

Я.І. КОЛЬЦОВА**ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ БОЮ СКЛА ТА КОНВЕРТОРНОГО ШЛАКУ**

В даній роботі наведені результати досліджень, які спрямовані на отримання пористого склокристалічного матеріалу на основі бою скла та конверторного шлаку, який використовували в якості газоутворюючої добавки. В роботі було проаналізовано хімічний та фазовий склад дослідного шлаку, а також проведено диференціально-термічний аналіз його проби. Конверторний шлак до складу мас вводили в кількості від 2,5 до 30 мас.%, решта - склобій. Випал зразків здійснювали в температурному інтервалі 850-925 °С. Для дослідних зразків за допомогою пісочного об'ємометру визначали об'єм та розраховували коефіцієнт спучування, визначали міцність на стиск, а також аналізували тип структури, який залежить від середнього діаметру пор, що переважають. Встановлено залежності коефіцієнту спучування дослідних матеріалів від шихтового складу та температури випалу. Для одержання пористих матеріалів з коефіцієнтом спучування 2,16-2,67 та рівномірною дрібнопористою структурою (розмір пор, що переважає, менше 0,5 мм) оптимальним є введення конверторного шлаку до складу мас в кількості 10 - 15 мас.%, а рекомендований інтервал температури їх випалу 850-900 °С. Аналіз фазового складу отриманих матеріалів вказує на присутність в якості основної кристалічної фази воластоніту, який завдяки голчастій структурі кристалів чинить армуючу дію та сприяє підвищенню міцностних характеристик. Розроблені пористі склокристалічні матеріали можуть використовуватись в якості теплоізоляції та заповнювачів в легких бетонах.

Ключові слова: пористі склокристалічні матеріали, бій скла, металургійні шлаки, коефіцієнт спучування, дрібнопориста структура.

Я.И. КОЛЬЦОВА**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОЯ СТЕКЛА И КОНВЕРТОРНОГО ШЛАКА**

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на получение пористого стеклокристаллического материала на основе боя стекла и конверторного шлака, который использовался в качестве газообразующей добавки. В работе были проанализированы химический и фазовый составы исследуемого шлака, а также проведен дифференциально-термический анализ его пробы. Конверторный шлак в состав масс вводили в количестве от 2,5 до 30 масс.%, остальное – стеклобой. Обжиг образцов осуществляли в температурном интервале 850-925 °С. Для исследуемых образцов с помощью песочного объемметра определяли объем и рассчитывали коэффициент вспучивания, определяли прочность на сжатие, а также анализировали тип структуры, который зависит от среднего диаметра преобладающих пор. Установлены зависимости коэффициента вспучивания исследуемых материалов от шихтового состава и температуры обжига. Для получения пористых материалов с коэффициентом вспучивания 2,16-2,67 и равномерной мелкопористой структурой (размер преобладающих пор менее 0,5 мм) оптимальным является введение конверторного шлака в состав масс в количестве 10-15 мас.%, а рекомендованный интервал температуры их обжига 850-900 °С. Анализ фазового состава полученных материалов указывает на присутствие в качестве основной кристаллической фазы воластонита, который благодаря игольчатой структуре кристаллов осуществляет армирующее действие и способствует повышению прочностных характеристик. Разработанные пористые стеклокристаллические материалы могут использоваться в качестве теплоизоляции и заполнителей в легких бетонах.

Ключевые слова: пористые стеклокристаллические материалы, бой стекла, металлургические шлаки, коэффициент вспучивания, мелкопористая структура.

