

666
жк 64

Министерство высшего и среднего специального
образования Белорусской ССР

Белорусский технологический институт
имени С.М.Кирова

На правах рукописи

Жестков Виктор Михайлович

УДК 666.112.5(088.8)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ
НА СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ШЛАКОВЫХ СТЕКОЛ
С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ШЛАКОСИТАЛЛОВ

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных
и тугоплавких неметалли-
ческих материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск-1986

Работа выполнена на кафедре строительных материалов
Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Научные руководители: кандидат технических наук,
доцент Шумилин Ф.Г.,
кандидат технических наук,
доцент Бухмастов В.И.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Демидович Б.К.,
кандидат технических наук,
доцент Костинин Д.М.

Ведущее предприятие - Уральский научно-исследовательский
проектный институт строительных
материалов, г. Челябинск.

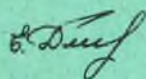
Защита диссертации состоится " 2 " апреля 1986 г. в час.
на заседании Специализированного Совета К.056.04. в Белорусском
технологическом институте им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан " " февраля 1986 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ.

Отзывы по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью
учреждения, просим направлять по адресу: 220630, г. Минск,
ул. Свердлова, 13-А, БТИ им. С.М.Кирова, ученому Секретарю Совета.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат технических наук



ДЯТЛОВА Е.М.

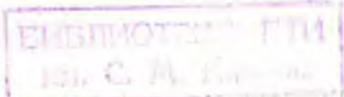
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Важнейшей задачей II-ой пятилетки и на период до 1990 года является развитие производства "изделий с комплексом заданных свойств, жаропрочных и химически стойких неорганических материалов". При этом особое внимание уделяется использованию побочных продуктов производства. К числу материалов с комплексом положительных физико-химических свойств относится шлакоситалл, впервые полученный в Советском Союзе. Составы промышленных шлакоситаллов относятся к системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Учитывая перспективы изменения сырьевой базы металлургии и режимов плавки доменных печей актуальна проблема разработки шлакоситаллов на основе магнезиального доменного шлака, относящегося к системе $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Эффективность производства ситаллов зависит от количества шлака в составе шихты, вида, количества и способа введения катализаторов, способствующих кристаллизации шлаковых стекол при термообработке, поэтому разработка принципов выбора составов стекол и катализаторов кристаллизации для синтеза шлакоситаллов с заданными свойствами представляет теоретический и практический интерес.

Диссертационная работа входит в план научно-исследовательских работ Челябинского политехнического института и включена в "Задание по развитию научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области разработки и создания малоотходных и безотходных технологических процессов и оборудования", разработанное в соответствии с поручением Президиума Совета Министров СССР на 1984-1985 гг. и на 12-ую пятилетку, и в комплексную научно-техническую региональную программу "Металлургия Урала" на 1986-1990 гг.

Цель работы. Исследование влияния сульфидов металлов на свойства стекол системы $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при 12,5 мас.% Al_2O_3 с целью разработки составов, оптимальных для получения шлакоситаллов: с максимальным использованием в составе шихты доменного магнезиального шлака, без введения специальных катализаторов кристаллизации, с высокими показателями физико-химических свойств. При этом поставлены частные задачи: изучение влияния химического состава на кристаллизацию и физико-химические свойства сульфидсодержащих стекол; изучение влияния условий синтеза и количества сульфидов на растворимость и выгорание сульфидной серы и свойства стекол; выявление эффективного вида катализатора и определение оптимального количества сульфидов для получения шлакоситаллов; оценка характера действия сульфидов в процессе кристаллизации стекол изучаемой системы; разработка составов и технологических параметров получе-



2399 ар

ния шлакоситаллов без введения катализаторов кристаллизации; проведение опытно-промышленной апробации шлакоситаллов.

Научная новизна. Впервые систематически исследованы кристаллизационные и физико-химические свойства модельных и шлакосодержащих стекол с добавками сульфидов металлов от их химического состава и положения фигуративной точки состава на диаграмме состояния системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ при 12,5 мас.% Al_2O_3 . Установлено дифференцированное влияние сульфидов металлов на характер кристаллизации и изменение показателей физико-химических свойств стекол. Получены уравнения регрессии, описывающие растворимость сульфидной серы S_a^{2-} в зависимости от химического состава стекол и определены пределы растворимости S_a^{2-} в исследуемых стеклах в зависимости от вида катиона, вводимого с сульфидной серой S_c^{2-} , при конкретных условиях синтеза. Показано влияние вида и количества сульфидов металлов на процесс кристаллизации и свойства стекол, на размеры кристаллов и степень закристаллизованности термообработанных стекол. Исследовано влияние условий синтеза: среды, температуры, продолжительности варки, "тепловой истории" стекла на растворимость S_a^{2-} и выгорание S_b^{2-} . Установлено, что степень структурной подготовки матрицы стекла влияет на растворимость S_a^{2-} при прочих равных условиях синтеза. Предложен механизм каталитического действия S_a^{2-} в стеклах мелилитового состава.

Практическая ценность. На основе доменного магниезиального шлака и недефицитных природных материалов разработаны составы стекол, обеспечивающие при кристаллизации формирование стеклокристаллического материала с высокими показателями температуры начала размягчения, щелочеустойчивости и др. свойств (а.с. № 986885, 1982 г., а.с. № 1123996, 1984 г.). Разработанные шлакоситаллы можно рекомендовать для применения в строительстве в качестве облицовочной плитки и в других отраслях промышленности как защитную футеровку конструкций от воздействия агрессивных сред. С применением метода математического планирования эксперимента существенно сокращен объем работы для назначения режимов кристаллизации шлаковых стекол при получении шлакоситаллов.

