

**А. В. Зайчук, Я. И. Белый, Н. А. Минакова, Е. В. Шовкопляс, А. А. Пивоваров,  
Ю. А. Пивоваров**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск

## Исследование мартеновских шлаков как перспективного сырья для производства керамических пигментов.

### Изучение минералогического состава шлаков. Сообщение 2

*Проведен комплекс физико-химических исследований, благодаря которому установлены особенности пофракционного минералогического состава опытных мартеновских шлаков и выявлено наличие устойчивых к действию агрессивных сред и высоких температур соединений-хромофоров, что указывает на возможность использования таких вторичных материалов в качестве базового сырья при получении керамических пигментов черно-коричневого ряда.*

**Ключевые слова:** мартеновский шлак, фракция, рентгенофазовый анализ, дифракционные максимумы, минералогический состав, соединения-хромофоры, керамические пигменты

**В**ведение. Для более полной информации о мартеновских шлаках как потенциальном источнике сырья при производстве керамических пигментов не достаточно иметь лишь данные об их химическом составе, поскольку немаловажным при этом является и валентно-координационное состояние красящих оксидов, а также степень связывания хромофоров другими компонентами. Сам химический анализ не позволяет также учитывать тот факт, что один и тот же оксид может входить одновременно в состав нескольких сложных соединений или быть представлен различными модификациями, а в зависимости от условий охлаждения металлургические шлаки могут содержать то или иное количество стекловидной фазы, которая тесно переплетается с кристаллической. Поэтому для оценки пригодности

мартеновских шлаков, в частности, в керамической технологии целесообразнее применять комплекс физико-химических исследований, уделяя при этом особое внимание изучению их минералогического состава.

*Экспериментальная часть.* Известно [1], что фазовый состав мартеновских шлаков тесно связан с химическим и во многом зависит от их основности. Так, с наибольшей вероятностью в кислых шлаках образуется большее количество стекловидной фазы (особенно при резком охлаждении), а в нейтральных и основных – кристаллической.

Результаты пофракционного химического анализа немагнитной части запорожского и днепропетровского мартеновских шлаков, выполненного авторами, сведены в таблице.

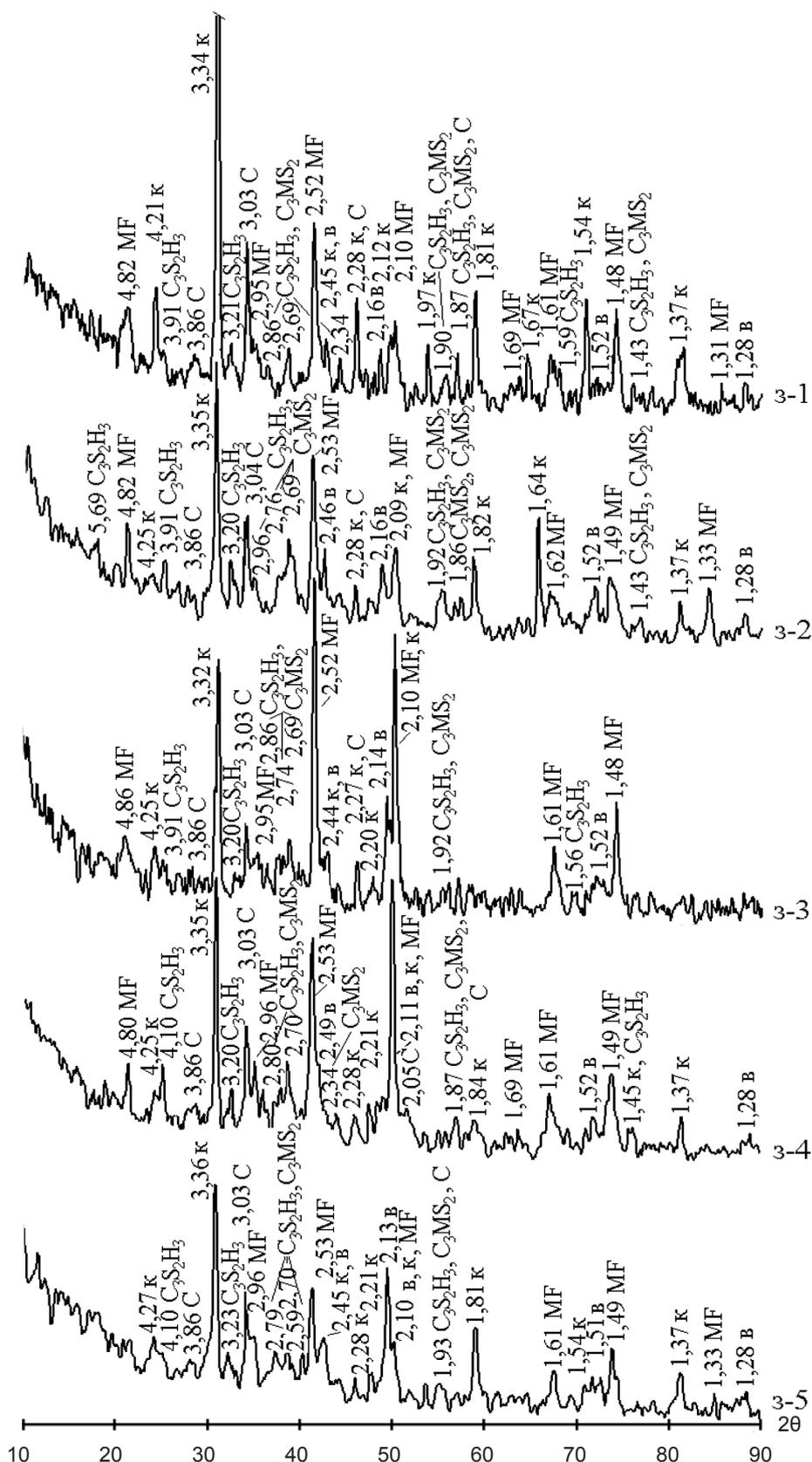
**Химический состав немагнитной составляющей опытных мартеновских шлаков, %мас.**