YA. I. KOLTSOVA**PRODUCTION OF POROUS GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS BASED ON GLASS CULLET AND CONVERTER SLAG**

The study conducted the research aimed to obtaining a porous glass-crystalline materials based on glass cullet and converter slag, which was used as a gas-forming additive. In this work, the chemical and phase compositions of the studied slag were analyzed, and a differential thermal analysis of its sample was carried out. Converter slag was added to the composition of the masses in an amount of 2.5 to 30 wt%, the rest was glass cullet. Burning of the samples was carried out in the temperature range of 850-925 °C. For the samples under study, using a sand volumetric meter, the volume was determined and the swelling coefficient was calculated, the compressive strength was determined, and the type of structure, which depends on the average diameter of the prevailing pores, was analyzed. The dependence of the swelling coefficient of the investigated materials on the burdening composition and burning temperature has been established. To obtain porous materials with a swelling coefficient of 2.16-2.67 and uniform fine-porous structure (predominant pore size less than 0.5 mm), it is optimal to introduce converter slag into the composition of the masses in an amount of 10-15 wt%, and the recommended temperature range their burning 850-900 °C. Analysis of the phase composition of the materials obtained indicates the presence of wollastonite as the main crystalline phase, which, due to the acicular structure of the crystals, has a reinforcing effect and contributes to an increase in strength characteristics. The developed porous glass-crystalline materials can be used as thermal insulation and aggregates in lightweight concrete.

Keywords: porous glass-crystalline materials, glass cullet, metallurgical slag, swelling coefficient, fine-porous structure.

© Я.І. Кольцова, 2021

Вступ. За приблизними оцінками в Україні накопичені мільйони тонн металовмісних відходів чорної та кольорової металургії, а також хімічної промисловості, гірничодобувного та енергетичного комплексів. При цьому їх обсяги продовжують зростати. Ці відходи займають величезні площі, забруднюючи токсичними сполуками ґрунт, водний та повітряний басейни. У той же час такі відходи представляють собою техногенні родовища цінної вторинної сировини та можуть забезпечити потреби промислового виробництва України [1]. Тому у сучасних умовах одним з найважливіших завдань є широке використання вторинних сировинних матеріалів.

Промисловість будівельних матеріалів - найбільший споживач природних ресурсів. Ця галузь щорічно видобуває і переробляє близько 3 млрд. тонн сировини: піску, глини, гіпсу, вапняків, гранітів, базальтів і багатьох інших осадових і вивержених порід і таким чином завдає шкоди навколишньому середовищу [1].

Нині на основі відходів різних галузей, підприємства будівельних матеріалів випускають вироби і матеріали належної якості, причому з меншими витратами на виробництво, ніж при використанні первинної сировини, оскільки виключаються витрати на видобуток, транспортування, обробку сировини. Промисловістю будівельних матеріалів накопичений позитивний досвід використання відходів, як сировини для виробництва ефективних будівельних матеріалів, які не поступаються за якістю виробам, отриманим при використанні первинної сировини [2-6].

Останнім часом при постійному збільшенні цін на енергоносії та зростанні темпів будівництва особливо гостро постає проблема теплоізоляції будинків та споруд. Тому перспективним напрямком є використання відходів металургійних виробництв для отримання теплоізоляційних пористих склокристалічних матеріалів (ПСКМ).

В попередніх роботах [7,8] нами було встановлено можливість використання доменних та мартенівських шлаків як газоутворюючих добавок для отримання ПСКМ. Метою ж даної роботи є дослідження можливості використання в якості газоутворювача іншого виду сталеплавильних шлаків, зокрема конверторного.

Сталеплавильні шлаки являють собою розплави оксидів, що утворюються при взаємодії з киснем домішок, які містяться в чавуні та металургійному брухті, компонентів феросплавів, шлакоутворюючих, що вносяться до сталеплавильної ванни для коригування складу, міксерного та доменного шлаку, що надходять з чавуном, а також від футерівки плавильних агрегатів [9].

Більше 60 % сталеплавильних шлаків складають шлаки мартенівського виробництва та понад 35% - конверторного.

Сталеплавильні шлаки характеризуються високим модулем основності, тому при їх охолодженні вони практично повністю кристалізуються та майже не містять скла. Ці шлаки не гранулюють, а зливають у відвали, де вони повільно охолоджуються [9].

Від мартенівських шлаків конверторні відрізняються підвищеним вмістом оксидів кальцію, магнію, заліза та більш високою основністю, а також мають менші коливання за складом та питомим виходом.