Реализация работы. В экспериментальном цехе УралНИИСтромпроекта проведены варка, формование и кристаллизация шлаковых стекол Za_{11} , Ba_{11} , Tc_{11} . Шлакоситалловые плитки испытывали на Челябинском участке треста "Госводоканалналадка" и в производственном объединении "Полет" г. Челябинска в условиях воздействия агрессивных сред (рН 2...10), на Челябинском кирпичном заводе № 1 в качестве

жаропрочной футеровки стен газовой кольцевой печи с $T = 1150^{\circ}\text{C}$. Испытания подтвердили возможность использования шлакоситаллов в качестве защитной футеровки строительных конструкций. Технико-экономическое сравнение вариантов показало целесообразность производства разработанных шлакоситаллов. В сравнении с промышленным шлакоситаллом экономия составляет 0,12...0,16 руб./м², в сравнении с керамическими плитами и плитами из каменного литья, которые можно заменить шлакоситалловыми плитами экономия составляет соответственно 1,17...1,2 руб./м² и 0,17...0,26 руб./м².

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на Всесоюзном совещании "Технология и оборудование производства камнелитых плиточных изделий" (Кондопога, 1976), Всесоюзной конференции "Рациональное использование шлаков и продуктов шлакопереработки в строительстве" (Липецк, 1977), конференции молодых ученых (Челябинск, 1977), Всесоюзной конференции "Неорганические стекловидные материалы в микроэлектронике" (Москва, 1979), Всесоюзном семинаре "Повышение стойкости и защита от коррозии строительных материалов и конструкций" (Челябинск, 1980), научно-техническом семинаре "Строительные материалы на основе попутных продуктов промышленности" (Челябинск, 1981), Всесоюзном семинаре "Повышение стойкости и защиты от коррозии строительных материалов и конструкций" (Челябинск, 1982), Международном симпозиуме ЮНЕП "Окружающая среда и золошлаковые отходы" (Донецк, 1983), XXVIII-XXXII научно-технических конференциях Челябинского политехнического института (1976-1984).

Объем работы. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 58 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, общих выводов, списка литературы (185 наименований), приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Во введении обоснована актуальность разработки шлакоситаллов на основе стекол системы $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в сечении 125мас.% Al_2O_3 , описывающей доменные магниезальные шлаки, с использованием в качестве катализаторов кристаллизации стекол сульфидов металлов, вводимых шлаком.

2. В обзоре литературы рассмотрен вопрос использования доменных шлаков, дана характеристика их химико-минералогического состава, показано влияние MgO на строение и свойства расплавов, стекол, шлаков показаны структурные особенности ведущей минеральной

фазы доменного шлака - мелилита, рассмотрен механизм каталитического действия сульфидов металлов, отмечено, что влияние сульфидов металлов на свойства стекол изучено преимущественно для систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, освещена связь процессов растворимости сульфидной серы с кристаллизацией стекол, рассмотрены кристаллохимическая характеристика и свойства сульфидов металлов и вопрос по влиянию условий синтеза и термообработки на кристаллизацию стекол. Обоснованы цель и задачи исследований.

3. Экспериментальная часть состоит из 6 разделов.

3.1. Методы исследований. Синтез экспериментальных стекол проводили в окислительной среде силитовой печи и в восстановительной среде печи Таммана. Температуру варки изменяли от 1400 до 1550°C, время выдержки изменяли от 0,25 до 4 час. Кристаллизационную способность стекол оценивали методом стабильного падения температур с градиентом от 60С до 1100°C. Вязкость стекол в интервале температур 700...1050°C определяли на автоматическом вискозиметре "Саратов-2М", в интервале температур 1250...1550°C на вибрационном вискозиметре Штенгельмейера. Электронномикроскопическое исследование выполнили на электронном микроскопе ЭММА-100 методом платиноугольных реплик. Петрографическое исследование проводили на поляризационном микроскопе МИН-8. Рентгенофазовый анализ выполнили на дифрактометре УРС-50ИМ. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на установке, состоящей из пирометра Курнакова, съемной печи сопротивления и жаростойкого термоблока, отличительной особенностью которого является подвод термопар ПП-1 к образцу и эталону снизу, позволяющий контролировать положение "горячего" спая термопар. Фазовые переходы при кристаллизации стекол изучали также на дериватографе и методом электродвижущей силы (ЭДС), основанном на изменении величины ЭДС, возникающей в ячейке из стекла и эталона и зависящей от структурных изменений, происходящих при кристаллизации стекла. Определение физико-химических свойств и химический анализ осуществляли по соответствующим ГОСТ и общепринятым методикам. При постановке и решении задач исследований применяли метод математического планирования эксперимента.

3.2. Обоснование выбора составов стекол. При выборе составов стекол руководствовались составом доменного магнетального шлака Челябинского металлургического комбината (ЧМК) и заводов Урала и Сибири, проецируемым в область мелилита магнийкальцийалюмосиликатной системы и содержащим 10...15 мас. % Al_2O_3 , основной крис-

таллической фазой которого является мелилит. Для исследования влияния сульфидов металлов на свойства стекол выбраны по диаграмме состояния системы $MgO \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ в сечении 12,5 мас. % Al_2O_3 составы, расположенные в поле кристаллизации мелилита и вблизи фазовых границ мелилита с анортитом, пироксеном, форстеритом, шпинелью, монтичеллитом, мервинитом (рис. I). Предположили, что мономинеральность может быть обеспечена тем, что при неравновесных условиях кристаллизации выделение минерала с более простым структурным мотивом может оказаться определяющим, тем более, что мелилит склонен к активному изоморфному замещению, способствующему образованию более однородной структуры.

В работе применяли принцип последовательного усложнения состава стекол: переход от модельных шлаковых 4-экомпонентных стекол, синтезированных на основе реактивов, к шлакосодержащим, включающим доменный шлак и реактивы, и к шлаковым, включающим шлак и природные материалы. Синтезировано более 320 составов стекол.