| Размеры фракций, мм   | Наименование компонентов |                                |                   |                  |                                |       |       |      |      |                   |                  |          |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-------------------|------------------|----------|
|                       | SiO <sub>2</sub>         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>общ</sub> | TiO <sub>2</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | MnO  | ZnO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | П. п. п. |
| Днепропетровский шлак |                          |                                |                   |                  |                                |       |       |      |      |                   |                  |          |
| Усредненная проба     | 28,07                    | 6,58                           | 20,63             | 0,28             | 2,03                           | 16,13 | 14,38 | 3,03 | 0,10 | сл.               | 0,23             | 8,54     |
| > 5,0                 | 29,08                    | 7,01                           | 16,12             | 0,27             | 1,02                           | 19,94 | 9,97  | 6,48 | 0,05 | сл.               | 0,23             | 9,83     |
| 5,0-3,5               | 25,43                    | 6,02                           | 19,15             | 0,28             | 1,79                           | 19,44 | 15,74 | 3,03 | 0,10 | сл.               | 0,17             | 8,85     |
| 3,5-2,5               | 27,79                    | 7,04                           | 21,50             | 0,32             | 2,54                           | 16,72 | 15,82 | 2,50 | 0,09 | сл.               | 0,21             | 5,47     |
| 2,5-1,0               | 27,37                    | 7,50                           | 24,09             | 0,34             | 2,88                           | 14,13 | 16,42 | 1,80 | 0,13 | сл.               | 0,26             | 5,08     |
| < 1,0                 | 31,40                    | 4,31                           | 21,25             | 0,21             | 1,75                           | 10,41 | 13,99 | 0,90 | 0,14 | сл.               | 0,25             | 15,39    |
| Запорожский шлак      |                          |                                |                   |                  |                                |       |       |      |      |                   |                  |          |
| Усредненная проба     | 32,61                    | 6,22                           | 17,57             | 0,42             | 1,15                           | 16,63 | 10,76 | 1,98 | 0,16 | 0,10              | 0,28             | 12,12    |
| > 5,0                 | 25,41                    | 6,65                           | 20,84             | 0,50             | 0,93                           | 21,67 | 10,74 | 3,33 | 0,04 | 0,19              | 0,24             | 9,46     |
| 5,0-3,5               | 22,88                    | 6,56                           | 21,63             | 0,48             | 1,29                           | 22,53 | 9,59  | 3,22 | 0,14 | 0,20              | 0,22             | 11,26    |
| 3,5-2,5               | 26,73                    | 8,06                           | 20,93             | 0,51             | 1,51                           | 21,59 | 11,42 | 3,16 | 0,17 | 0,08              | 0,30             | 5,54     |
| 2,5-1,0               | 27,79                    | 8,28                           | 19,01             | 0,55             | 1,65                           | 17,55 | 11,61 | 2,34 | 0,18 | 0,10              | 0,36             | 10,58    |
| < 1,0                 | 39,95                    | 5,17                           | 14,44             | 0,32             | 1,09                           | 12,29 | 10,64 | 0,83 | 0,20 | 0,06              | 0,30             | 14,71    |