Вміст у конверторних шлаках сполук кальцію, а також оксиду змінної валентності MnO [10] дають можливість припустити перспективність його використання в якості газоутворюючої добавки [11].

Експериментальна частина. Для виготовлення дослідних пористих склокристалічних матеріалів використовували бій листового скла, а як газоутворювач - конверторний шлак металургійного підприємства ПАТ «ДМК», хімічний склад якого наведено в табл. 1.

З розмелених (до питомої поверхні 300 м²/кг) сировинних матеріалів формували зразки циліндричної форми діаметром 24 мм та висотою 9-10 мм, які випалювали за температур 850, 875, 900 та 925 °С. Випал здійснювали за температурно-часовими режимами, що включали загрузку зразків у піч при температурі 600 °С, підйом її з середньою швидкістю 4-5⁰С/хв. до максимальної, витримку при цій температурі протягом 1 год та охолодження разом з піччю.

Об'єм дослідних зразків визначали за допомогою пісочного об'ємометру. Для дослідних зразків розраховували коефіцієнт спучування (K_v) як відношення об'ємів матеріалів до та після випалу.

Також визначали тип структури зразків, який залежить від середнього розміру пор, що переважають. Дрібнопориста (Д) структура має середній розмір пор менше 0,5 мм; середньопориста (С) - 0,5-3,0 мм та крупнопориста (К) >3,0 мм.

Диференційно-термічний аналіз дослідних сумішей проводили на дериватографі Q1500-D системи Paulik, Paulik, Erdei. Рентгенофазовий аналіз одержаних композиційних матеріалів виконували за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3 в Cu-Kα випромінюванні.

Таблиця 1 – Хімічний склад дослідного конверторного шлаку

Вміст оксидів, мас. %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
16,57	3,53	36,03	10,8	10,94	19,47	2,46	0,1	0,1

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 1) було встановлено, що основними кристалічними фазами дослідного шлаку є двокальцієвий силікат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), мервиніт ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), вюстит (FeO), однокальцієвий ферит ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) та кальцит (CaCO_3). На кривій диференціально-термічного аналізу проби конвертерного шлаку (рисунок 2) має місце ендоефект в температурному інтервалі $750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, який супроводжується втратою ваги в пробі – $5,77\%$, що може бути пов'язано з декарбонізацією кальциту.

Для отримання ПСКМ шлак до складу мас вводили в кількості від $2,5$ до 30 мас.%, решта - склобій.

Залежність коефіцієнту спучування дослідних зразків після випалу за різних температур від вмісту конвертерного шлаку наведено на рисунку 3, а харак-

тер розподілу пор в зразках - на рисунку 4.

Як видно з рисунку 3 найбільший коефіцієнт спучування $2,67$ мають зразки із вмістом 15 мас.% шлаку, випалені за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$. Взагалі ж за всіх температур випалу спостерігається загальна тенденція поступового збільшення спучування зразків при вмісті в їх складі до $12,5\text{--}15$ мас.% шлаку, а потім його зниження.

Необхідно відмітити, що зразки із вмістом $10\text{--}15\%$ шлаку та випалені за температур $850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ відрізняються рівномірною дрібнопористою структурою (розмір пор, що переважає, менше $0,5$ мм) (рис. 4). Подальше ж підвищення температури не є доцільним через укрупнення пор в матеріалі.

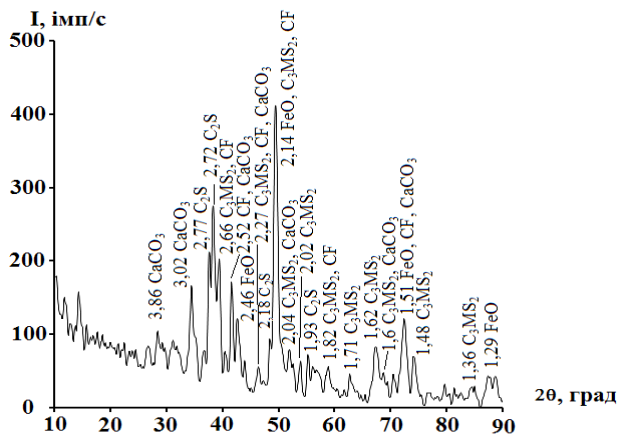


Рисунок 1 – Рентгенограма дослідної проби конвертерного шлаку:

