

661
P79

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им.С.М.КИРОВА

661.924

На правах рукописи

РОТМАН ТАТЬЯНА ИЗРАИЛЕВНА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОКСЕНОВОГО ШЛАКОСИТАЛЛА
НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и туго-
плавких неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1982

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и в Проблемной НИИ стекла и силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

Научный руководитель -

доктор технических наук, профессор
ЖУНИНА ЛАРИСА АЛЕКСАНДРОВНА

Официальные оппоненты -

доктор технических наук, профессор
МХТИ им.Д.И.Менделеева
САРКИСОВ ПАВЕЛ ДЖИБРАЕЛОВИЧ

кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией радиационных и оптических материалов
ШАМКАЛОВИЧ ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ

Ведущая организация -

кафедра технологии стекла и керамики Днепропетровского химико-технологического института

Защита состоится 21 апреля 1982 г. в _____ часов на заседании специализированного совета (К 0.56.01.04) в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова, 220630, Минск, ул. Свердлова, 13-а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ.

Автореферат разослан 20 марта 1982 г.

Ученый секретарь,
доцент, к.т.н.

Е.М.ДЯТЛОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В материалах XXVI съезда КПСС указывается на необходимость разработки и внедрения комплекса мероприятий по экономии ресурсов, включая применение прогрессивной техники, малоотходной и безотходной технологии. Одним из путей выполнения постановлений XXVI съезда КПСС является утилизация шлаков черной и цветной металлургии. При значительно меньших масштабах производства цветных металлов, отвальных шлаков на никелевых заводах получается лишь немного меньше, чем на заводах черной металлургии. В настоящее время в отвалах никелевых заводов находится более 130 млн. тонн шлаков, которые занимают территории в тысячи га. Химико-минералогический состав никелевых шлаков на 90% представлен диоксидом. В них содержание цветных металлов невелико, поэтому возможна прямая переработка для использования силикатной части. Использование никелевых шлаков для производства пироксеновых шлакоситаллов экономически выгодно, что обусловлено их большими запасами, химико-минералогическим составом и высокими эксплуатационными характеристиками готового материала, широкое применение которого возможно во многих отраслях народного хозяйства.

Цель работы. Разработать состав и рациональные технологические параметры получения пироксенового шлакоситалла на основе никелевого шлака.

В задачу исследований входило: синтез стекла пироксенового состава на основе никелевого шлака с оптимальным сочетанием технологических свойств; изучение структуры, фазового состава и свойств стекол и продуктов кристаллизации; изучение стимулирующего действия примесей оксидов титана, хрома и марганца; изучение закономерностей процессов минералообразования в шлаковых стеклах при термообработке; разработка оптимальных температурно-временных параметров кристаллизации стекла оптимального состава.

Научная новизна работы. Показана возможность применения диаграммы Н. Ниггли для оценки минерального состава шлака комбината "Джуралникель" и шлакосодержащих стекол пироксеновых составов из недефицитных материалов, изучено влияние оксидов хрома, титана и марганца в количестве до 1 масс % на кристаллизационную способность модельных стекол; показана возможность использования метода математического планирования эксперимента для исследования роли комбинированных стимуляторов кристаллизации на интенсификацию процессов

6332 ар.

кристаллизации железосодержащих пироксеновых стекол и роль феррошпинелей в этом процессе; исследовано минералообразование в шлаковых стеклах в процессе многопозиционной одноступенчатой термообработки во взаимосвязи с изменением параметров элементарной ячейки феррошпинелей и предложена теоретическая интерпретация изменений в структуре метастабильных фаз и формирования основной диопсидоподобной кристаллической фазы; изучены фазовые и структурные превращения, происходящие в железосодержащем шлаковом стекле во взаимосвязи с изменением свойств продуктов кристаллизации, в результате которых разработан оптимальный режим кристаллизации стекла без введения дополнительных катализаторов кристаллизации.

Практическая ценность. Разработан состав и технология получения мономинерального пироксенового шлакоситалла на основе никелевого шлака комбината "Куралникель". Шлакоситалл ШН 60 обладает высокой химической устойчивостью и износостойкостью.

