

З. В. Чекрыгина, В. Д. Мазуренко, Л. Г. Дащинский

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ КОМБИНАТА «ЮЖУРАЛНИКЕЛЬ»

Для производства различных видов строительных материалов и шлакоситаллов в настоящее время используются гранулированные доменные шлаки [292, 293]. Весьма перспективным комплексным сырьем для получения шлакоситаллов являются шлаки цветной металлургии [293], запасы которых в отвалах составляют 20 млн. т, а годовой выход превышает 10 млн. т [294].

Пирометаллургические производства характеризуются весьма высоким выходом шлака по отношению к выплавляемому металлу [295]. В отличие от шлаков черной металлургии шлаки цветной металлургии содержат микропримеси цветных и тяжелых металлов (Ni, Co, Cu, Ti, Mo, Cr₂O₃, F₂O₃), которые могут быть эффективными стимуляторами кристаллизации в процессе получения шлакоситаллов [69, 293, 296].

Значительный интерес для синтеза пироксеновых шлакоситаллов представляют никелевые шлаки, так как главной минеральной фазой этих шлаков является пироксен. На основе этих шлаков возможно получение кислотоустойчивых материалов [297]. Шлаки комбината «Североникель» могут быть также использованы для изготовления каменного литья и минеральной ваты [298]. Результаты исследований в области использования никелевых шлаков для получения шлакоситаллов в литературе не освещены.

Настоящее исследование посвящено изучению кристаллизационных свойств стекол, содержащих разные количества шлака комбината «Южуралникель» (50—100 вес. частей) и Cr₂O₃ (0,65—20 вес. %).

Табл. 1. Химический состав шлака «Южуралникель»

Содержание окислов, вес. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Mgo	FeO	Cr ₂ O ₃	Ni	Co
44,0	7,75	17,3	10,0	18,4	1,3	0,18	0,20

Как видно из табл. 1, в шлаке содержится СаО (17,3%) и МгО (10,0%), а также Cr_2O_3 (1,3%), что дает основание для получения в продуктах кристаллизации стекол, содержащих шлак, ниоксеновую фазу (9,10).

Синтезировалось три серии стекол:

I серия — шлак (50—100 вес. частей) + доломит (25,3—0 вес. частей) + песок (35,2—0 вес. частей) + Cr_2O_3 (0,65—1,3 вес. % за счет шлака);

II серия — шлак (50—100 вес. частей) + доломит (25,3—0 вес. частей) + песок (35,2—0 вес. частей) + Al_2O_3 (7,7 вес. частей) + Cr_2O_3 (1,3 вес. %).

III серия — шлак (50—100 вес. частей) + доломит (25,3—0 вес. частей) + песок (35,2—0 вес. частей) + Al_2O_3 (7,7 вес. частей) + Cr_2O_3 (2,0 вес. %).

Пределы содержания окислов выбраны на основании работ [248—249].

Варка стекол производилась в корундизовых тиглях емкостью 50—100 кг в пламенной печи, отапливаемой естественным газом, в окислительной среде. Максимальная температура варки 1400°C, выдержка — 1 час. Вырабатывались стекла методом отливки на металлическую плиту. Кристаллизационная способность изучалась методом градиентной кристаллизации в интервале температур 600—1250°C с выдержкой 2 часа.

Кристаллизационная способность серийных составов стекол оценивалась по изменению температур начала кристаллизации, объемной кристаллизации и начала размягчения (рис. 1). Для оценки фазового состава использовался рентгенофазовый анализ (см. рис. 2), структура продуктов кристаллизации исследовалась с помощью электронной микроскопии (см. рис. 3).

Стекла 5—9 I серии полностью провариваются при 1400°C, однако они обладают неудовлетворительными выработочными свойствами, так как на поверхности стекломассы образуется корка, которая быстро затвердевает и затрудняет выработку стекол. Стекла обладают коротким интервалом выработочной вязкости.

Состав стекол 10 I серии, полученных из одного шлака, жидкотекуч, кристаллизуется в процессе выработки, не формируется обычными методами стекольной технологии.

Температура начала деформации стекол I серии лежит в пределах 720—665°C и уменьшается по мере роста количества шлака (см. рис. 1). Увеличение содержания шлака от 50 до 100 вес. частей способствует снижению температуры начала кристаллизации стекол от 830 до 760°C и температуры объемной кристаллизации от 950 до 825°C (см. рис. 1).