C_2S - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - двокальцієвий силікат;

C_3MS_2 - $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ - мервиніт;

CF - $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - однокальцієвий ферит; CaCO_3 - кальцит;

FeO - вюстит

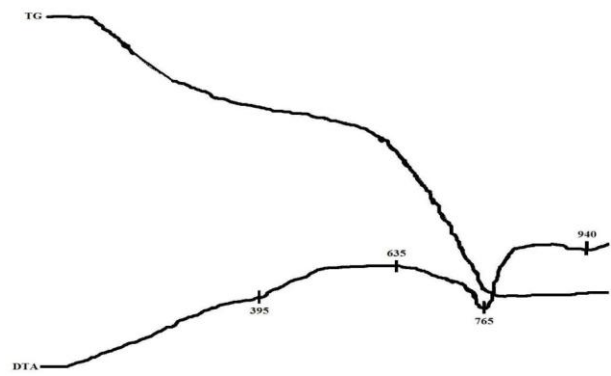


Рисунок 2 – Диференційно-термічний аналіз проби конвертерного шлаку

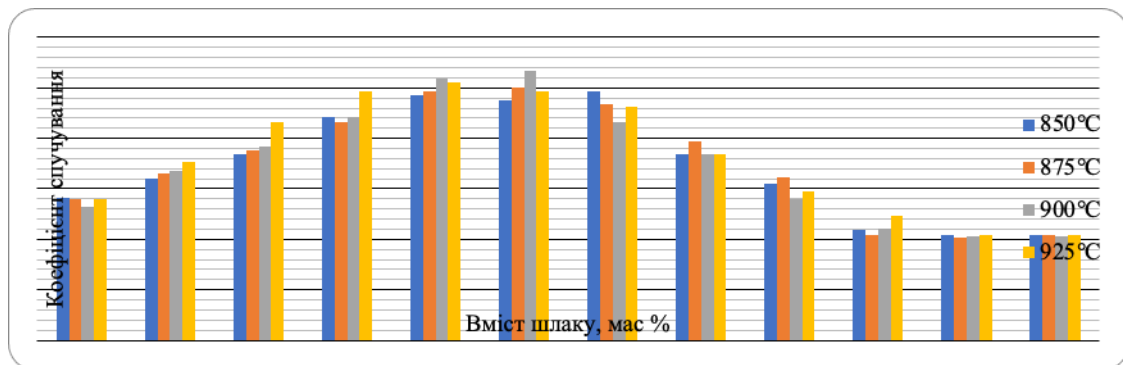


Рисунок 3 – Залежність коефіцієнту спучування дослідних зразків від вмісту конвертерного шлаку та температури випалу.