Проведена опытно-промышленная технологическая апробация стекла ШН 60 на заводе "Автостекло" и испытание опытной партии шлакоситалловых сопел для дробеструйной установки на Минском заводе вычислительной техники. Показано, что установка шлакоситалловых сопел позволит удлинить срок службы дробеструйной установки в 8 раз, экономический эффект составит 5 тыс.руб. Шлакоситалл ШН 60 может быть рекомендован к внедрению на предприятиях никелевых производств для изготовления футеровочных, облицовочных материалов и износостойких изделий различного назначения. Экономический эффект от внедрения стекла ШН 60 в производство прессованной шлакоситалловой плитки составит 175 тыс.рублей.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского политехнического института (1977 г.) и Белорусского технологического института (1978-1982 г.г.), на расширенном заседании секции новых стекол научного Совета по проблеме "Новые неорганические материалы и покрытия на основе тугоплавких соединений" в г.Риге (1979 г.); на Всесоюзном совещании "О повышении эффективности производства и применения в строительстве стекла, материалов и изделий на его основе", Гомель (1979 г.); на семинаре "Технический прогресс в камнелитейном производстве" в г.Кривой Рог (1981 г.); научно-техническом семинаре "Переработка шлаков цветной металлургии и их использование для нужд народного хозяйст-

ва" г. Челябинск (1981 г.); на XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций, г. Вильнюс (1981 г.). Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях. На разработанный состав шлаково-го стекла получено авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка литературы (191 наименование) и приложений. Содержание работы изложено на 125 страницах машинописного текста, включая 34 рисунка, 14 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и аналитическом обзоре литературы рассмотрено состояние вопроса в области получения шлакоситаллов на основе никелевых шлаков. Приведены характеристики этих шлаков, свойства, химико-минералогический состав и структура шлаковых расплавов.

Рассмотрена роль оксидов железа и примесей оксидов титана, хрома, марганца на механизм кристаллизации шлаковых стекол, а также влияние условий получения и термообработки на минералообразование в шлаковых составах.

Методы исследования. Шлаковые и модельные стекла получали в газовой печи в фарфоровых, корундовых и кварцевых тиглях от 0,3 до 3 л при 1450°C в течение 1-2 часов в окислительных условиях. Кристаллизационная способность стекол изучалась дифференциально-термическим методом на двухкоординатном самопишущем потенциометре типа ПДС-021М и дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи и политермическим методом в интервале 600-1200°C. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифракторе УРС-50 и ДРОН-2, с Си-антикатодом и Ni-фильтром. Электронномикронномикроскопические исследования проводились на электронных микроскопах типа УЭМВ-100, методом платиноугольных реплик, при обработке в плавиковой кислоте. Инфракрасные спектры поглощения получены на спектрометре ИР-20 и "specord" в области 400-1600 см⁻¹. Определение физико-химических и механических свойств образцов осуществлялось по соответствующим ГОСТам.

Расчет и исследование шлако содержащих стекол. Предварительные исследования исходного шлака показали, что гранулированный шлак комбината "Джуралникель" рентгеноаморфен и отличается значительной склонностью к кристаллизации при сравнительно низких температурах (755°C). Это объясняется высоким содержанием в

шлаке оксидов железа и присутствием CaO , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 и MnO . Основная кристаллическая фаза представлена диопсидоподобным твердым раствором.

Исследователями Котловой А.Г., Рашиным Г.А., Четвериковым С.Д., Лебедевой Г.А., Ханом Б.Х. и др. применялись различные методы оценки кристаллизационных и технологических свойств силикатных расплавов по их химическому составу и с помощью диаграмм состояния силикатных систем. Особый интерес представляет метод расчета кристаллических фаз, примененный Четвериковым С.Д., Рашиным Г.А., Озеровой Г.П. и др. с помощью диаграмм П.Ниггли. В связи с образованием диоксида при кристаллизации шлака комбината "Джуралникель", при расчете на нормативные комплексы в группу "М" введен диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Расчеты показали, что состав шлака располагается вблизи поля кристаллизации пироксена вида $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ (рис.1). Исходя из особенностей химического и минералогического состава шлака комбината "Джуралникель" с учетом положения его на диаграммах П.Ниггли и катионной, а также пироксенового модуля расплава, рассчитано три серии составов стекол и шихт. Содержание шлака в каждой серии изменялось от 50 до 70 масс %. Подшивка проводилась сульфатом натрия и песком (табл.1) (рис.1).