С целью установления минералогического состава опытных шлаков провели рентгенофазовый анализ проб их различных фракций (результаты представлены на рис. 1, 2). Номера на рентгенограммах соответствуют следующим фракциям:

1 – менее 1 мм; 2 – 1,0-2,5 мм; 3 – 2,5-3,5 мм; 4 – 3,5-5,0 мм; 5 – более 5 мм;

Данные РФА в целом позволили установить, что в запорожском шлаке сконцентрировано большее количество кристаллической фазы, по сравнению



**Рис. 1.** Рентгенограммы запорожского шлака различных фракций:  $2\theta$  – угол Брэгга (град); к –  $\beta$ -кварц; в – RO-фаза; MF –  $MgFe_2O_4$ ;  $C_3S_2H_3$  –  $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ;  $C_3MS_2$  –  $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ; C –  $CaCO_3$

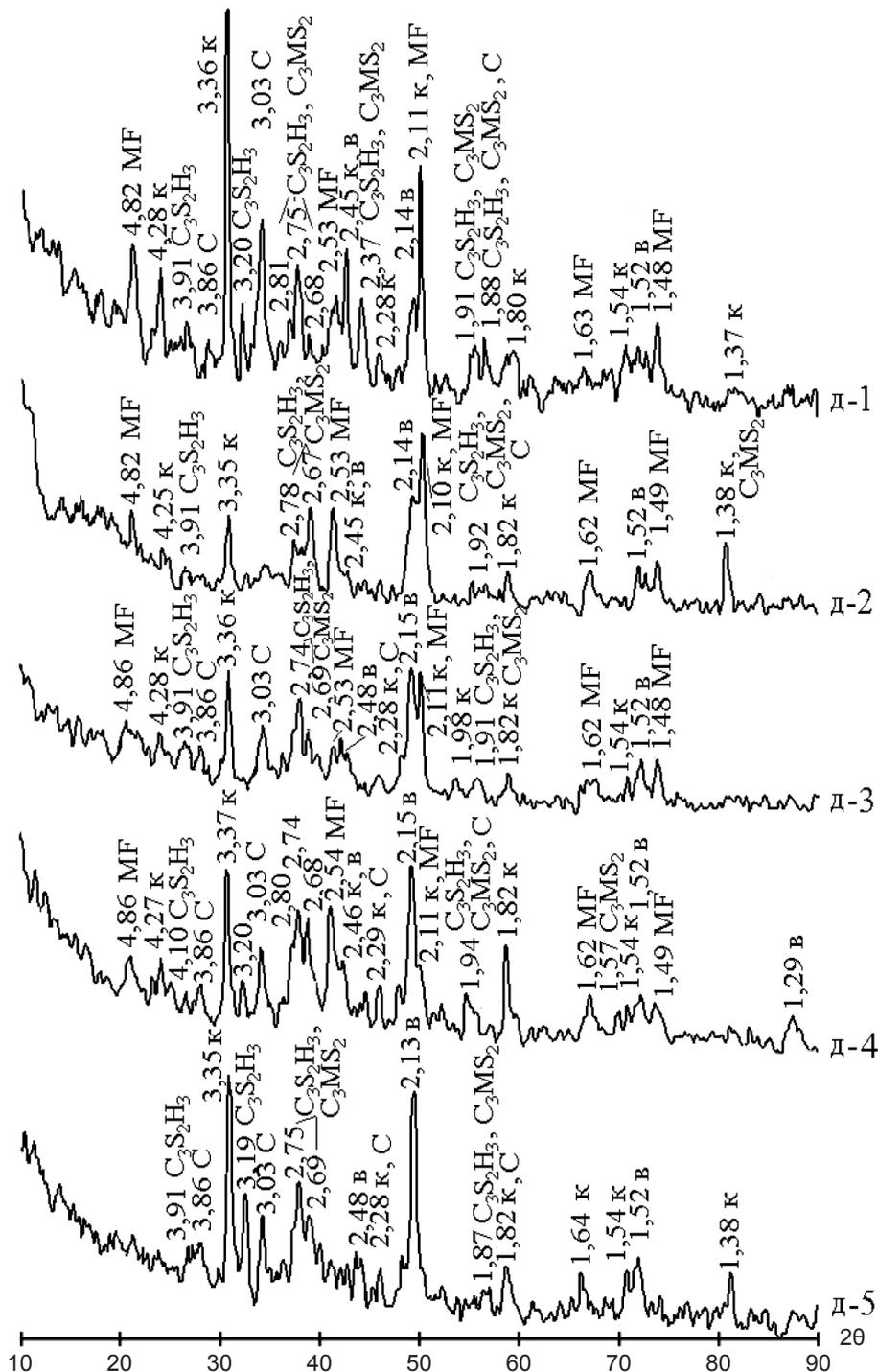


Рис. 2.

Рентгенограммы днепропетровского шлака различных фракций:  $2\theta$  – угол Брэгга (град); к –  $\beta$ -кварц; в – RO-фаза; MF –  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  –  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_3\text{MS}_2$  –  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; С –  $\text{CaCO}_3$

с днепропетровским, о чем свидетельствует более четко выраженная дифрактометрическая картина на рентгенограммах различных его фракций.

Основной кристаллической фазой исследуемых отходов является  $\beta$ -кварц, максимальное содержание которого приходится на фракцию шлаков размером менее 1 мм, что подтверждается высокой интенсивностью основных дифракционных максимумов, ему соответствующих ( $d \cdot 10^{-10} = 4,25; 3,34; 1,81; 1,37$  м) и согласуется с данными проведенного химического анализа (таблица). Минимальное количество свободного  $\beta$ -кварца – во фракциях днепропетровского шлака размером 1,0-5,0 мм, что, очевидно,