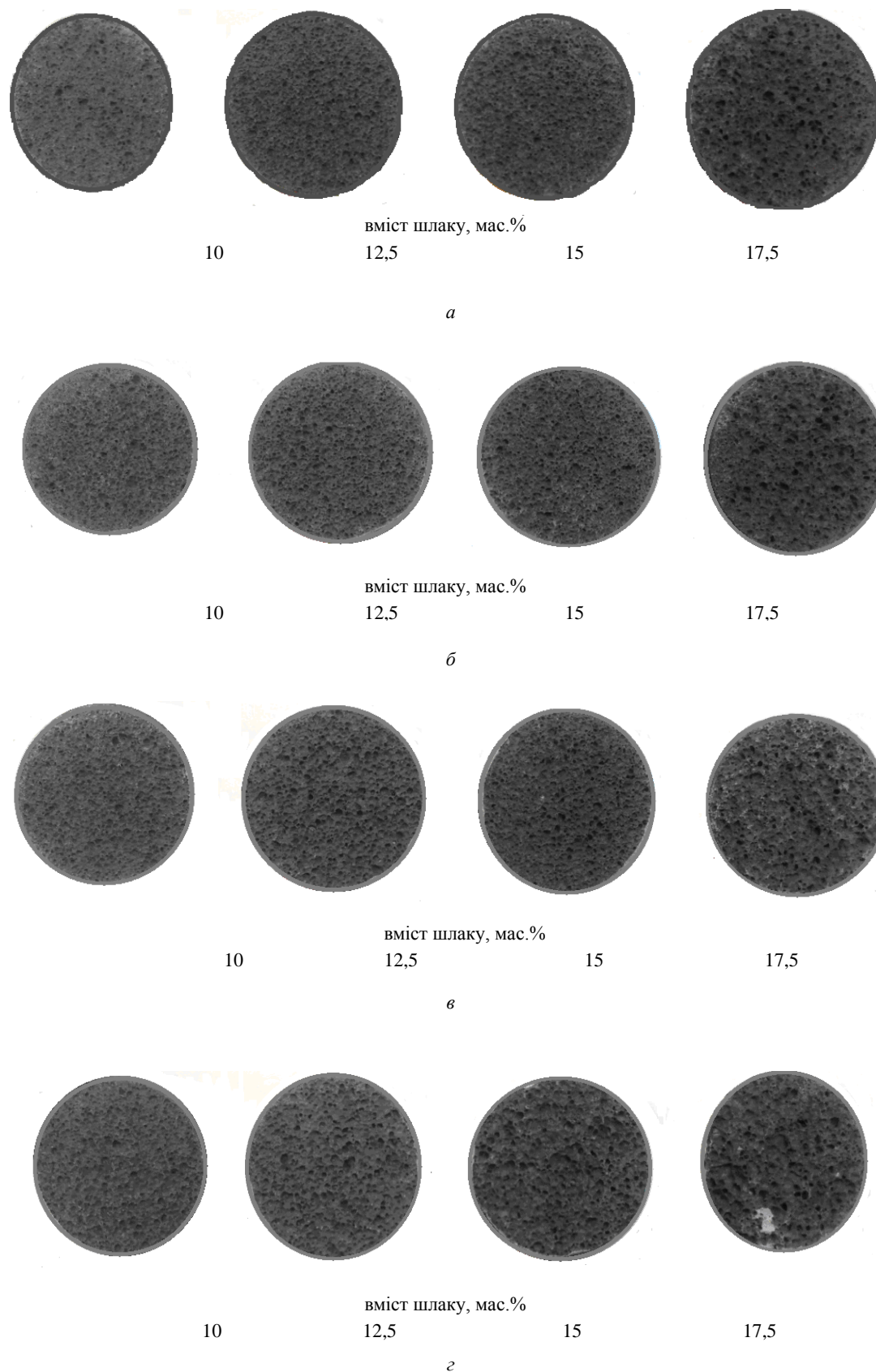


Рисунок 4 – Характер розподілу пор в зразках з вмістом конвертерного шлаку після випалу за температури:
а – 850 °С ; б – 875°С; в – 900 °С ; г – 925°С.

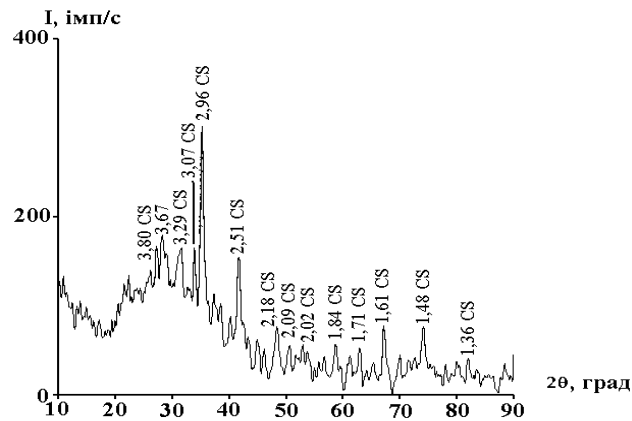


Рисунок 5 – Рентгенограма дослідного склокристалічного матеріалу із вмістом 10 % конверторного шлаку: CS - CaO·SiO₂ – воластоніт.

