

В табл. 4 приведены сравнительные характеристики физико-химических и термических свойств петроситаллов и каменного литья оптимальных составов.

Подтверждена возможность получения высокоизносоустойчивых и химически стойких пироксеновых петроситаллов и каменного литья на основе горных пород кристаллического фундамента Беларуси – гранитоидов и метадиабазов. Изучен механизм кристаллизации стекол пироксенового состава и подтверждено, что критериальным фактором, обеспечивающим вышеуказанный комплекс свойств, является формирование в стеклокристаллических материалах химически устойчивого и механически прочного пироксенового твердого раствора из диопсида – $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, алюмодиопсида – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$; алюмоавгита – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$. Использование гранитных отсеков Микашевичского РУП «Гранит» исключает сложный процесс селективной добычи метадиабазов в карьере, обеспечивая при этом решение задач материал- и ресурсосбережения, а также импортозамещения.

Благодаря комплексу высоких механических и химических свойств, применение изделий из петроситалла и каменного литья возможно в различных отраслях промышленности и техники, где условия эксплуатации сопряжены с комбинированным воздействием трения различной природы и агрессивных сред.

Список литературы

1. Безбородов М.А. Стеклокристаллические материалы. – Минск: Наука и техника, 1982.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. – Минск: БГТУ, 1974.
3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1988.

**С.Е.Баранцева, Л.Ф.Папко, Ю.Г.Павлюкевич, Ю.С.Радченко,
Ю.А.Климош**

Белорусский государственный технологический университет, Минск

ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКОЛ, СТЕКЛОВИДНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Установлена возможность использования отходов обогащения железных руд в качестве сырьевой основы для получения стекол, стекловидных и стеклокристаллических материалов и определены их основные физико-химические свойства. Изучены цветовые характеристики архитектурно-строительных стекол, особенности формирования структуры

и фазового состава глазурных покрытий и стеклокристаллических материалов.

Ключевые слова: стекло, фриттованная глазурь, петроситалл, каменное литье.

Отходы обогащения железных руд Околовского месторождения образуются в результате магнитной сепарации железистых кварцитов и представлены «хвостами» сухой и мокрой магнитной сепарации. Химический состав их характеризуется содержанием следующих оксидов, 5 (здесь и далее по тексту приведено массовое содержание): SiO_2 49,97–61,05; $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 6,04–6,7; Fe_2O_3 2,41–10,0; FeO 14,72–18,94; MnO 0,21–0,40; CaO 6,43–7,40; MgO 4,04–5,12; K_2O 0,3–0,5; Na_2O 0,83–1,2; P_2O_5 0,69–0,88; п.п.п. 1,21–2,64. По минеральному составу это преимущественно амфиболитовые кварциты, содержащие в качестве примесей минералы группы хлорита, гематита и магнетита [1].

Анализ химического и минерального состава показал, что отходы обогащения железистых кварцитов представляют значительный интерес как сырьевой компонент при получении силикатных материалов различного назначения.

С целью решения вопросов ресурсосбережения и экологии, определения возможных путей утилизации продуктов обогащения природных железосодержащих кварцитов Околовского месторождения в работе проведены комплексные исследования по использованию этого сырья для получения стекол, стекловидных и стеклокристаллических материалов.

Для исследования использованы измельченные пробы отходов сухой и мокрой магнитной сепарации железных руд с размером частиц соответственно не более 1 мм и 0,1 мм.

Синтез опытных стекол производился путем сплавления шихт, для составления которых в качестве сырьевых материалов использовались отходы обогащения железных руд, песок кварцевый, борная кислота, сода кальцинированная, мел, доломит, карбонаты магния и бария, оксид цинка, технический глинозем.

Варка стекол проводилась в газовой печи периодического действия с выдержкой при температуре 1430–1450°C в течение 1 ч. Температура выработки составляла 1200–1300°C. Кристаллизационная способность опытных стекол определялась в градиентной электрической печи в интервале температур 600–1000°C в течение 1 ч. Термическая обработка образцов с целью ситаллизации осуществлялась в электрической печи. Расплавы для получения каменного литья отливались в металлические формы и кристаллизовались «сверху» в электрической печи.