3.3. Исследование влияния химического состава на свойства сульфидсодержащих шлаковых стекол системы $MgO \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ при 12,5 мас. % Al_2O_3 . Сульфидсодержащие стекла синтезировали в восстановительной среде печи с графитовым нагревателем при $1450^\circ C$ с одночасовой выдержкой.

Исходные 4-экомпонентные стекла обладают поверхностным характером кристаллизации. По результатам петрографического анализа кристаллизация начинается с образования тонкой кристаллической пленки на поверхности образца, состоящей из мельчайших зерен, которые при повышении температуры образуют волокнистые или дендритные кристаллы, вытянутые по направлению к центру образца. В центре образца при более высоких температурах кристаллизуются равноосные дендриты, скелетные короткопризматические кристаллы, сферолиты.

Отмечены общие зависимости кристаллизационной способности стекол. Температура нижнего предела кристаллизации находится в интервале $865 \dots 965^\circ C$, при максимальной температуре термообработки $1100^\circ C$ все исходные стекла за исключением составов I,2, I,3, I,3 I кристаллизуются по всему объему. Снижение кристаллизационной способности стекол I,2, I,3, I,3 I объясняется образованием при кристаллизации анортита (d 3,20; 2,51; 2,13; 1,76; 1,54 Å), относящегося к каркасным силикатам. Просматривается прямая связь между структурой стекла и его кристаллизационной способностью. Выделение анортита определяет относительно низкую кристаллизационную способность стекол по сравнению со стеклами, в которых выделяются более простые в структурном отношении силикаты (мелилит, диоксид). С

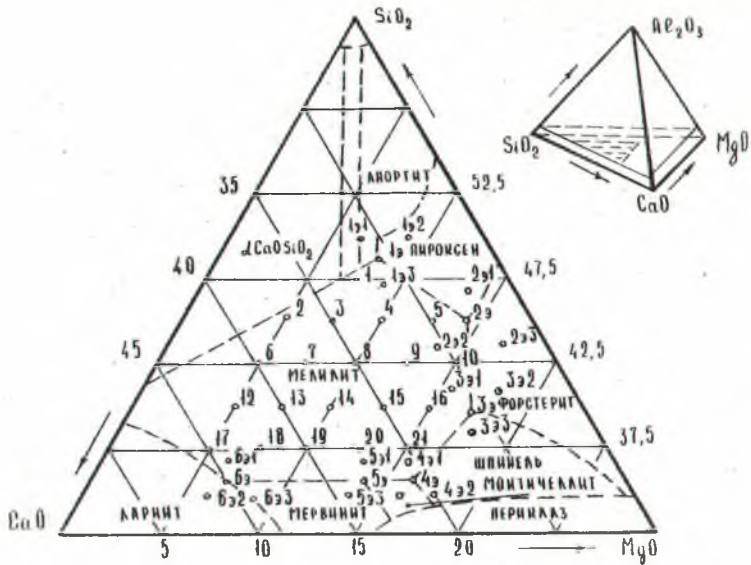


Рис. 1. Составы исследуемых стекол системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в сечении 12,5 мас.% Al_2O_3

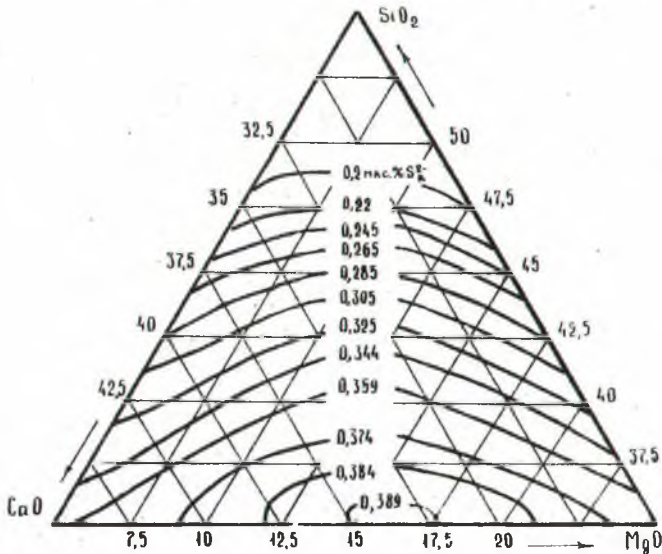


Рис. 2. Изолинии растворимости S_A^{2-} в модельных шлаковых стеклах с добавкой FeS

уменьшением M_n стекол от 1,63 до 0,89 за счет замены SiO_2 на $MgO + CaO$ отмечена тенденция повышения склонности стекол к кристаллизации, при этом с приближением составов к фазовым границам мелилита кристаллизационная способность стекол понижается, то есть составы стекол, расположенные вблизи эвтектик и фазовых границ более устойчивы против кристаллизации. (Куманин К.Г., Мухин Е.Я., Ермоленко Н.Н.). С увеличением в стеклах MgO от 5 до 15 мас.% за счет CaO при содержании SiO_2 , равном 37,5; 40; 42,5; 45 мас.%, зависимость температур полной кристаллизации, максимума экзоэффектов на кривых ДТА и образования центров кристаллизации по изменению ЭДС носит экстремальный характер. Наиболее склонны к кристаллизации стекла 4,8,14,19, содержащие 10 мас.% MgO . Сопоставление результатов кристаллизационной способности с физико-химическими свойствами позволило выявить роль оксидов в формировании структуры стекла. Показано, что с уменьшением M_n плотность, микротвердость и температура начала размягчения стекол возрастает. Зависимость вязкости в области температур размягчения и кристаллизации от химического состава стекол имеет сложный характер. Более низкой вязкостью обладают стекла с меньшим M_n , содержащие 10...15 мас.% MgO . Увеличение $MgO \cdot CaO$ взамен SiO_2 способствует деполимеризации анионных комплексов, что приводит к снижению вязкости и повышению кристаллизационной способности, при этом с уменьшением доли ковалентных связей внутри анионных комплексов и увеличением электростатического взаимодействия между катионами и анионными комплексами происходит увеличение плотности, микротвердости, температуры начала размягчения стекол. Изменение свойств стекол рассмотрено в зависимости от координации катионов Mg^{2+} , способных выступать в роли сеткообразователя и модификатора (Интайгородский И.И., Сильвестрович С.И.).