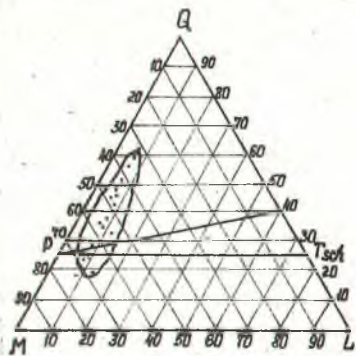


Рис.1. Положение составов стекол на диаграмме П.Ниггли.

Синтез стекол осуществлялся в окислительных условиях для поддержания соотношения $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,3$, создающего предпосылки получения пероксенового тонкокристаллического материала (Н.М.Павлушкин, П.Д.Саркисов, В.С.Левина). В результате варки получены шлаковые стекла с удовлетворительными технологическими

Таблица I.

Составы шлакосодержащих стекол и шихт.

№ стекла	составы шихт мас. %		содержание окислов в мас. %												
	шлак	песок, сульфат	SiO_2	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	MnO	Cr_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	MnO	Na_2O	K_2O	S^{2-}
1	50	50	74,14	5,55	5,58	2,58	8,86	2,28	0,06	0,06	0,14	0,23	0,31	0,18	0,10
2	55	45	71,54	6,10	6,14	2,84	9,74	2,50	0,07	0,07	0,15	0,26	0,34	0,21	0,11
3	60	40	68,98	6,65	6,69	3,09	10,61	2,73	0,07	0,07	0,17	0,28	0,37	0,23	0,12
4	65	35	66,43	7,20	7,24	3,35	11,49	2,94	0,08	0,08	0,18	0,31	0,40	0,25	0,13
5	70	30	63,87	7,76	7,78	3,60	12,37	3,16	0,08	0,08	0,20	0,33	0,43	0,27	0,14
6	50	47,90	71,77	5,53	5,57	2,57	8,82	2,26	0,06	0,06	0,14	0,28	2,81	0,18	0,10
7	55	42,86	69,15	6,08	6,12	2,82	9,70	2,49	0,07	0,07	0,15	0,26	2,84	0,21	0,11
8	60	37,81	66,59	6,63	6,66	3,08	10,59	2,71	0,07	0,07	0,17	0,28	2,87	0,23	0,12
9	65	32,77	64,04	7,18	7,21	3,33	11,47	2,93	0,08	0,08	0,18	0,31	2,90	0,25	0,12
10	70	27,50	61,47	7,73	7,75	3,60	12,35	3,60	0,08	0,08	0,20	0,33	2,93	0,27	0,14
11	50	46,38	69,20	5,53	5,57	2,56	8,81	2,26	0,06	0,06	0,14	0,28	5,31	0,18	0,10
12	55	40,33	66,65	6,08	6,12	2,82	9,71	2,49	0,07	0,07	0,15	0,26	5,34	0,21	0,11
13	60	35,29	64,09	6,63	6,66	3,08	10,59	2,71	0,07	0,07	0,17	0,28	5,37	0,23	0,12
14	65	30,25	61,54	7,18	7,21	3,33	11,47	2,93	0,08	0,08	0,18	0,31	5,40	0,25	0,12
15	70	25,21	58,97	7,73	7,75	3,60	12,35	3,15	0,08	0,08	0,20	0,33	5,45	0,27	0,14

свойствами составов, содержащих не менее 35% нормативных групп $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$.

Установлена область стеклообразования шлакодержащих составов, располагающаяся в пределах составов (масс %): SiO_2 - 58,92 - 69,20; CaO - 5,53 - 7,73; MgO - 5,57 - 7,75; FeO - 2,56 - 3,60; Fe_2O_3 - 9,71 - 12,35; Al_2O_3 - 2,26 - 3,60; TiO_2 - 0,06 - 0,08; Cr_2O_3 - 0,15 - 0,20; MnO - 0,26 - 0,33; Na_2O - 2,87 - 5,43; K_2O - 0,18 - 0,27; S^{2-} 0,10 - 0,14.