связано с высокой их степенью аморфизации ( $\text{SiO}_2$ , как следствие, находится в структуре шлакового стекла) – рис. 2. Оксид железа находится в мартеновских шлаках как в двух-, так и трехвалентной форме, образуя преимущественно соединения с оксидом магния в виде магнезиовюстита (RO-фаза) и магнезиоферрита ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), с характерными для них пиками при  $d \cdot 10^{-10} = 2,48; 2,15; 1,52; 1,30$  и  $d \cdot 10^{-10} = 2,53; 2,96; 1,61; 1,48$  м соответственно. Необходимо отметить, что феррит магния распределяется в различных фракциях мартеновских шлаков достаточно равномерно и в большей степени содержится в запорожском шлаке, особенно во фракции

2,5-3,5 мм, что выражается в усилении дифракционной картины, соответствующей ферриту магния (рис. 1). Исключение составляет лишь крупная фракция отходов размером больше 5 мм, в которой концентрация  $MgFe_2O_4$  минимальна, а в зернах днепропетровского шлака такой крупности он вовсе не обнаружен. Оксид железа в этом случае находится преимущественно в двухвалентной форме. В целом же содержание магнезиовюститной фазы в исследуемых шлаках неизменно растет по мере увеличения их зернистости (то есть от мелких фракций к более крупным), что также подтверждается соответствующим усилением основных дифракционных максимумов, характерных для  $FeO$  (рис. 1, 2).

Формирование в исследуемых мартеновских шлаках (особенно запорожском) значительного количества феррита магния может быть обусловлено высокой концентрацией активных анионов кислорода вследствие большого содержания в составе шлаков основных оксидов, что может приводить к увеличению концентрации ионов трехвалентного железа за счет двухвалентного. Появление ионов трехвалентного железа вызывает образование устойчивого анионного комплекса  $(FeO_2)^-$  по реакции [1]:  $Fe^{3+} + 2O^{2-} = (FeO_2)^-$ , что в последующем, при росте содержания оксида магния в шлаке (за счет частичной коррозии футеровки мартеновских печей), может вызвать появление феррита магния ( $Mg^{2+} \cdot 2(FeO_2)^-$ ).