Кристаллизационная способность модельных стекол с добавками FeS и ZnS в количестве 0,4 мас.% S_2^2- (по синтезу) возросла относительно исходных стекол: температура полной кристаллизации сульфидсодержащих стекол понизилась на 30...150°C, температура образования центров кристаллизации на 15...70°C. Установлено, что характер кристаллизации стекол связан с их химическим составом и видом катиона, с которым вводится S_2^2- . Мелилитовые стекла с добавкой FeS , содержащие 42,5 и 45 мас.% SiO_2 и расположенные вблизи фазовых границ мелилита с анортитом и пироксеном кристаллизовались с поверхности (стекла 1...10, 12-4-Ф, 1а, 1а1, 1а2, 1а3-4-Ф и др.), а мелилитовые стекла с добавкой FeS , содержащие

37,5 и 40 мас.% SiO_2 , и расположенные вблизи фазовых границ мелилита с форстеритом, шпинелью, монтицеллитом обладают объемным характером кристаллизации (стекла $I_3...2I-4-Ф$, $3э$, $3эI$, $3э2$, $3э3-4-Ф$ и др.). Стекла с добавкой ZnS закристаллизовались равномерно по объему. Отмечена общая тенденция повышения кристаллизационной способности стекол с уменьшением M_n , при этом положение точки состава на диаграмме состояния влияет на характер кристаллизации стекол. Например, стекла с добавкой FeS $2э2-4-Ф$ и $2э3-4-Ф$ с равным $M_n = 1,27$, расположенные соответственно в полях кристаллизации мелилита и форстерита кристаллизовались с поверхности и по объему. Изменение характера кристаллизации связано со структурными особенностями кристаллизующегося минерала (Соболев В.С., Кузнецов В.Д.). Большая простота строения и меньшие размеры кремнекислородного радикала форстерита-ортосиликата в сравнении с мелилитом-диортосиликатом способствуют образованию большего количества центров кристаллизации и протеканию кристаллизации по объему стекла $2э3-4-Ф$. Систематическое исследование влияния FeS и ZnS позволило установить их дифференцированное влияние на показатели физико-химических свойств. Сульфидсодержащие модельные стекла с равным количеством введенной S_c^{2-} , кристаллизующиеся с поверхности, имеют показатели структурно-чувствительных и технологических свойств: плотности, микротвердости, температуры начала размягчения, вязкости ниже чем у исходных стекол, кристаллизующиеся по объему - выше чем у исходных стекол. В технической литературе приводятся противоречивые сведения по влиянию S^0 на свойства стекол различных систем (Бондарев К.Т., Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Егорова Л.С., Бухмастов В.И. и др.), что связано с особенностью поведения сульфидов в расплавах и стеклах, поэтому все стекла анализировали на содержание S_n^{2-} . Установлено, что в стеклах с добавкой FeS количество оставшейся S_n^{2-} изменяется в пределах от 0,19 до 0,4 мас.%, количество выгоревшей S_b^{2-} достигает 52,5%, в стеклах с добавкой ZnS количество S_n^{2-} изменяется от 0,21 до 0,38 мас.%, количество S_b^{2-} составляет от 45,5 до 5%. При этом показано положительное влияние MgO на уменьшение выгорания S_b^{2-} . С использованием метода математического планирования эксперимента получены уравнения регрессии, связывающие растворимость S_n^{2-} с химическим составом стекол. В качестве факторов эксперимента взято процентное содержание компонентов стекол, откликом является количество S_n^{2-} . Планом эксперимента являются составы стекол на плоском сечении диаграммы состояния. В качестве математической

модели взят полином 2-го порядка. Уравнения регрессии, полученные с помощью ЭВМ имеют вид:

$$Y_{FeS} = (68,16x_1 + 356,7x_2 + 367,06x_3 + 159,42x_1x_2 + 971,54x_1x_3 + 411,48x_2x_3 + 124,57x_1x_2x_3) \cdot 10^{-3}$$

$$Y_{CaS} = (94,59x_1 + 351,53x_2 + 345,8x_3 + 175,55x_1x_2 + 1096,25x_1x_3 + 36x_2x_3 + 624x_1x_2x_3) \cdot 10^{-3}$$

где x_1, x_2, x_3 - концентрации SiO_2, CaO, MgO ; y - количество S_n^{2-} в стеклах (мас.%). Уравнения адекватны при 15% уровне значимости. Графическая интерпретация математической модели, выполненная ЭВМ, позволяет проследить влияние компонентов стекол на растворимость S_n^{2-} , введенной с катионами Fe^{2+} и Zn^{2+} , и определить оптимальный состав стекла для получения заданного количества S_n^{2-} (рис.2).

Полученные зависимости свойств от химического состава модельных стекол проверены на шлакосодержащих стеклах, в которых количество доменного шлака ЧМК составляло 49,9...95,8 мас.%. Сера из доменного шлака предварительно удалялась (путем выжигания) и вводилась в состав стекол через FeS в количестве 0,4 мас.% S_n^{2-} . Вводимые доменным шлаком "второстепенные" оксиды Fe_2O_3, MnO и др. оказали влияние на кристаллизационные и физико-химические свойства, но, в целом, зависимости свойств сульфидсодержащих модельных и шлакосодержащих стекол от их химического состава аналогичны. Минералогический состав продуктов термообработки шлакосодержащих и модельных стекол с добавкой сульфидов металлов идентичен, вероятно, вследствие широких изоморфных замещений в меллите.