У продуктов кристаллизации стекол I серии наблюдается деформация при 740—780°C, которая усиливается по мере увеличения содержания шлака. Структура продуктов кристаллизации стекол 5—9 I серии рыхлая, пористая, в составе 10 образуются крупные (10—15 мк) кристаллические агрегаты, образцы не де-

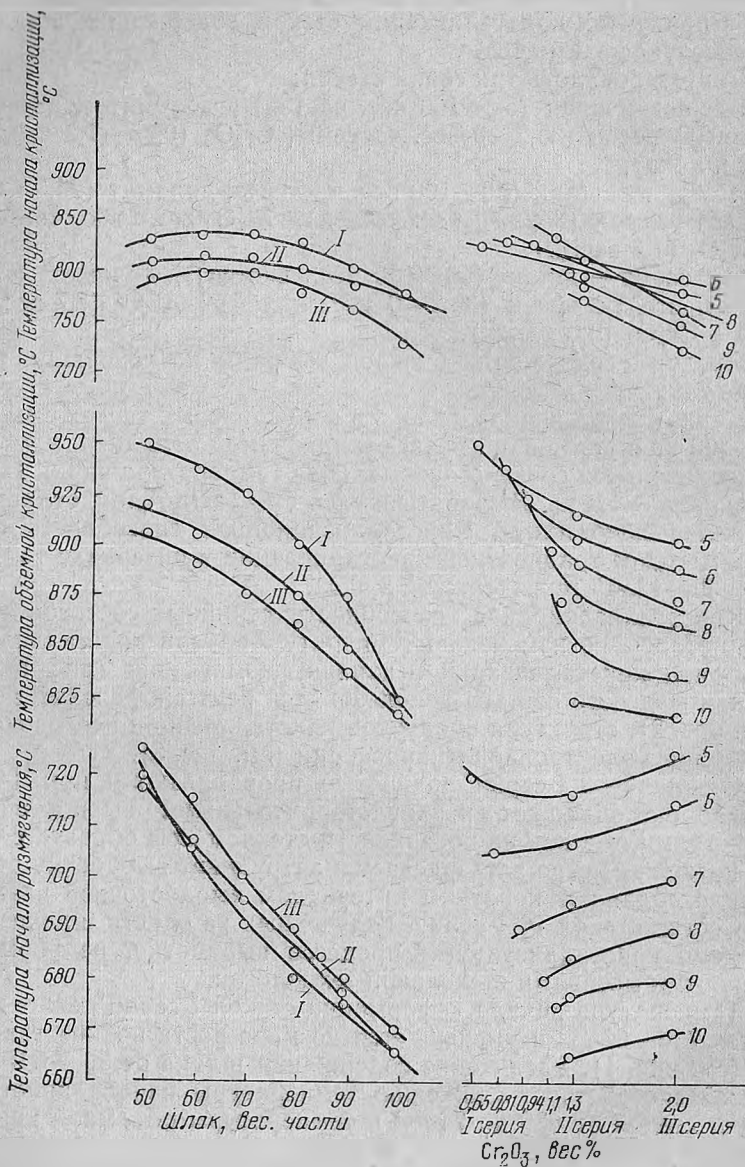


Рис. 1. Изменение кристаллизационных и деформационных свойств стекол I, II, III серий в зависимости от содержания шлака и Cr_2O_3

формируются. Дальнейшему исследованию стекла I серии не подвергались из-за неудовлетворительных технологических и кристаллизационных свойств.

Стекла II серии более технологичны: хорошо провариваются при 1400°C, корки на поверхности стекломассы не образуется, и вязкость стекол обеспечивает проведение выработки методами отливки, прокатки и прессования.

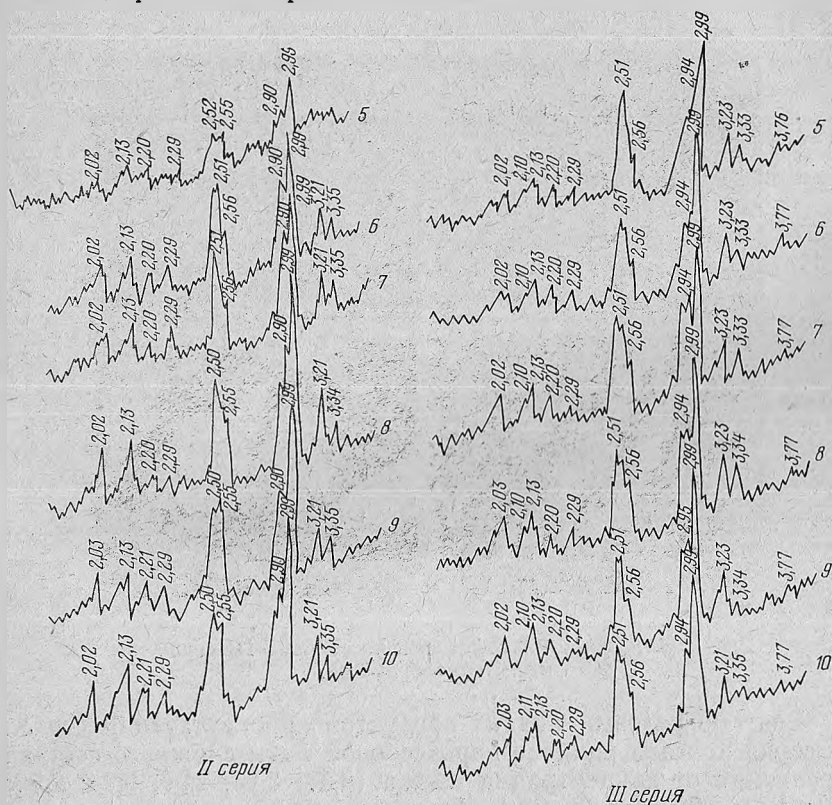


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол II и III серий, полученных при 900—1000°C

Температура начала размягчения стекол II серии 718—665°C (см. рис. 1). Наблюдается общая тенденция к снижению температуры начала кристаллизации стекол от 800 до 760°, объемной кристаллизации от 920 до 825°C по мере увеличения шлака от 50 до 100 вес. частей (см. рис. 1).