Оксид двухвалентного железа в мартеновских шлаках частично связывается и с оксидом хрома (III) в хромит железа ( $FeCr_2O_4$ ). Однако обособленно идентифицировать это соединение достаточно сложно из-за небольшого содержания оксида хрома в такого рода шлаках (таблица), а также схожести основных характеристических максимумов для хромита железа и феррита магния. Кроме того, близость структур  $MgFe_2O_4$  и  $FeCr_2O_4$  обуславливает возможность существования между ними твердого раствора состава доназита  $(Fe, Mg)(Cr, Fe)_2O_4$ , также имеющего аналогичную дифракционную картину.

Выше отмеченное согласуется с данными работы [1], которые свидетельствуют о возможном протекании реакции в сталеплавильных шлаках между оксидом хрома и закисью железа с образованием хромита ( $FeO \cdot Cr_2O_3$ ).

Причем хромит образуется лишь при относительно небольших концентрациях хрома – примерно до 5,5 %мас. Присутствие же хрома в форме чистого трехвалентного оксида возможно лишь в электроплавильных шлаках при выплавке стали высокохромистых сортов.

В качестве сложной силикатной фазы в шлаках запорожского и днепропетровского металлургических комбинатов зафиксированы преимущественно мервинит ( $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) и продукт его гидратации – афвиллит ( $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ) с характерными для них дифракционными максимумами ( $d \cdot 10^{-10} = 3,05; 2,84; 2,74; 2,67$  м), что обусловлено высокой концентрацией в составе таких вторичных материалов основных оксидов кальция и магния (см. таблицу). Мервинит выкристаллизуется из шлаков при сравнительно медленном их

