

ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
В ШЛАКОВЫХ СТЕКЛАХ
ВОЛЛАСТОНИТОВОГО СОСТАВА

С целью разработки шлакоситалла на основе шлака Салдинского металлургического завода исследован процесс кристаллизации стекла оптимального состава 10-50 (SiO_2 — 55,18% (массовая доля), Al_2O_3 — 7,24, CaO — 25,0, MgO — 4,28, FeO — 0,24, S — 0,31, TiO_2 — 0,49, R_2O — 4,46, F_2 — 1,93, MnO — 0,87%) [1] и изучены фазовый состав и структура продуктов термообработки. Образцы нагревались в электропечи со скоростью 4 К/мин в температурном интервале 873—1323 К и выдерживались в течение 1 ч. После выдержки на каждой температурной позиции образцы охлаждались вместе с печью.

Исследование продуктов термообработки стекла методом рентгенофазового анализа (рис. 1) показало наличие дифракционных максимумов при 873 К, что свидетельствует о небольшом содержании α -кварца. На электронно-микроскопическом снимке (рис. 2) видны отдельные кристаллические включения с размерами от 0,05 до 0,1 мкм, а также каплевидные области, по-видимому, ликвационной природы с размерами от 0,20 до 0,4 мкм.

При наличии в стекле сульфидной серы, массовая доля которой составляет менее 0,31%, ликвационные и кристаллизационные процессы в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ смещаются в область более низких температур. При низкотемпературной термообработке шлакового стекла в качестве первичной фазы выделяются сульфиды железа и марганца, которые катализируют микроликвацию, присущую матричному составу. В свою очередь микроликвация совместно с выделившимися сульфидами инициирует процесс зародышеобразования основной силикатной фазы [2, 3].

Нагревание стекла до 973 К (см. рис. 1) вызывает появление фторсодержащей кристаллической фазы — куспида $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$. Куспидин — метастабильная фаза при формировании волластонитовых шлакоситаллов. Выделение кристаллических фаз при столь низкой температуре повышает жесткость системы в целом и пре-

пятствует деформации образцов в процессе нагревания. Содержание куспидина увеличивается при нагревании до 1073 К. Одновременно постепенно уменьшается содержание α -кварца (см. рис. 1). Размеры кристаллов возрастают до 0,4—0,8 мкм.

При температуре выше 1073 К фазовый состав образцов изменяется, что связано с распадом куспидина,

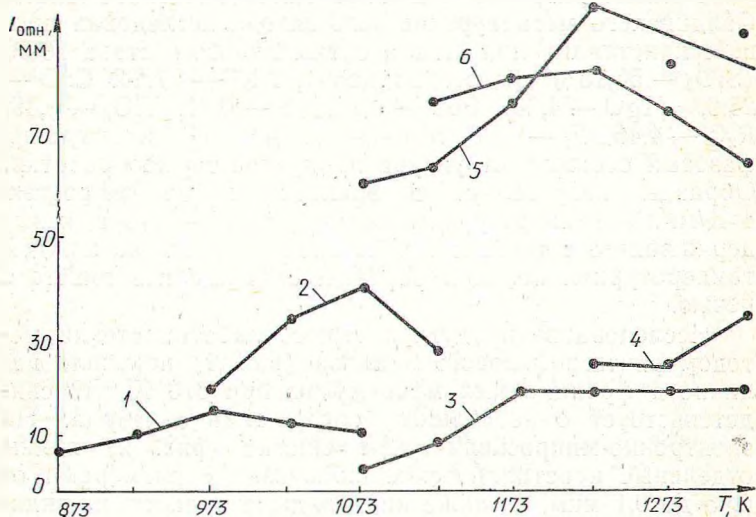


Рис. 1. Зависимость фазового состава продуктов кристаллизации стекла 10-50 от температуры обработки:

1— α -кварц; 2—куспидин; 3—флюорит; 4—диопсид; 5—волластонит; 6—анортит.
 $I_{отн}$ —относительная интенсивность дифракционных максимумов