Увеличение FeS в шлакосодержащих стеклах от 0,4 до 0,7...1 мас.% S_n^{2-} способствует снижению температуры максимумов экзоэффектов на 15...20°C, температуры полной кристаллизации на 20...50°C, повышению плотности на 120...200 кг/м³, температуры начала размягчения на 15...20°C, количеству растворившейся S_n^{2-} на 0,25...0,5 мас.%.

Исследование влияния сульфидов металлов на фазовый состав термообработанных стекол показало, что для составов с I по 2I основной кристаллической фазой является меллит, фазовый состав термообработанных стекол, расположенных на фазовых границах меллита и вблизи них, соответствует изучаемой диаграмме состояния. Последовательность выпадения кристаллических фаз начинается с выделения кристаллических фаз с наиболее простым структурным мотивом (островные силикаты), повышение температуры термообработки способствует кристаллизации более сложных силикатов (цепочечных, каркасных). Сульфиды металлов оказывают дифференцированное влияние на минералообразование. При кристаллизации сульфидсодержащих меллитовых стекол фазовый состав не изменился, в то же время введение FeS и ZnS в состав 5э способствовало выделению при термооб-

работке дополнительно форстерита (d 3,87; 3,47; 2,75; 2,50; 2,44Å).

На основании изучения свойств стекол с учетом растворимости S_A^{2-} определена область составов, перспективных для получения шлакоситаллов, содержащих 10...18 мас.% MgO , 34...41 мас.% SiO_2 , 30...40 мас.% CaO при постоянном содержании $Al_2O_3 = 12,5$ мас.%.

3.4. Исследование влияния условий синтеза на процесс выгорания серы в стеклах системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в сечении 12,5 мас.% Al_2O_3 . Для детального изучения влияния условий синтеза на процесс выгорания S_B^{2-} и растворимости S_A^{2-} выбран состав стекла т6, содержащий (мас.%): 13,6 MgO , 35,6 CaO , 12,5 Al_2O_3 , 38,3 SiO_2 (разд.3.3). Условия синтеза варьировали следующим образом. Среда варки: окислительная и восстановительная, максимальную температуру варки изменяли от 1400 до 1550°C с интервалом 50°C и выдержка при максимальной температуре составляла 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4 часа. Количество вводимого FeS составляло 0,1; 0,4; 0,7; 1,0 мас.% в пересчете на S_C^{2-} . Синтезировали стекла двух серий: в одной - стекла варили непосредственно из оксидов MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 с добавкой FeS , в другой - стекла варили на основе модельного 4-хкомпонентного шлака с добавкой FeS . Модельный 4-хкомпонентный шлак синтезировали из соответствующих оксидов при 1450°C. Синтез стекол обеих серий осуществляли в идентичных условиях. Для всех стекол проводили анализ на содержание S_A^{2-} , в необходимых случаях определяли общее содержание серы. Количество выгоревшей S_B^{2-} определяли по разности между введенной S_C^{2-} и определенной по анализу S_A^{2-} отнесенной к количеству введенной $S_C^{2-} - S_A^{2-} = (S_C^{2-} - S_A^{2-}) \cdot 100 / S_C^{2-}$.

Установлены зависимости выгорания S_B^{2-} и растворимости S_A^{2-} от температуры и длительности варки для стекол синтезированных в окислительной и восстановительной средах на основе оксидов и модельного шлака. В стеклах, синтезированных в восстановительной среде, общее содержание серы равно содержанию сульфидной серы. Объясняется это, видимо, тем, что процесс выгорания S_B^{2-} , состоящий из двух стадий: 1) окисление сульфидной серы до сульфатной $S^{2-} \cdot O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$; 2) взаимодействие сульфидной и сульфатной серы с образованием сернистого ангидрида $S^{2-} \cdot SO_4 \rightarrow SO_2 \uparrow$ /Чернякова Р.М./ лимитируется стадией сульфатообразования, зависящей от газовой среды при варке. В восстановительной среде содержание кислорода не превышает 1%, поэтому скорость реакции окисления S^{2-} невелика и вся образовавшаяся сульфатная сера после взаимодействия с S^{2-} образовала SO_2 , выделившийся из стекломассы. Поэтому оставшаяся сера в исследуемых стеклах находится в виде S_A^{2-} и общее содержа-

ние серы по анализу соответствует содержанию S_8^{2-} . Увеличение количества выгоревшей S_8^{2-} с повышением температуры, вероятно, можно объяснить снижением вязкости, способствующим более интенсивному взаимодействию слоев стекломассы, обогащенных сульфидной и сульфатной серой. Особый интерес представляло изучение влияния "тепловой истории" стекла на выгорание S_8^{2-} , что связано с использованием в качестве сырья для шлакоситаллов не только шлака, но и других материалов. В шлаке реакции силикатообразования почти полностью завершены, в природных материалах (глине, доломите) реакции силикатообразования должны протекать в присутствии сульфидов металлов. Поэтому, рассматривая шлак как стекло, имеющее "тепловую историю" и учитывая влияние "тепловой истории" на энергетическое состояние структурных группировок и свойства стекол, предположили, изменится растворимость S_8^{2-} . Экспериментальные данные подтвердили, что в стеклах на основе модельного шлака выгорание S_8^{2-} во всех случаях меньше чем в стеклах на основе оксидов, то есть степень структурной подготовки матрицы стекла влияет на растворимость S_8^{2-} . Объясняется это, видимо, тем, что в стеклах на основе модельного шлака тугоплавкие компоненты присутствуют в виде легкоплавких соединений и образование жидкой фазы происходит значительно легче, что способствует встраиванию S_8^{2-} в структурную сетку стекла. В стеклах синтезируемых на основе оксидов жидкая фаза появилась при более высокой температуре, что затрудняет растворение и интенсифицирует процесс окисления серы.