Физико-химические свойства синтезированных материалов определялись по стандартным методикам, принятым в технологии стекла и стеклокристаллических материалов.

Стекловидные покрытия формировались путем нанесения суспензии, полученной из тонкомолотого стекла, на керамическую подложку. Термическая обработка полученных образцов проводилась в интервале температур 850–1050°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Стекла архитектурно-строительного назначения. Отходы обогащения железных руд использовались в качестве алюмосиликатного сырья при синтезе стекол промышленных составов, содержащих, 5: SiO₂ 72,0–73,3; Al₂O₃ 1,0–2,0; CaO+MgO 10,0–10,5; Na₂O+K₂O 13,5–15. Отбор проб при синтезе стекол и их рентгенофазовый анализ свидетельствуют о завершенности процессов стеклообразования при температурах 1100–1200°C, следовательно, наличие в составе отходов тугоплавких минеральных фаз (амфиболов, магнетита) не влияет на скорость процессов стекловарения.

Использование отходов сухой магнитной сепарации в шихтовом составе стекол обеспечивает получение интенсивно окрашенных стекол без введения красителей. Цветовая гамма стекол представлена сине-зелеными тонами при интегральном светопропускании образцов толщиной 3,75 мм, составляющем 50–60%. Высокий уровень поглощения обусловлен введением с амфиболитовыми кварцитами в состав стекол оксидов железа (до 1,5 мас. %). В связи с различием в поглощающей способности ионов железа цветовые характеристики стекол определяются соотношением Fe²⁺/Fe³⁺, которое регулируется изменением окислительно-восстановительных условий синтеза. Синие тона в окраске стекол при максимуме пропускания на спектральных кривых в области длин волн 490–500 нм связаны с преобладанием Fe²⁺ в составе структурных групп [Fe²⁺O_{6/2}]. С повышением окислительного потенциала отмечается смещение максимумов пропускания в область длин волн 560 нм (зеленые тона в окраске стекол), что связано, очевидно, с преобладанием структурных групп [Fe³⁺O_{4/2}].

С целью расширения цветовой гаммы стекол апробировалось дополнительное введение красителей в железосодержащие стекла. Спектры пропускания стекол приведены на рис. 1. При окрашивании стекол комбинацией красителей Fe₂O₃(FeO)-CuO в зависимости от их количественного соотношения и окислительно-восстановительных условий получены желто-зеленые и синева-зеленые тона высоких декоративных качеств. Повышенный окислительный потенциал стекломассы обеспечивает желто-зеленый оттенок стекла и высокое пропускание как в видимой, так и в ближней инфракрасной области спектра, что является следствием существенного снижения содержания Fe²⁺. CuO является окислителем по отношению к FeO, т.е. смещает равновесие Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺ вправо.

Спектрально сложные цветовые тона стекол (темно-бирюзовый, сине-серо-зеленый, бронзовый, дымчатый) получены при использовании комбинаций красителей Fe₂O₃(FeO)-Se-CoO, при этом концентрация CoO и

Se составляет от сотых до тысячных долей процента. Получение стекла определенного цветового тона можно представить в виде схемы взаимодействия различных центров окраски, связанных с Se, CoO, FeO, Fe₂O₃ и их комбинациями Fe₂O₂Se, CoSe.

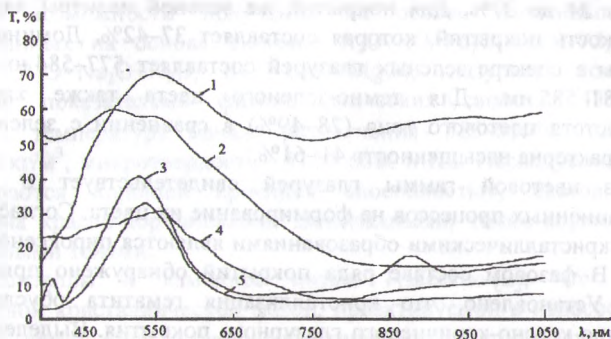


Рис. 1. Спектральные кривые стекол, окрашенных в цвета: 1 – желто-зеленый светлый (CuO); 2 – темно-бирюзовый CoO–0,01; 3 – синевато-зеленый (исход); 4 – сине-серо-зеленый CoO–0,002, Se; 5 – синевато-зеленый темный CuO–1, K₂Cr₂O₇

Синтезированные цветные стекла имеют удовлетворительные технологические свойства; показатели физико-химических свойств не ниже аналогичных показателей стекол промышленных составов.