исчезновением α -кварца и появлением основной кристаллической фазы — волластонита β - CaSiO_3 , а также флюорита CaF_2 . Чистый синтетический куспидин разлагается на CaF_2 и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [4]. По-видимому, в нашем случае флюорит образуется только как продукт распада куспидина, поскольку начиная с температуры 1173 К интенсивность его основного дифракционного максимума остается практически постоянной (см. рис. 1). Выделение волластонита происходит, вероятно, частично за счет распада куспидина, а в основном — в результате кристаллизации стекла. Структура образцов характеризуется наличием кристаллической фазы в виде участков, между которыми имеются области аморфной фазы, размерами от 0,5 до 1 мкм (см. рис. 2).

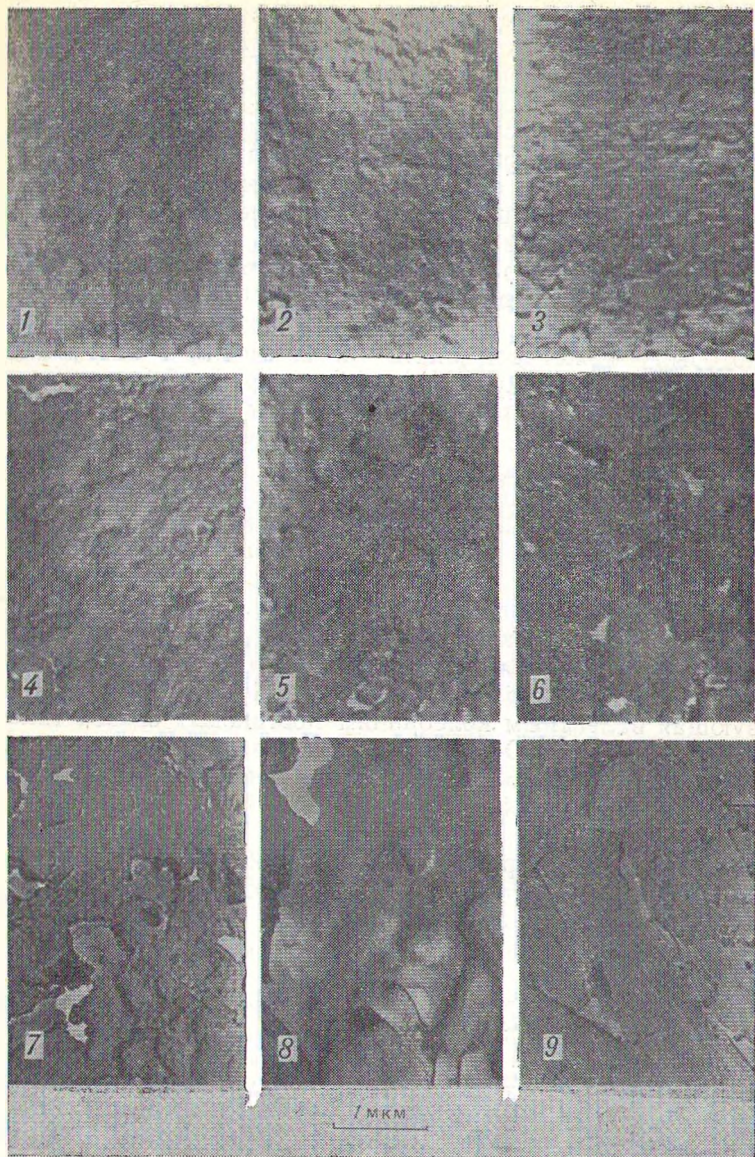


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки продуктов кристаллизации стекла 10-50:
1—873 К; 2—973 К; 3—1023 К; 4—1073 К; 5—1123 К; 6—1173 К; 7—1223 К;
8—1273 К; 9—1323 К

Возрастание температуры нагревания образца до 1123 К приводит к уменьшению содержания куспидина и появлению новой кристаллической фазы — анортита $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

При 1173 К куспидин уже не обнаруживается, а содержание волластонита и анортита продолжает возрастать. Структура образцов характеризуется наличием кристаллов различной формы, равномерно распределенных по объему образца.