3.5. Исследование влияния вида и количества сульфидов металлов на свойства магнийкальцийалюмосиликатных стекол. Для выявления роли катиона, с которым вводится S_8^{2-} , синтезированы стекла, в которые отдельно вводили анионы S_8^{2-} с катионами соответствующих металлов и катионы этих металлов через соответствующий оксид. Количество вводимых сульфидов FeS , MnS , ZnS , Cu_2S изменяли от 0,1 до 1,0 мас.% через 0,1 мас.% в пересчете на S_8^{2-} . Количество оксидов FeO , MnO , ZnO , Cu_2O рассчитывали таким образом, чтобы концентрация катионов в оксидах была равна концентрации катионов, вводимых с сульфидами. Исходное стекло т6 содержит (мас.%) $13,6MgO$, $35,6CaO$, $12,5Al_2O_3$, $38,3SiO_2$ (разд. 3.3, 3.4).

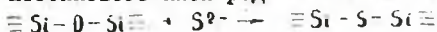
Сульфиды металлов повышают кристаллизационную способность, при этом проявляется индивидуальность их действия в изменении характера кристаллизации, температуры полной кристаллизации, температуры максимума экзотермических эффектов на кривой ДТА. Минимальная концентрация сульфида, достаточная для протекания объемной кристаллизации

увеличивается в ряду: $\text{Cu}_2\text{S } 0,08$ - $\text{FeS } 0,09$ - $\text{ZnS } 0,29$ - $\text{MnS } 0,32$ мас. % S_8^{2-} . Наиболее высокой склонностью к кристаллизации обладают стекла с расчетным количеством $0,4 \dots 0,7 \text{ S}_8^{2-}$; что объясняется изменением соотношения между оставшимися свободными после выгорания S_8^{2-} катионами металлов и анионами S_8^{2-} . Химический анализ показал, что с увеличением количества вводимых сульфидов возрастает количество выгоревшей S_8^{2-} . Вязкость стекол с добавками сульфидов в интервале температур $750 \dots 1000^\circ\text{C}$ выше вязкости стекла т6, что можно объяснить образованием зародышей кристаллов, число и размеры которых увеличиваются с повышением температуры. Вязкость такой двухфазной системы в изотермических условиях выше вязкости стеклофазы, определяемой соотношением компонентов стекол.

Добавки FeO , MnO , ZnO , Cu_2O снижают температуру нижнего предела кристаллизации, вязкость стекол относительно стекла т6. Отмечена также индивидуальность их действия. Так, введение $2,7 \dots 4,5$ мас. % Cu_2O вызывает объемную кристаллизацию стекол. Действие Cu_2O , видимо, заключается в том, что в стеклах возможно образование коллоидных частиц меди, стекла приобретают микрогетерогенную структуру и медь в состоянии коллоидного диспергирования способна возбуждать объемную кристаллизацию стекла /Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Михайленко Н.Д./ . Снижение вязкости стекол объясняется деполимеризующим действием катионов. Катионы Fe^{3+} могут, например, конкурировать с Si^{4+} за связь с O^{2-} , разукрупняя кремнекислородные комплексы, понижая вязкость /Соболев В.С./.

Определена растворимость сульфидов в исследуемых стеклах: для $\text{Cu}_2\text{S } 0,16$; для $\text{ZnS } 0,56$; для $\text{FeS } 0,73$ мас. %

Петрографическими исследованиями показано, что основной кристаллической фазой термообработанных стекол является мелилит, обогащенный акерманитовой составляющей. В сульфидсодержащих термообработанных стеклах обнаружен форстерит. Иногда отчетливо просматривается нарастание волокон мелилита перпендикулярно поверхности зерна форстерита. Наличие в сульфидсодержащих термообработанных стеклах наряду с мелилитом форстерита позволяет предположить и объяснить механизм каталитического действия сульфидов, заключающийся, вероятно, в том, что выделение форстерита, имеющего наиболее простой структурный мотив, происходит в результате деполимеризации структурной сетки стекла анионами сульфидной серы путем замещения мостикового кислорода



так как в термообработанных стеклах с соответственно равным коли-

чеством катионов металлов, введенных с добавками оксидов, не содержащих анионы S_n^{2-} при эквивалентных условиях кристаллизации обнаружен только мелилит. Выделившиеся кристаллики форстерита образуют поверхность раздела "кристалл-стекло" и инициируют процесс кристаллизации мелилита. Повышение температуры термообработки способствует перекристаллизации форстерита в основную кристаллическую фазу, соответствующую составу стекла, то есть в мелилит.

3.6. Разработка шлакоситаллов на основе доменных магниезильных шлаков. Для разработки шлакоситаллов выбраны составы Зэ, Бэ, тб. В качестве сырья использовали доменный магниезильный шлак ЧМГ рядовых и опытных плавов. Подшихтовку осуществляли недефицитными материалами: глиной, доломитом, магнезитом. Катализаторами кристаллизации служили сульфиды, вводимые шлаком.

Шлаковые стекла ЗэШ, БэШ, тбШ обладают объемным характером кристаллизации при 890-945°C. Плотность шлаковых стекол изменяется от 2930 до 2957 кг/м³, скорость прохождения ультразвуковых продольных и поперечных волн составляет соответственно 6615... 6785 м/с и 3685... 3760 м/с, модуль упругости равен (10,45... 10,78) · 10⁴ МПа, модуль сдвига (4,1... 4,22) · 10⁴ МПа, микротвердость 7205... 7605 МПа. Результаты определения вязкости шлаковых стекол показали возможность получения изделий методом литья.