Изменение физико-механических и кристаллизационных свойств позволило проследить преемственность структурных мотивов стекла, расплава и продуктов его кристаллизации, выражающуюся в формировании наиболее плотной диоксидоподобной кристаллической фазы в процессе термообработки и закономерном росте значений свойств стекол по мере увеличения в их составе пироксеновых структурных группировок.

В результате исследований в качестве оптимального выбран состав I4, обладающий высокими физико-химическими свойствами, с целью получения на его основе шлакоситалла с пироксеновой кристаллической фазой.

Для выбора вида и количества инициаторов кристаллизации проводилось исследование кристаллизационных свойств железосодержащего стекла оптимального состава в зависимости от добавок оксидов титана, хрома и марганца.

Исследование влияния оксидов марганца, титана и хрома на кристаллизационные свойства модельных стекол. Обзор литературы показал, что оксиды титана, хрома и марганца в весьма малых количествах существенно влияют на процесс кристаллизации стекол. (Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Ходаковская Р.Я.). Виды примесей и добавок выбирались в соответствии с наличием в шлаке комбината "Джуралникель" и данных литературы. Комплексные исследования показали, что введение Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO от 0,25 до 1 масс % способствует усилению процессов кристаллизации, но механизм действия каталитических добавок различен. Увеличение количества содержания оксида хрома вызывает значительное снижение температуры нижнего предела кристаллизации и сужение температурного интервала кристаллизации, по сравнению со стеклом без добавок. Это обусловлено образованием феррошпинели типа FeCr_2O_4 , выделение которой обнаруживается на дифрактограмме. Введение оксидов титана способствует развитию ликвационных процессов в модельных стеклах и вызывает снижение температуры экзотермического эффекта. В

продуктах кристаллизации выделяется диопсидоподобный твердый раствор и шпинели типа магнетита при участии ионов титана.

Добавка оксидов марганца способствует формированию шпинелей типа $MnFe_2O_4$. В качестве основной кристаллической фазы выделяется диопсидоподобный твердый раствор.

Таким образом, введение оксидов хрома, титана и марганца в количестве 0,25 масс % существенно влияют на кристаллизационные свойства железосодержащего состава стекла.

Исследование влияния комбинированных добавок на кристаллизационные свойства стекла оптимального состава проводилось методом математического планирования эксперимента с использованием многофакторной регрессионной модели с автоматическим выбором существенных факторов. Данная модель позволяет постепенно определить регрессионное уравнение через один, два и т.д. таких входных параметров, которые больше других влияют на соответствующий выход. В качестве выходного параметра выбрана интенсивность пика ДТА (h), в качестве независимых переменных (X_1, X_2, X_3) выбраны концентрации добавок оксидов марганца, титана и хрома.

В результате вычислений на ЭВМ "Минск-22" получено уравнение регрессии вида $h = 4,78 + 3,46 x_1 + 6 x_3 + 56 x_2 x_3$. Анализ этого уравнения показал, что решающее влияние на интенсификацию кристаллизации железосодержащего пироксенового состава оказывает совместное введение оксидов хрома и титана, что согласуется с данными, полученными Жуниной Л.А. Это обусловлено усилением ликвационных процессов в стекле и формированием микрорегетерогенных областей, представляющих собой обособленные группы, приближающиеся по составу к феррошпинелям, инициирующим при последующей термообработке формированию диопсидоподобной кристаллической фазы. В результате исследований фазового состава и структуры установлено, что имеющихся в шлаковом стекле оптимального составов оксидов железа и примесей оксидов хрома, титана и марганца достаточно для стимулирования кристаллизации мономинерального пироксенового шлакоситалла. Таким образом, отпадает необходимость введения дополнительных катализаторов кристаллизации, что в конечном итоге обеспечивает готовому материалу высокую экономическую эффективность. Оптимальному составу шлакового стекла присвоен индекс ШН 60.

Разработка технологических параметров кристаллизации шлакового стекла оптимального состава. Для изучения фазовых и структурных превращений при кристаллизации железосодержащего стекла оптимального состава проводилась последовательная многопозиционная термическая обработка в интервале 650-1050°C. При каждой температурной позиции после 1 часовой выдержки изучался фазовый состав, структура и физико-химические свойства продуктов термообработки (рис.2). В сочетании с расчетом элементарной ячейки шпинели была разработана схема процесса минералообразования в шлакосодержащем стекле.