Деформации образцов в процессе кристаллизации не происходит. Структура продуктов кристаллизации объемная, крупнокристаллическая (15—20 мк). Продукты кристаллизации стекол II серии при 900—1000°C содержат пироксеновую фазу сложного состава независимо от содержания шлака (3,35; 2,99; 2,50; 2,29; 2,13; 2,02— рис. 2).

Стекла III серии хорошо провариваются и удовлетворительно вырабатываются методами отливки, прокатки и прессования. Температура начала размягчения снижается от 725 до 670°C по мере роста содержания шлака (см. рис. 1). Температура начала кристаллизации снижается от 760 до 730°, объемной кристаллизации от 910 до 810°C (см. рис. 1). Деформации не наблюдается, структура большинства составов тоннокристаллическая (~1 мк).

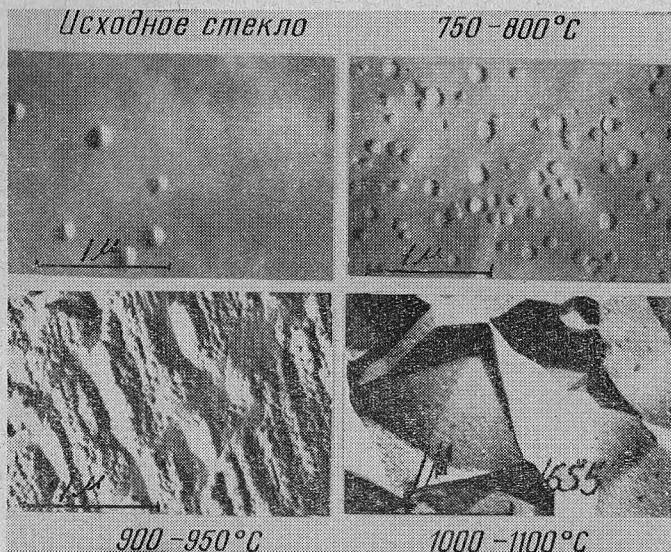


Рис. 3. Электронномикрофотографии стекла 5 III серии по мере термообработки.

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации стекол III серии показал наличие пироксеновой фазы сложного состава независимо от концентрации шлака (3,33; 3,23; 2,99; 2,94; 2,56; 2,21; 2,13; 2,02— см. рис. 2). Исследование изменения структуры стекла (рис. 3) по мере термической обработки (на примере состава 5 III серии) показало, что при 750—800°C стекло ликвирует, при 900—950°C наблюдается кристаллизация (~0,5 мк), а при 1000—1100°C кристаллизация стекла продолжается, размеры кристаллов растут до 1 мк и более.

Рост количества Cr_2O_3 (0,65—2,0 вес.%) приводит к снижению температур начала кристаллизации и объемной кристаллизации, а также росту температуры начала деформации стекол I, II, III серий (см. рис. 1).

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

На основе пикелевого шлака комбината «Южуралникель»

при условии подшихтовки песком, доломитом, глиноземом могут быть получены стекла II и III серий, проваривающихся при 1400°C в течение 1 часа, и обладающие удовлетворительными свойствами.

Температура размягчения шлакосодержащих стекол I, II, III серий понижается от 720 до 665; 718—670°C; 725—670°C по мере роста количества шлака (от 50 до 100 вес. частей) и повышается по мере увеличения концентрации Cr_2O_3 от 0,65 до 2,0 вес.%, общая тенденция к снижению в зависимости от увеличения шлака сохраняется.

Температура начала кристаллизации и температура объемной кристаллизации стекол I, II, III серий снижается от 825 до 775°; от 800 до 775°; от 780 до 725°C (соответственно) по мере увеличения содержания количества шлака.

В продуктах кристаллизации стекол II и III серий при 900—1000°C выделяется пироксеновая фаза сложного состава независимо от концентрации шлака в стекле.

Окиси хрома в количестве 1,3 вес.% и микропримесей, содержащихся в шлаке, недостаточно для получения в продуктах кристаллизации стекол тонкокристаллической (менее 1 мк) структуры; полная объемная кристаллизация стекол III серии происходит при введении 2% Cr_2O_3 , при этом размеры кристаллов не превышают 1 мк.

Лучшими технологическими (варочные и выработочные свойства), а также кристаллизационными свойствами (объемная, однородная, мелкокристаллическая структура) обладают составы III серии.