Разработку режимов кристаллизации шлаковых стекол с целью получения шлакоситаллов осуществляли с применением метода математического планирования эксперимента. Переменными факторами были время и температура изотермических выдержек. Параметрами оптимизации служили приращения плотности ($\Delta \rho$) и скорости прохождения ультразвуковых продольных (ΔC_L) и поперечных (ΔC_S) волн термообработанных стекол относительно исходных. С помощью ЭВМ получены уравнения регрессий, связывающие приращения свойств ($\Delta \rho$, ΔC_L , ΔC_S) с параметрами термообработки (τ - время и t - температура термообработки). Так, для состава ЗэШ при уточнении температуры и времени кристаллизации, 2-й ступени термообработки, обеспечивающих максимальную скорость роста кристаллов, уравнения имеют вид:

$$y = \Delta \rho = 79,64 + 3,08 x_1 + 29,14 x_2 + 3,98 x_1 x_1 + 3,89 x_1 x_2 - 30,05 x_2 x_2$$
$$y = \Delta C_L = 442,58 + 152,38 x_1 + 56,66 x_2 + 6,27 x_1 x_1 + 121,82 x_1 x_2 - 98,69 x_2 x_2$$
$$y = \Delta C_S = 287,96 + 49,78 x_1 + 45,73 x_2 + 1,48 x_1 x_1 + 10,3 x_1 x_2 + 62 x_2 x_2$$

Графические зависимости, построенные ЭВМ на основе полученных уравнений, позволяют определить оптимальные параметры термообработки шлаковых стекол. Параллельно проводили рентгенофазовый анализ и электронномикроскопическое исследование. Оптимальные пара-

метры термообработки шлаковых стекол (табл.1) обеспечивают максимальные показатели физико-химических свойств (табл.2).

Таблица 1.

Параметры оптимальных режимов кристаллизации
шлаковых стекол

Обозначение стекла	I ступень		2 ступень	
	температура, °C	время, час	температура, °C	время, час
ЭШ	710	3	910	4
БЭШ	680	1,5	880	3,5
ТЭШ	735	2	880	2

Основной кристаллической фазой разработанных шлакоситаллов является мелилит. Режим кристаллизации оказывает влияние на размеры кристаллических образований и количество остаточной стеклофазы. Электронномикроскопические исследования подтверждают, что оптимальные режимы термообработки обеспечивают получение материала равномерно закристаллизованного с наиболее тонкой структурой.

Таблица 2.

Физико-химические свойства шлакоситаллов*

№	Свойство	Единицы измерения	Показатели свойств		
			БЭШС	ТЭШС	ЭШС
	2	3	4	5	6
1.	Плотность	кг/м ³	2985	3180	3031
2.	Прочность на сжатие	Мпа	570	600	610
3.	Прочность на изгиб	Мпа	124	133	145
4.	Микротвердость	Мпа	9630	9310	9580
5.	Коэффициент линейного термического расширения	1/град	86·10 ⁻⁷	86·10 ⁻⁷	87·10 ⁻⁷
6.	Температура начала размягчения	°C	1080	1180	1100
7.	Скорость распространения ультразвуковых волн: продольных	м/с	7340	7135	7270
		поперечных	м/с	4030	3930
8.	Модуль упругости	Гпа	126,8	127,3	125,7
9.	Модуль сдвига	Гпа	49,4	47,7	48,7

* Показатели свойств 1,2,5,6,11...14 определены в УралНИИСтром-проекте и соответствуют показателям свойств полученных в ЧИИ

1	2	3	4	5	6
10. Коэффициент Пуассона	-		0,284	0,283	0,289
11. Износоустойчивость	см ³ /см ²		0,021	0,025	0,022
12. Кислотоустойчивость (96% H ₂ SO ₄)	%		89,7	95,9	95,2
13. Щелочестойчивость (1N NaOH)	%		100	100	100
14. Водопоглощение	%		0	0	0

С целью проверки результатов лабораторных исследований проведены полупромышленные варки шлаковых стекол 3эШ, 5эШ, т6Ш в электродуговой печи с графитовой футеровкой емкостью 120 кГ при 1460°С в экспериментальном цехе УралНИИСтромпроекта. Из стекло-массы методом литья при 1350...1420°С изготовлены плитки размером от 40х40х5 до 170х170х40 мм с последующей их кристаллизацией по разработанным режимам в муфельной и камерной силитовой печах. Полученные шлакоситалловые плитки проходили испытания на Челябинском участке треста "Росводоканалналадка" и в производственном объединении "Полет" в качестве защитной футеровки строительных изделий и конструкций от воздействия агрессивных сред с рН 2...10. Одновременно проходили испытания шлакоситалловых плиток на кирпичном заводе № 1 г. Челябинска в качестве жаропрочной футеровки внутренних стен газовой кольцевой печи с T_{max} = 1150°С. Результаты испытаний позволяют рекомендовать применение шлакоситаллов 3эШС, 5эШС, т6ШС не только в строительстве, но в качестве защитной футеровки строительных изделий и конструкций от воздействия агрессивных сред в различных отраслях промышленности.

Отличительной особенностью шлакоситаллов является значительное содержание в составе шихты доменного магнезиального шлака ЧМК (более 80 мас.%) с подшифтовкой недефицитными природными материалами и отсутствие специально вводимых каталитических добавок, роль которых выполняют сульфиды металлов, вводимые шлаком.

Технико-экономические расчеты показали эффективность производства и применения шлакоситаллов 3эШС, 5эШС, т6ШС. Так, экономия от производства шлакоситалла 5эШС, с учетом годовой потребности в облицовочных плитах из черного шлакоситалла по данным Челябинского завода, составляет 380,7 тыс.рублей в год.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые проведено систематическое исследование кристаллизационных и физико-химических свойств стекол системы MgO-CaO-

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в сечении 12,5% Al_2O_3 . Установлено, что сульфиды металлов оказывают дифференцированное влияние на изменение показателей свойств стекол в зависимости от их химического состава и положения точки состава на диаграмме состояния.

2. Исследование процесса выгорания сульфидной серы показало, что количество растворившейся и выгоревшей сульфидной серы в изучаемых стеклах, синтезированных в восстановительной среде, зависит от их химического состава, вида и количества сульфидов металлов.