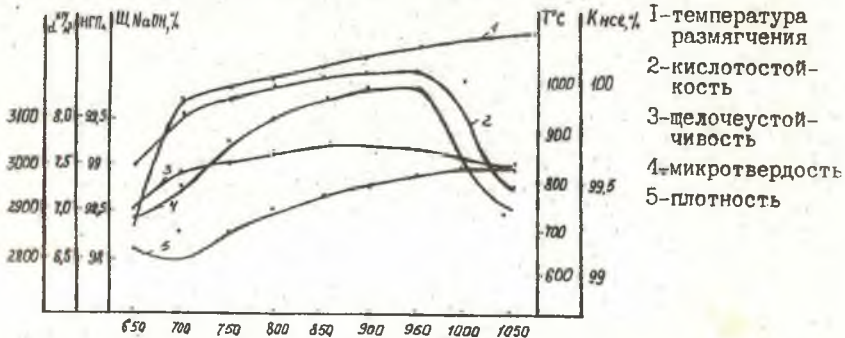


Рис.2. Изменение физико-химических свойств шлакового стекла ШН 60 в процессе одностадийной термообработки.

Установлено, что структура исходного стекла отличается микронеоднородными строениями. Размер неоднородностей преимущественно шаровидных составляет 0,1 мкм. Состав шлакосодержащего стекла ШН 60 находится в предполагаемой области метастабильной ливкации, нанесенной на диаграмму *Creig J.W.* Милоковым Е.М., Касьяновой С.С. Причиной ливкации является взаимодействие двух валентных ионов, имеющих большой заряд Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} с кислородом в расплаве, ведущее к образованию разнородных по составу областей. Капли обогащены оксидами CaO , MgO , PbO , а матрица кремнеземом, в связи с избытком его в составе стекла (Жунина Л.А., Кручинин Ю.Д., Дачинский Л.Г.). Исследования показали, что при температуре 600°C происходит перестройка в структуре стекла, сопровождающаяся снижением плотности и увеличением размеров неоднородностей до 0,3 мкм. Расчет параметров элементарной ячейки

установил наличие феррошпинелей с деформированной ячейкой типа $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2})$, $(\text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Ti}^{+4})_2\text{O}_4$, которые на обычной дифрактограмме не обнаружены. Интервал 650–800° характеризуется появлением диопсидоподобной кристаллической фазы, при одновременном увеличении количества феррошпинелей, в формировании структуры которых происходит возрастание роли катионов Mn^{+2} , Ti^{+4} . Повышение температуры термообработки от 800–950° способствует увеличению значений физико-химических свойств в связи с образованием мономинеральной диопсидовой фазы, инициированной феррошпинелями, растворяющимися в пироксенах. Максимальное количество пироксеновой фазы выделяется при 900–950°. Это подтверждается ростом интенсивности основных дифракционных максимумов и расчетами параметров элементарной ячейки феррошпинели. Дальнейшая термообработка до 1050° приводит к перегристаллизации пироксена и выделению вторичной феррошпинели типа $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2})$ $(\text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Ti}^{+4})_2\text{O}_4$, сопровождающейся закономерным снижением физико-химических свойств, изменением формы и размеров кристаллов продуктов термообработки (рис. 2).

Таким образом, изучение процессов минералообразования определило четыре основных этапа при кристаллизации шлакового стекла ШН 60 и подтвердило активную роль феррошпинелей в процессе формирования диопсидоподобной кристаллической фазы.

Установлены температурный интервал начала выделения феррошпинелей 650–670° и интервал формирования максимального количества диопсидоподобной фазы 900–950°.