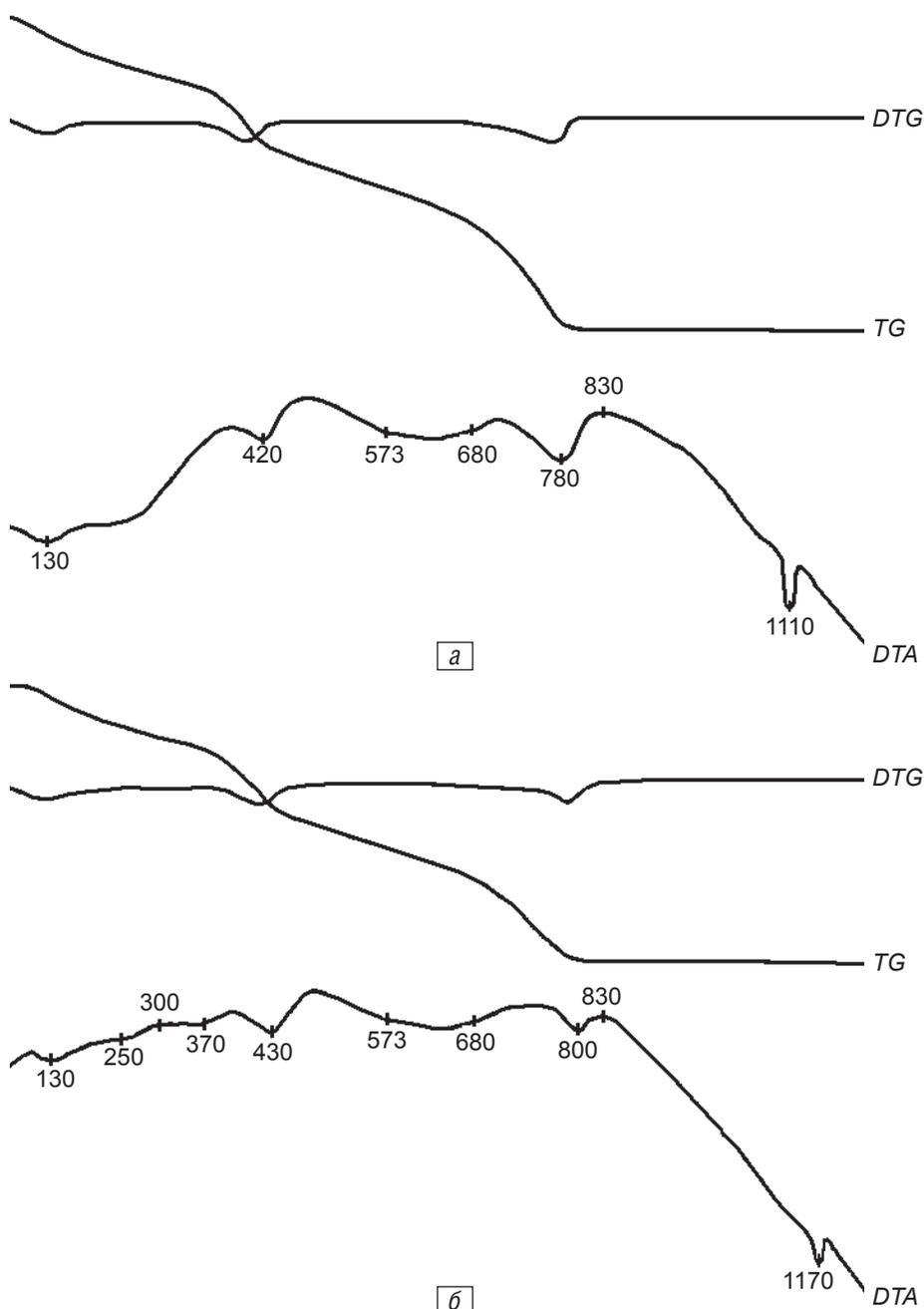


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ усредненных проб запорожского (а) и днепропетровского (б) шлаков; DTA – кривая дифференциально-термического анализа; TG – термогравиметрическая кривая; DTG – дифференциально-гравиметрическая кривая

охлаждении на воздухе. Афвиллит же является продуктом последующего гидролиза мервинита [2], протекающего под действием влаги и приводящего к частичному распаду крупнокускового шлакового материала в процессе его пребывания в отвале. Продуктом указанной реакции также является гидрооксид магния, который обособленно не фиксируется на дифрактограммах вследствие небольшого его количества и рентгеноаморфности.

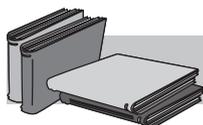
В изучаемых мартеновских шлаках по данным РФА (рис. 1, 2) также зафиксирована достаточно высокая концентрация карбоната кальция в виде кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) с характерными для него дифракционными характеристиками ( $d \cdot 10^{-10} = 3,85; 3,03; 2,28; 1,87$  м). Карбонат кальция, очевидно, является результатом взаимодействия свободной извести с атмосферным воздухом. В целом же максимальным содержанием  $\text{CaCO}_3$ , которое установлено рентгенофазовым анализом, отличается фракция исследуемых шлаков размером менее 1 мм, что согласуется с данными химического анализа соответствующих проб (таблица).

Содержание гидросиликата и карбоната кальция в фазовом составе исследуемых металлургических шлаков также подтверждается данными проведенного дифференциально-термического анализа (рис. 3), а именно наличием существенных потерь при прокаливании в анализируемых пробах. Так, на кривой *TG* при нагревании усредненных проб немагнитной части мартеновских шлаков отмечается существенная потеря их массы. Причем наибольшие потери наблюдаются в интервале температур 300-800 °С в количестве 11,1 и 7,5 % для запорожского и днепропетровского шлаков соответственно. Так, на кривой дифференциально-термического анализа показан эндозэффект с минимумом

в температурном интервале 420-430 °С вследствие дегидратации гидросиликата кальция состава афвиллита, содержащегося в шлаке, который, кроме того, можно частично отнести и к разложению  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Наличие же эндотермического эффекта при 780-800 °С и соответствующая ему потеря массы связаны с протеканием процесса декарбонизации кальцита.

### Выводы

Комплекс проведенных физико-химических исследований опытных металлургических шлаков позволил установить особенности их пофракционного минералогического состава, для которого в целом характерна количественная неоднородность. Отмеченное подтверждает высказанное ранее мнение (сообщение 1) о целесообразности проведения подготовки таких вторичных материалов (для использования их в качестве базового сырья в технологии получения керамических пигментов путем совместного измельчения усредненных по зерновому составу проб с целью достижения высокой степени гомогенизации по химико-минералогическому составу для выделяемой шлаковой части). Рентгенофазовым анализом выявлено, что значительная часть оксидов железа сосредоточена в мартеновских шлаках в феррите магния и хромите железа, которые, являясь устойчивыми к действию агрессивных сред и высоких температур, наряду с другими соединениями-хромофорами входят в фазовый состав известных керамических пигментов черно-коричневого ряда, уже подвергнутых высокотемпературной обработке. С учетом вышеизложенного мартеновские шлаки можно вполне рассматривать как потенциальный источник дешевого и качественного сырья при синтезе керамических пигментов черно-коричневой цветовой гаммы.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Прохоренко К. К. Шлаковый режим при выплавке стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 242 с.
2. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вязких веществ: уч. пособие. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

### Анотація

Зайчук О. В., Білий Я. І., Мінакова Н. О., Шовкопляс О. В., Півоваров О. А., Півоваров Ю. О.