Для изучаемых стекол получены уравнения регрессий, связывающие растворимость сульфидной серы с химическим составом стекол. На основании изучения процесса выгорания сульфидной серы в зависимости от вида и количества введенных сульфидов определены пределы растворимости сульфидной серы, введенной с различными катионами металлов; для Cu_2S -0,16%, для ZnS -0,56%, для FeS -0,73%.

3. Проведено систематическое исследование влияния условий синтеза на процесс выгорания сульфидной серы в стеклах системы $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в сечении 12,5% Al_2O_3 . Показано, что изменяя температуру, время и среду варки можно управлять процессом синтеза сульфидсодержащих стекол с целью получения заданного количества сульфидной серы. Установлено, что степень структурной подготовки стекла оказывает значительное влияние на растворимость сульфидной серы.

4. На основании исследования влияния вида и количества сульфидов металлов на процесс кристаллизации изучаемых стекол установлено, что по эффективности каталитического действия сульфиды можно расположить в следующий ряд: FeS , Cu_2S (0,1%) \rightarrow ZnS (0,3%) \rightarrow MnS (0,5%) в пересчете на сульфидную серу. Показано, что вид катиона, вводимого с сульфидной серой, оказывает влияние на температуру нижнего предела кристаллизации, степень закристаллизованности термообработанных стекол и размеры кристаллов.

5. Предложен механизм каталитического действия сульфидной серы в исследуемых стеклах, заключающийся в том, что сульфидная сера способствует деполимеризации структурной сетки стекла, что в свою очередь способствует при термообработке стекол выделению наиболее простых в структурном отношении силикатов. Выделившиеся силикаты являются центрами кристаллизации матричного стекла и при соответствующих условиях (повышении температуры) перекристаллизуются вследствие того, что химический состав стекла соответствует проектируемой кристаллической фазе. Петрографическими

исследованиями подтверждено, что в сульфидсодержащих стеклах при относительно низких температурах выделяется форстерит, тогда как при более высоких температурах термообработки этих стекол обнаружен только мелилит. Результаты эксперимента подтверждаются также расчетными данными.

6. С учетом процесса выгорания сульфидной серы, вводимой с сульфидами металлов, и показателей физико-химических и кристаллизационных свойств модельных и шлакосодержащих стекол разработана область оптимальных составов для получения шлакоситаллов, ограниченная содержанием SiO_2 от 34 до 41%, MgO от 10 до 18%, CaO от 30 до 40% в системе $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в сечении 12,5% Al_2O_3 .

7. С применением метода математического планирования эксперимента разработаны режимы кристаллизации шлаковых стекол для получения шлакоситаллов. Определены основные технологические параметры варки и формования шлаковых стекол, отличительными особенностями которых является высокое содержание в составе шихты доменного шлака (более 80%) и отсутствие специально вводимых катализаторов кристаллизации, роль которых выполняют сульфиды металлов, содержащиеся в доменном шлаке.

8. Синтезированы шлакоситаллы, обладающие высокими физико-механическими и химическими свойствами. Полученные результаты проверены в полупромышленных и промышленных условиях. Экономический эффект от производства облицовочной шлакоситалловой плитки находится в пределах от 0,12 до 0,16 руб. на 1 м^2 в сравнении с промышленным шлакоситаллом, а замена керамических плит для пола плитам из разработанного шлакоситалла дает экономию, в среднем, 1,2 рубля на 1 м^2 .

По материалам диссертации имеется 20 публикаций, основные положения опубликованы в следующих работах:

1. Жестков В.М. Влияние добавок FeS и FeO на кристаллизационные свойства синтетических шлаковых стекол в системе $\text{MgO-CaO-12,5\% Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - В кн.: Исследования по бетону и железобетону: Темат. сб. научн. тр. Челябинск, 1977, № 193, с.161-165.
2. Бухмастов В.И., Жестков В.М. Изучение кристаллизационной способности магнезий кальцийалюмосиликатных стекол с добавками сульфидов меди, марганца, цинка. - Там же, с.165-168.
3. Шумилин Ф.Г., Бухмастов В.И., Жестков В.М. Влияние условий синтеза на свойства сульфидсодержащих модельных шлаковых стекол системы $\text{MgO-CaO-12,5\% Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. - В кн.: Технология строительных материалов и изделий. Пермь, 1978, с.87-93.

4. Жестков В.М. Об избирательности действия сульфида железа для стекол магнийкальцийалюмосиликатной системы. - В кн.: Строительные материалы и технология строительного производства. Челябинск, 1981, с.103-107.
5. Бухмастов В.И., Жестков В.М., Шумилин Ф.Г., Зорина В.Н., Речкалова А.В. Изучение влияния сульфидов и оксидов железа на структуру термообработанных стекол. - Там же, с.107-112.
6. А.С. 986885(СССР). Стекло для шлакоситалла. Бухмастов В.И., Жестков В.М., Шевченко В.Н., Калинин О.М., Павленко В.В. Оpubл. в Б.И., 1983, № 1.
7. Жестков В.М., Бухмастов В.И., Ильин В.И. Разработка шлакоситаллов на основе магниезиальных доменных шлаков. - В кн.: Строительные материалы на основе промышленных отходов. Челябинск, 1982, с.18-25.
8. Бухмастов В.И., Жестков В.М., Пономарев О.А., Дмитриев А.В., Ильин В.И. Использование доменных шлаков для получения шлакоситаллов. - В кн.: Окружающая среда и золошлаковые отходы: Тез.докл. Междунар.симп., М., 1983, с.16-17.
9. А.с. 1123996(СССР). Стекло для шлакоситалла. Бухмастов В.И., Жестков В.М., Пономарев О.А. Оpubл. в Б.И., 1984, № 42.
10. Бухмастов В.И., Жестков В.М., Ильин В.И., Речкалова А.В., Дмитриев А.В. Защитные силикатные покрытия на основе стекол магнийкальцийалюмосиликатной системы. - В кн. Строительные материалы и изделия с применением местных ресурсов и попутных продуктов. Челябинск, 1984, с.128-132.

Жестков