Фритованные цветные глазури. Синтез и исследование стекловидных покрытий проводили на основе стекол, содержащих, 5: SiO₂ 44,5–63; Al₂O₃ 3,2–9; B₂O₃ 7,5–17; R₂O 2,8–10,3; RO 5,8–12,0; Fe₂O₃ 8–16,5, где R₂O–Na₂O, K₂O; RO – CaO, MgO, BaO и ZnO.

Синтезированные глазурные стекла в зависимости от химического состава имеют следующие температурные характеристики: интервал размягченного состояния 750–950°C; интервал плавления 880–1000°C. Начало взаимодействия глазури с керамической подложкой отмечается при 720–780°C, оптимальный интервал наплавления покрытий составляет 850–1100°C. Получены покрытия разнообразной фактуры (блестящей, полуматовой и матовой) и широкой цветовой гаммы (светло-коричневые, красно-коричневые, шоколадные, желто-зеленые, зеленые, вишневые и черно-вишневые оттенки).

Проведенные исследования цветовых характеристик глазури позволили установить, что для покрытий красно-коричневой цветовой гаммы доминирующая длина волны составляет от 585 нм и выше, чистота тона – от 27 до 48%. Темно-коричневый цветовой оттенок характерен при λ_{дом}, равной 585–605 нм, и насыщенности 14–27%. Если же чистота тона составляет 27–41% при доминирующей длине волны 588–600 нм, то покрытия имеют шоколадный цвет. Для глазури вишневого цвета характерны повышенные значения λ_{дом} – свыше 600 нм, насыщенность при

этом находится в интервале 6–30%. В диапазоне насыщенности до 18% в цвете покрытий присутствуют черные цветовые оттенки. Отмечено, что для покрытий красно-коричневой гаммы яркость (светлота) цвета имеет величину от 34 до 37%. Для покрытий же зеленой палитры характерна большая яркость покрытий, которая составляет 37–42%. Доминирующая длина волны в спектре зеленых глазурей составляет 577–584 нм, темно-зеленых – 581–585 нм. Для темно-зеленого цвета также характерна меньшая чистота цветового тона (28–49%) в сравнении с зеленым, для которого характерна насыщенность 41–61%.

Анализ цветовой гаммы глазурей свидетельствует о влиянии кристаллизационных процессов на формирование их цвета. Согласно РФА, основными кристаллическими образованиями являются пироксеновая фаза и гематит. В фазовом составе ряда покрытий обнаружено присутствие магнетита. Установлено, что кристаллизация гематита обуславливает формирование красно-коричневого глазурного покрытия. Выделение же в глазурах пироксеновой фазы приводит к формированию покрытий в основном матовой и полуматовой фактуры желто-зеленого цвета. Выявлено, что качественное и количественное соотношение выделяющихся кристаллических фаз обусловлено химическим составом и структурой исходных глазурных стекол. Определяющим фактором, влияющим на кристаллизационный процесс, выступает соотношение $(R_2O+RO)/(Al_2O_3+B_2O_3+Fe_2O_3)$ (рис. 2).



Рис. 2. Качественная оценка и положение экспериментальных составов стекол в системе координат $(R_2O+RO) - (Al_2O_3+B_2O_3+Fe_2O_3)$

При избытке оксидов-доноров кислорода (R_2O+RO) кристаллизуется пироксеновая фаза. При их недостатке преобладающая часть ионов железа

находится в шестикоординированном состоянии и образует железокислородные области, что определяет интенсивное выделение при обжиге несиликатной фазы – гематита.