Дослідження мартенівських шлаків як перспективної сировини для виробництва керамічних пігментів. Вивчення мінералогічного складу шлаків. Повідомлення 2

Проведено комплекс фізико-хімічних досліджень, завдяки яким встановлено особливості мінералогічного складу дослідних мартенівських шлаків і виявлено наявність сполук-хромофорів, стійких до дії агресивного середовища та високих температур, що вказує на можливість використання таких вторинних матеріалів в якості базової сировини в процесі отримання керамічних пігментів черно-коричневого ряду.

### Ключові слова

мартенівський шлак, фракція, рентгенофазовий аналіз, дифракційні максимуми, мінералогічний склад, сполуки-хромофори, керамічні пігменти

## Summary

Zaychuk A., Bely Ya., Minakova N., Shovkoplyas E., Pivovarov A., Pivovarov Yu.

The research of open-hearth slag as a perspective feedstock for the production of ceramic pigments. Study of mineralogical composition of the slag. *Report 2*

*There was conducted a complex of physic-chemical research so that peculiarities of fraction mineralogical composition of the experimental open-hearth slags and was revealed the presence of resistant to aggressive environments and high temperatures compounds of the chromophores were established, that indicates the possibility of using such recycled materials as a basic raw material for production of ceramics pigments of black and brown colors.*

## Keywords

*open-hearth slag, fraction, x-ray phase analysis, diffraction peak, mineralogical composition, chromophores compounds, ceramics pigments*

Поступила 16.05.11

УДК 622.788.36

**С. В. Кривенко**

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

## **Принцип синхронного управления частотой вращения окомкователя и влажностью шихты**

*Исследовано изменение коэффициента корреляции между порозностью слоя и коэффициентом вариации крупности гранул для синхронного управления влажностью окомкованой аглошихты и частотой вращения окомкователя. Установлено, что максимальная корреляция соответствует способам расчета – среднелогарифмическому и среднегармоническому, а оптимальный режим работы окомкователя – максимальному значению среднелогарифмического коэффициента корреляции.*

**Ключевые слова:** окомкование, управление, влажность, частота вращения, порозность, коэффициент вариации

**К**ачество окомкования агломерационной шихты (АШ) существенно влияет на газопроницаемость и, следовательно, высоту спекаемого слоя, расход твердого топлива, качество агломерата и производительность агломашины. Для шихты определенного состава существует величина оптимальной влажности, изменяющаяся в довольно узких пределах.

Разработаны способы управления влажностью окомкованой АШ и частотой вращения окомкователя [1, 2]. Данные способы основаны на обработке видеоизображения слоя окомкованой АШ, сформированного на аглоленте. Причем при управлении расходом воды на увлажнение АШ в потоке определяют порозность слоя и устанавливают ее максимальное значение. При регулировании частоты вращения окомкователя в потоке определяют распределение количественного гранулометрического состава, на основе которого рассчитывают величину коэффи-

циента вариации крупности гранул и устанавливают его минимальное значение.

Порозность слоя  $\epsilon$  и коэффициент вариации крупности гранул  $V$  взаимосвязаны между собой [3]. Чем выше значение  $\epsilon$ , тем ниже  $V$ . Однако при независимом управлении влажностью  $W$  окомкованой АШ или частотой вращения  $\omega$  окомкователя их значения для максимума  $\epsilon$  и минимума  $V$  не совпадают. Это объясняется тем, что величина  $\epsilon$  зависит от размера доминирующей фракции и содержания мелких фракций в шихте, а  $V$  – от значения эквивалентного диаметра  $d_0$  и отклонения остальных фракций шихты. Кроме того, существуют различные способы расчета  $d_0$  (средневзвешенный, среднелогарифмический и т. д.) и, соответственно, коэффициента вариации крупности гранул [4].

*Целью работы является исследование взаимосвязи между порозностью слоя окомкованой агломерационной шихты и коэффициентом вариации*