Оптимальный двухступенчатый режим термообработки разрабатывался на основании изучения плотности, химической устойчивости, фазового состава и структуры продуктов кристаллизации. Температура первой ступени выбиралась вблизи эндотермического эффекта на кривой ДТА. ИК-спектры продуктов термообработки свидетельствуют о выделении шпинели с однотильной структурой. Набор полос в области $417\text{--}435\text{ см}^{-1}$, $515\text{--}537\text{ см}^{-1}$ указывает на образование соединений типа MnFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , FeFe_2O_4 (Кручинин Ю. Д.). Полученные данные подтверждают формирование на начальной стадии термообработки шпинелей в виде твердых растворов на основе магнетита. Установлено, что режим 670° и выдержка 1 час обеспечивает формирование максимального количества кристаллической фазы. Это указывает на образование максимального коли-

чества феррошпинелидных "центров", наличие которых непосредственно связано с "тепловым прошлым" шлакового стекла и инициирует образование диопсидоподобной кристаллической фазы.

Дальнейшие исследования показали, что при температуре 950°C и выдержке 2 часа формируется практически мономинеральная диопсидоподобная кристаллическая фаза, образование которой обусловлено непрерывным рядом сложных изоморфных превращений. Разработанный режим позволил получить стеклокристаллический материал с высокими физико-химическими свойствами и исключил деформацию в процессе термообработки.

Таким образом, в качестве оптимального разработан двухступенчатый режим термообработки стекла ШН 60: I ступень 670° - выдержка I час, температура II ступени 950°C - выдержка 2 часа.

Опытно-промышленная апробация результатов экспериментально-теоретических исследований. С целью проверки результатов лабораторно-теоретических исследований была проведена полупромышленная варка и термообработка стекла состава ШН 60 на заводе "Автостекло" (г.Константиновка). Варка стекла ШН 60 проводилась в шамотном горшке емкостью 170 л. В результате варки стекло хорошо проварилось и осветлилось. Установлено, что стекло хорошо вырабатывается методами литья и прессования и к огнеупору горшка не агрессивно. После двухступенчатой термообработки по оптимальному режиму получен пироксеновый шлакоситалл с мелкокристаллической структурой ($\sim 0,3$ мкм). Свойства шлакоситалла ШН 60 (табл.2) по некоторым показателям превосходят свойства шлакоситалла 2. Экономический эффект от внедрения в производство прессованной шлакоситалловой плитки при объеме производства 400 тыс.м² в год составит 175 тыс.руб. Экономический эффект обусловлен использованием только недефицитных материалов.

Эксплуатационные испытания шлакоситалловых сопел для дробеструйной установки марки АУ-4025 на Минском заводе вычислительной техники показали, что шлакоситалловые сопла обладают высокой прочностью на истирание и по своим эксплуатационным характеристикам превосходят действующие из стали марки Ст.3, что позволило увеличить длительность рабочего цикла дробеструйной установки в 8 раз. Установлено, что условно-годовой экономический эффект от использования сопел из шлакоситалла ШН 60 в производство составит 5000 рублей.

Т а б л и ц а 2.

Основные физико-химические свойства
шлакоситаллов ШН 60 и 2 и условия их
получения

С в о й с т в а	Единицы измер.	Показатели свойств	
		ШН 60	2
<u>Технологические свойства</u>			
Температура варки	°С	1470	1480
Температура выработки	°С	1300	1200
<u>Условия термообработки</u>			
Температура первой ступени	°С	670	
Температура второй ступени	°С	950	
Выдержка на первой ступени	час	1	
Выдержка на второй ступени	час	2	
<u>Физико-механические свойства</u>			
Плотность	кг/м ³	2990	2650
Микротвердость	ГПа	9,0	7,5
Сопротивление истиранию	кг/м ²	0,03	0,15
Прочность при сжатии	МПа	937	550
Температурный коэффициент линейного расширения	10 ⁻⁷ град ⁻¹	70	76
<u>Химические свойства</u>			
<u>Устойчивость по отношению</u>			
к I н HCl	%	99,96	99,15
к I н NaOH	%	99,70	84,00
к H ₂ O	%	99,99	-
Водопоглощение		0	0

Таким образом, результаты опытно-промышленной апробации состава ШН 60 высокие значения физико-химических и механических свойств шлакоситалла (табл.2) и результаты расчета экономического эффекта позволяют рекомендовать шлакоситалл ШН 60 для производства на его основе облицовочных и футеровочных материалов различного назначения, а также деталей работающих в условиях интен-

сивного истирания для строительной, химической, металлургической, горнодобывающей и др. отраслей промышленности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Анализ обзора литературы и изучение состояния вопроса в области получения шлакоситаллов на основе никелевых шлаков показали технико-экономическую целесообразность использования их для получения пироксеневых железосодержащих шлакоситаллов. В качестве объекта исследования выбран никелевый шлак комбината "Куралникель", отличающийся диопсидовым составом и содержащий до 23 масс % оксидов железа и примеси оксидов титана, хрома и марганца.