Дальнейшее повышение температуры до 1223 К способствует началу кристаллизации новой кристаллической фазы — пироксена со структурой диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, который может содержать составляющую $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Наиболее полно кристаллическая структура выражена при 1223 К, когда размеры кристаллов составляют 0,5—0,8 мкм и кристаллы равномерно распределены в аморфной фазе (см. рис. 2).

Повышение температуры до 1323 К вызывает заметный рост кристаллов — до 2 мкм и более.

Параллельно с рентгенофазовым анализом структура продуктов кристаллизации стекла 10-50 исследовалась методом ИК спектроскопии [5, 6].

В спектрах стекла после обработки при 873 К наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в области частоты колебаний $\nu = 800 \div 1100 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям мостиковых связей типа Si—O—Si и Si—O—Me , а также полоса поглощения в области $\nu = 400 \div 600 \text{ см}^{-1}$, характеризующая деформационные колебания мостиковых связей Si—O—Si и связей типа Me—O (рис. 3). Присутствие четко выраженных полос при ν , равной 475; 490; 780; 797 см^{-1} , свидетельствует о наличии кристаллического кварца [5].

Дальнейшее повышение температуры вызывает появление ряда характерных полос поглощения и усиление их интенсивности.

При температуре около 1123 К возникает полоса поглощения с максимумом при $\nu = 637 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3). Она отвечает валентным колебаниям кремнекислородных тетраэдров друг относительно друга и указывает на то, что исследуемые стекла кристаллизуются с образованием структурных группировок цепочечного типа с периодом идентичности по два кремнекислородных тетраэдра в цепи [5].

Таким образом, при кристаллизации шлакового стекла в этом температурном интервале образуются мине-

ралы из ряда моноклинных пироксенов. Однако по данным рентгенофазового анализа (см. рис. 1) при 1123 К начинает выкристаллизовываться анортит, а диопсид обнаруживается только при 1223 К. В дальнейшем при возрастании размеров и улучшении степени индивидуализации кристаллических образований диопсида, проис-

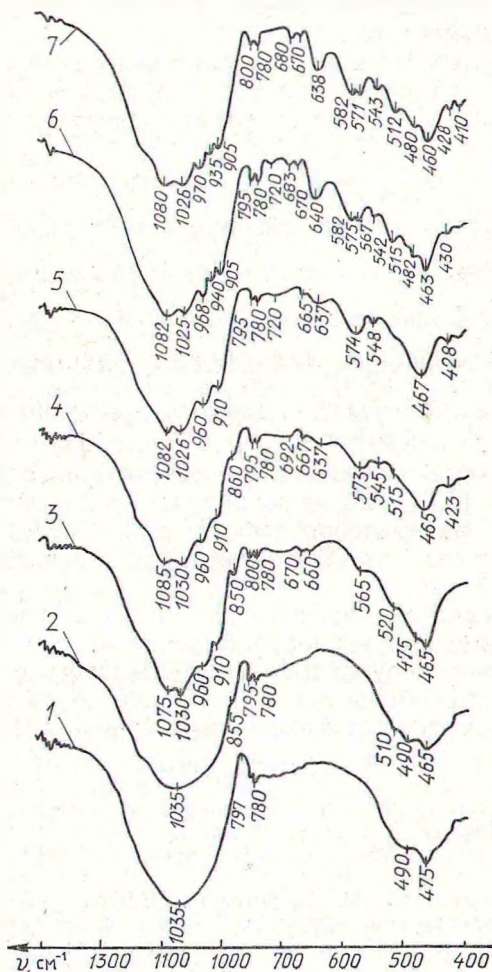


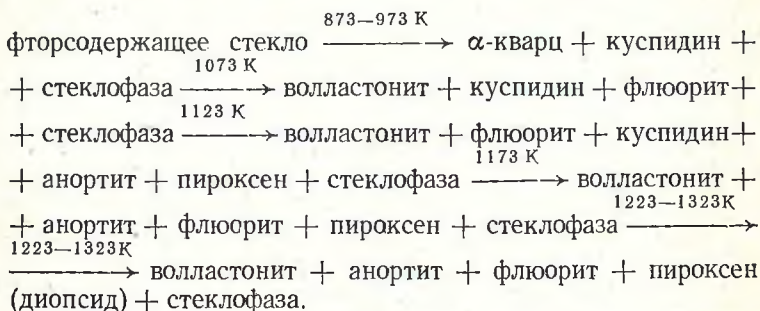
Рис. 3. ИК спектры продуктов кристаллизации стекла 10-50:

1—873 К; 2—973 К; 3—1073 К; 4—1123 К; 5—1173 К; 6—1223 К; 7—1273 К

ходящих в температурном интервале 1123—1223 К, повышается интенсивность полосы поглощения в области ν от 637 до 640 см^{-1} и при 1223 К она становится такой же, как в спектре диопсида [5].

Повышение температуры термообработки образцов до 1273 К заметного влияния на спектры не оказывает, т. е. фазовый состав продуктов кристаллизации существенно не изменяется.

В результате проведенных исследований схема минералообразования в процессе термообработки стекла 10-50 может быть представлена в следующем виде:



Эта схема в общем виде согласуется с известными данными [3, 4], но на начальных и конечных стадиях процесса минералообразования имеет некоторые отличия, связанные с особенностями состава исследованного шлакового стекла.

Установленные закономерности процессов минералообразования при термообработке шлаковых стекол способствуют выбору оптимального фазового состава продуктов термообработки и получению шлакоситаллов с комплексом ценных физико-химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дацинский Л. Г. и др. Исследование кристаллизационных и физико-химических свойств стекол на основе металлургического шлака // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1985.— Вып. 14.— С. 29—33.
2. Павлушкин Н. М., Саркисов П. Д., Орлова Л. А. Процессы катализируемой кристаллизации стекол и синтез шлакоситаллов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.— 1982.— № 5.— С. 30—38.
3. Минаков В. А., Токарева Л. В. Исследование механизма и кинетики кристаллизации волластонитовых сульфид- и фторсодержащих шлаковых стекол // Катализируемая кристаллизация стекол.— М., 1982.— С. 67—73.

4. Павлушкин Н. М., Егорова Л. С., Курцева Н. Н. Диагностическая характеристика технических силикатов и оксидов.— М., 1980.— 48 с.

5. Moenke H. Mineralspektren.— Berlin, 1962.— S. 360.

6. Плюснина И. А. Инфракрасные спектры силикатов.— М., 1967.— 189 с.

УДК 666.067.3

И. М. Терещенко, И. С. Качан,⁶
О. И. Лившиц, А. В. Дешковец

ИЗУЧЕНИЕ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ДОБРУШСКОГО ФАРФОРОВОГО ЗАВОДА С ЦЕЛЬЮ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Использование отходов производства — осадков сточных вод, загрязняющих окружающую среду, является актуальной задачей [1].

С целью определения конкретной области их применения нами детально исследовались осадки сточных вод Добрушского фарфорового завода (ДФЗ).

Изучение химического состава обезвоженных осадков показало, что они имеют в основном минеральное происхождение. Примерный состав осадков следующий:

Массовая доля, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	NaO	п.п.п.
69,8	19,4	0,30	0,26	0,94	0,2	1,5	0,7	6,9

Метод рентгенофазового анализа позволил установить наличие в них каолинита, кварца, полевых шпатов, доломита (рис. 1).

Анализ полученных данных показывает, что осадки сточных вод ДФЗ представляют собой сырьевой шлам, состоящий из компонентов фарфоровой массы и доломитополевошпатовой сырой глазури, используемой для покрытия изделий. Это подтверждается при изучении обезвоженных осадков методом дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 2).

Небольшой эндотермический эффект при температуре 363—383 К характеризует удаление адсорбированной глинистыми минералами влаги. При 753—873 К обнаружен эндоэффект, соответствующий дегидратации каолинита. При $T \approx 1273$ К фиксируется экзоэффект,