Анализ результатов проведенных исследований позволил сделать выводы о возможности получения на основе изученных стекол, синтезированных на основе системы $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ (где $R_2O=Na_2O+K_2O$, $RO=CaO+MgO$), глазурных покрытий с различными показателями физико-химических свойств: ТКЛР – $(55-68) \times 10^{-7} K^{-1}$, температура начала размягчения – $525-650^\circ C$, плотность – $2440-2650 \text{ кг/м}^3$, микротвердость – $5100-6580 \text{ МПа}$. Исследуемые глазури характеризуются хорошей кроющей способностью, цветовая гамма представлена красно-коричневыми, шоколадными, темно-коричневыми и желто-зелеными тонами.

Петроситаллы и каменное литье. Известно [2], что наиболее благоприятной кристаллической фазой, проектируемой в износостойких и химически устойчивых стеклокристаллических материалах, являются пироксеновые твердые растворы. Анализ химического состава изучаемого сырья определил необходимость их подшихтовки кварцевым песком, доломитом, содой кальцинированной. Стимулирование кристаллизационного процесса проводилось добавкой Cr_2O_3 (1%) с учетом аналогичного влияния достаточного количества оксидов железа (до 25%), присутствующих в отходах обогащения железной руды.

Исследование проведено как на исходной сырьевой основе, так и на композициях с подшихтовкой вышеуказанными материалами. Параллельно изучались эти же составы с добавкой Cr_2O_3 и без нее.

Градиентная кристаллизация стекол и данные дифференциально-термического анализа позволили выбрать наиболее перспективные составы стекол, пригодные для ситаллизации, и температурно-временные параметры их термической обработки.

Исследования показали, что получение стеклокристаллических материалов возможно и без подшихтовки основного исходного сырья, поскольку его специфический состав уже обеспечивает необходимые реологические свойства расплава. Усиление кристаллизационного эффекта и формирование ситалловой структуры стимулируется добавкой оксида хрома.

Синтезированы петроситаллы по классической ситалловой технологии и камнелитые изделия путем кристаллизации горячих отливок при температурах термообработки 800 и $770^\circ C$ соответственно. Рентгенофазовый анализ показал, что формирующаяся минеральная фаза представлена пироксеновым твердым раствором на основе пижонита $(Mg, Fe^{2+}, Ca)(Mg, Fe^{2+})[Si_2O_6]$ и авгита $(Ca, Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti, Al)[(Si, Al)_2O_6]$. При условии мономинеральности фазового состава в материале достигаются значительные показатели его физико-химических свойств, приведенные в табл. 1.

В результате комплексного исследования установлено, что отходы обогащения железистых кварцитов могут успешно использоваться для получения архитектурно-художественных стекол, стекловидных покрытий и стеклокристаллических материалов с комплексом требуемых физико-химических характеристик.

Таблица 1

Основные свойства полученных материалов

Основные характеристики состава	Вид стеклокристаллического материала	
	Петроситалл	Каменное литье
Технологические:	1430–1450	1430–1450
Температура синтеза расплава, °С		
Температура ситаллизации, °С	800	770–790
Время термообработки, ч	1	0,5
Физико-химические:		
Плотность, кг/м ³	3016	2945
Химическая устойчивость в 1н НСl,5	99,68	99,89
Износостойкость, 5/ч	Не опред.	0,05
Фазовый состав	Пижонит, авгит	Пижонит, авгит

Так, использование отходов в качестве алюмосиликатного сырья обеспечивает получение интенсивно окрашенных архитектурно-строительных стекол расширенной цветовой гаммы.

Стекловидные глазурные покрытия могут использоваться при производстве керамики художественного и декоративного назначения. В состав фриттованных глазурей может вводиться до 55–70% отходов обогащения, что значительно снижает себестоимость их производства за счет отказа от использования дорогостоящих импортируемых пигментов и сокращения расхода остродефицитного борсодержащего сырья.

Полученные петроситаллы и каменное литье имеют однородную структуру, мономинеральный фазовый состав, высокую износостойчивость, химическую стойкость и могут быть рекомендованы для отраслей промышленности и техники, сопряженных с работой деталей в условиях совместного воздействия трения различной природы и агрессивных сред.

Список литературы

1. Комплексное исследование продуктов обогащения железных руд для получения силикатных материалов / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, Ю.Г. Павлюкевич, Ю.А. Климош // Стекло и керамика. – №12. – 2004. – С.20–22.
2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1970. – С.246–255.