2. Показана целесообразность применения диаграммы П. Ниггли с учетом формирования диопсидовых и эгириновых нормативных групп для оценки пригодности шлака комбината "Куралникель" и расчета составов стекол на его основе, с целью проектирования мономинерального пироксенового шлакоситалла.

3. Прослежена преемственность структурных мотивов шлакового расплава, стекла и продуктов его кристаллизации, заключающаяся в формировании мелкокристаллической диопсидоподобной фазы в процессе термообработки и возрастании значений физико-химических свойств стекол с увеличением в их составе пироксенных группировок $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $n\text{aFeSi}_2\text{O}_6$.

На основании изучения изменения технологических и кристаллизационных свойств стекол оптимальной области составов, комплекса физико-химических свойств, структуры и фазового состава продуктов кристаллизации разработан состав стекла, отличающийся высоким содержанием номинальных пироксенных групп.

4. Исследовано влияние примесных количеств оксидов Cr^{+3} , Ti^{+4} и Mn^{+2} на кристаллизационную способность модельного стекла оптимального состава. Показано, что роль оксидов Cr^{+3} , Ti^{+4} и Mn^{+2} в количестве до 1 мас % сводится к образованию в железосодержащих стеклах микрогетерогенных структур ливационного характера с последующим формированием при термообработке феррошпинелей.

5. Методом математического планирования эксперимента при использовании многофакторной регрессионной модели с автоматически выбором существенных факторов установлено, что преобладающее

влияние на интенсификацию процесса кристаллизации железосодержащего пироксенового стекла оказывает комбинированная добавка оксидов титана и хрома. Это проявляется в усилении ликвационных процессов в стекле и формировании микрогетерогенных областей, представляющих собой обособленные группы, приближающиеся по составу, очевидно, к феррошпинелям.

Установлено, что имеющихся в шлаке оксидов хрома, титана и марганца совместно с оксидами железа достаточно для инициирования процесса кристаллизации шлакосодержащего стекла оптимального состава и формирования в процессе термообработки диопсидоподобной кристаллической фазы. В результате отпадает необходимость введения дополнительных количеств катализаторов кристаллизации, что позволит получить значительный экономический эффект.

6. Исследовано минералообразование и изменение физико-химических свойств в процессе одностадийной термообработки шлакосодержащего стекла. Установлены температуры начала выделения феррошпинелей $650-670^{\circ}\text{C}$ и температурный интервал максимального пироксенообразования $900-950^{\circ}\text{C}$.

7. Показана с помощью расчетов параметра элементарной ячейки феррошпинели активная роль примесей Cr^{+3} , Ti^{+4} и Mn^{+2} в формировании феррошпинелей со структурой магнетита с последующим инициированием образования диопсидоподобной кристаллической фазы.

Эта роль обуславливается способностью к широким изоморфным замещениям в кристаллической решетке как шпинелей, так и диопсидоподобных твердых растворов. Определено четыре этапа изменения параметра "а", свидетельствующего об изменениях в структуре шпинели. При 650°C формируется весьма малое количество шпинелей с искаженной кристаллической решеткой типа $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}) (\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{+3}, \text{Ti}^{+4})_2\text{O}_4$. Такое низкотемпературное протекание процессов кристаллизации обусловлено ликвационным разделением в исходном стекле и преемственностью структуры расплава и формирующейся кристаллической фазы. Повышение температуры обработки до $700-800^{\circ}\text{C}$ способствует увеличению параметра "а" и росту количества выделившихся кристаллических фаз. При $900^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C}$ происходит частичное растворение структурных элементов шпинели в пироксене, ведущее к уменьшению параметра "а" при интенсификации пироксенообразования. При температуре

1000-1050°C осуществляется выделение вторичной шпинели из структуры пироксенов. Это проявляется в изменении кристаллических фаз, в усилении дифракционных максимумов характерных для шпинелей со структурой магнетита и сопутствующим ростом значения параметра "а" элементарной ячейки.

