утилизации отвального доменного шлака ПАО «ММК» определяются множеством факторов, среди которых минералогический состав является одним из основных. Минералогический и оксидный составы отвального шлака близки таковым для минеральных вяжущих веществ (портландцементного клинкера), поэтому отвальный шлак может быть рекомендован к использованию в производстве вяжущих материалов. В работе [7] нами показано, что согласно оксидному составу и модульной классификации отвального доменного шлака можно рекомендовать гранулометрическую фракцию 2,5–5,0 мм в качестве сырьевого компонента в производстве портландцементного клинкера вместо глинистого компонента. При обжиге минералы распадаются до оксидов,

из которых образуются минералы цементного клинкера. В данном случае малое содержание аморфной компоненты шлака не имеет существенного значения, так как при высокотемпературной обработке происходит кристаллизация стеклообразных соединений.

Второе направление утилизации отвального шлака в качестве компонента шлакопортландцемента при совместном помоле цементного клинкера и шлака связано с наличием в шлаке гидравлически активных минералов: окерманита, псевдоволластонита, бредигита. Безусловно, невысокое содержание аморфной компоненты несколько снижает химическую активность минералов шлака и, следовательно, его гидравлическую активность. Однако, высокая массовая доля гидравлически активных минералов, подтвержденная результатами петрографического анализа, позволяет утверждать, что фракции шлака (предпочтительно 2,5–5,0 мм) могут использоваться в качестве компонен-

та шлакопортландцемента без потери его минералами гидравлической активности.

Выводы:

– Доказана достоверность результатов по минералогическому составу отвального доменного шлака ПАО «ММК». Наблюдается хорошее соответствие массовых долей главных минералов шлака, обнаруженных различными методами исследования.

– Экспериментально определена высокая массовая доля минералов, обладающих гидравлической активностью: окерманита, псевдоволластонита, бредигита.

– Отвальный доменный шлак ПАО «ММК» является хорошо закристаллизованным. Массовая доля аморфного состояния вещества менее 33,5%.

– Обоснованы направления утилизации отвального доменного шлака ПАО «ММК» в производстве вяжущих материалов.

Список использованной литературы

1. Экология города: учебник / под ред. Стольберга Ф. В. — К.: Либра, 2000. — 464 с.
2. Эколого-экономические основы ресурсосбережения: монография / под ред. канд. экон. наук, доц. И.Н. Сотник. — Суммы: ИТД «Универсальная книга», 2006. — 229 с.
3. Краснянский М. Е. Утилизация и рекуперация отходов: учебное пособие / М.Е.Краснянский. — издание 2-е, исправленное и дополненное. — Х: Бурун и К. — К: КНТ, 2007. — 288 с.
4. Украинский опыт использования металлургических шлаков [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru>.
5. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. — Киев, 1987. — С. 21.
6. Калмыкова Ю.С. Перспективы использования отвальных доменных шлаков как компонентов вяжущих веществ / Ю.С. Калмыкова // Сб. научн. трудов XVIII междунар. научно-технич. конф. «Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». — Х.: УкрВОДГЕО, 2010. — С. 73–80.
7. Хоботова Э.Б. Отвальный доменный шлак как сырьевой компонент производства вяжущих веществ / Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова // Экология и промышленность. — 2011. — № 1. — С. 35–40.
8. Уханёва М.И. Минералогия отвального доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер // Проблемы охраны навкол. природного середовища та екол. безпеки: Зб. наук. праць. — 2010. — Вип. XXXII. — С. 217–233.

Надійшла до редколегії 12.07.2011

© Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С., 2012