8. Разработан оптимальный двухступенчатый режим кристаллизации шлакового стекла ШН 60 (I ступень 670°C - I час; II ступень 950°C - 2 часа), обеспечивающий формирование практически мономинеральной кристаллической фазы, выделение которой связано с непрерывным рядом сложных изоморфных превращений при активном участии шпинелей со структурой магнетита.

9. Промышленным апробированием на заводе "Автостекло" (г.Константиновка) установлено, что стекло, полученное на основе никелевого шлака, обладает хорошими технологическими свойствами. Полученный на его основе шлакоситалл ШН 60 имеет высокие показатели физико-химических свойств и может быть рекомендован как износ- и химическиустойчивый материал в строительной, химической, металлургической, горнодобывающей и др. отраслях промышленности. Экономический эффект от внедрения стекла ШН 60 в производство прессованной шлакоситалльной плитки производительность 400 тыс.м² в год составит 175 тыс.рублей.

10. Испытанием шлакоситалловых изделий в условиях эксплуатации на Минском заводе вычислительной техники установлено, что шлакоситалловые сопла для дробеструйной установки марки АУ 4025 превосходят действующие из стали марки Ст.3, что позволило увеличить длительность рабочего цикла дробеструйной установки в 8 раз. Условно-годовой экономический эффект от использования сопел из шлакоситалла ШН 60 в производство составит 5000 рублей.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

И. Жунина Л.А., Костюнин Ю.М., Дашинский Л.Г., Бабушкин О.С., Ротман Т.И., Баранцева С.Е. - Синтез и исследование шлаковых стекол пироксеновых составов в системе $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-R_2O + (FeO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2)$ - В кн.: "Новые неорганические стекла", РПИ, Рига, 1979, с.45-47.

2. Жунина Л.А., Дашинский Л.Г., Костюнин Ю.М., Бабушкин О.С., Ротман Т.И., Сас Р.И., Голиус Т.Е. Шлакоциталлы на основе шлаков цветной металлургии - эффективный строительный материал. - В кр. тез.: О повышении эффективности производства и применения в строительстве стекла, материалов и изделий на его основе. Гомель, 1979, с.74.
3. Жунина Л.А., Ротман Т.И., Дашинский Л.Г., Бабушкин О.С., Пашкевич В.Н. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол на основе шлака комбината "Журалникель". В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, Минск, 1980, вып.9, с.12-15.
4. Ротман Т.И., Дашинский Л.Г., Жунина Л.А. Исследование влияния примесей на кристаллизационную способность стекол, полученных на основе шлаков комбината "Журалникель". - В сб.: Стекло, ситаллы, и силикаты. - Минск, 1981, вып.10, с.63-68.
5. Жунина Л.А., Баранцева С.Е., Костюнин Ю.М., Дашинский Л.Г., Бабушкин О.С., Ротман Т.И., Пашкевич В.Н. Стеклокристаллические материалы различного назначения на основе шлаков цветной металлургии и недефицитного сырья. - В сб.: Переработка шлаков цветной металлургии и их использование для нужд народного хозяйства, Челябинск, УРАЛНИИСТРОМПРОЕКТ, 1981, с.21-22.
6. Жунина Л.А., Ротман Т.И., Дашинский Л.Г., Костюнин Ю.М., Использование шлака никелевого производства для получения пироксенового шлакоциталла. - там же, с.22-23.
7. Ротман Т.И. Синтез и исследование стекол на основе никелевого шлака. - В тез.: XI конференция молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций. Вильнюс, 1981, с.110.
8. Жунина Л.А., Ротман Т.И., Дашинский Л.Г., Костюнин Ю.М., Голиус Т.Е., Сас Р.И. Авторское свидетельство № 887491, бюл. №45, 1981.

Рис

Татьяна Израилевна Ротман

Синтез и исследование шлакоситалла на основе шлаков никелевого производства.

Подписано в печать 16.03.82. АТ 15664. Формат 60 x 84 1/16.

Печать офсетная. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1.

Тираж 100 экз. Заказ 146 . Бесплатно. .

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова
220630. Минск, Свердлова, 13.