Аналіз фазового складу дослідного зразку з вмістом 12,5 % конверторного шлаку та випаленого за температури 900 °C (рисунок 5) вказує на присутність в якості основної кристалічної фази воластоніту, який завдяки голчастій структурі кристалів, що чинять армуючу дію, сприяє підвищенню міцностних характеристик ПСКМ [12]. Міцність на стиск такого склокристалічного матеріалу становить 9,5 МПа.

Висновки. Проведеними дослідженнями встановлено доцільність використання конвертерних шлаків в якості газотворювачів при отриманні пористих склокристалічних матеріалів з коефіцієнтом спучування в межах 2,16 - 2,67. Для отримання матеріалів з рівномірною дрібнопористою структурою рекомендовано використовувати шлак в кількості 10 - 15 мас.%, а випал здійснювати за температури 850- 900 °C. Отримані склокристалічні матеріали характеризуються дрібнопористою (розмір пор, що переважає, менше 0,5 мм) структурою і міцністю на стиск 9,5 МПа за рахунок вмісту воластоніту та можуть використовуватися в якості як теплоізоляції, так і заповнювачів в легких бетонах.

Список літератури:

1. Зайцев В.А. Промышленная экология - М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2012. – 512 с.
2. Щукина Л.П. Перспективы использования золошлаковых материалов для производства строительной теплоизоляционной керамики / Л.П. Щукина, Я.О. Галушка, А.С. Савенков, А.А. Хлопицкий // Вопросы химии и химической технологии. – 2020. – № 3 – С. 215-224.
3. Зайчук А.В. Исследование мартеновских шлаков как перспективного сырья для производства керамических пигментов. Изучение минералогического состава шлаков. Сообщение 2 / А.В. Зайчук., Я.И. Белый, Н.А. Минакова, Е.В. Шовкопляс, А.А. Пивоваров, Ю.А. Пивоваров // Металл и литье Украины –

2011. – №8. – С. 20–25.

4. Рыщенко М.И. Техногенные материалы и промышленные отходы как источник сырья для производства строительных материалов / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Г.В. Лисачук, Г.Н. Шабанова // Экология и промышленность. – 2013. – № 4. – С. 10–16.
5. Павлушкина Т. К. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов / Т. К. Павлушкина, Н. Г. Кисленко // Стекло и керамика. – 2011.– №5. –С.27-34.
6. Зайчук А.В. Черные керамические пигменты на основе мартеновского шлака / А. В. Зайчук, Я. И. Белый // Стекло и керамика. – 2012.–№3.– С.32-37.
7. Білий Я.І. Одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою скла та доменного шлаку / Я.І. Білий., Я.І. Кольцова, С.В. Нікітін // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 163-166.
8. Belyi Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources / Y. Belyi, Y. Koltsova, S. Nikitin // Journal of chemical technology and metallurgy. – 2013. – № 4 (48). – P. 396-406.
9. Панфилов М.И. Переработка шлаков / М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.В. Орининский - М.: Металлургия, 1987. - 238 с.
10. Рыщенко М.И. Утилизация металлургических шлаков в производстве стеновой керамики / М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая, Л.П. Щукина, Ю.Д. Трусова, Л.В. Павлова, Я.О. Галушка // Вісник національного технічного університету «ХПІ» Серія Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків. – 2017. - №2 (51). – С. 78-84.
11. Белый Я.И. Теплоизоляционные материалы на основе боя оконного стекла с добавкой легкоплавких глин и углекислого марганца / Я.И. Белый, Я.И. Кольцова, С.В. Никитин // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 6. – С. 114-117.
12. Koltsova Y. Research of the influence of the crystalline phase content on the structure and properties of porous glass- crystalline materials / Y. Koltsova., S. Nikitin // J. of chemical technology and metallurgy. – 2021. – №1(56) – P. 75-82.

References (transliterated)

1. Zaytsev V. A. Promyshlennaya ekologiya. – М.: Binom. Laboratoriya znaniy, 2012. – 512 p.
2. Shchukina L.P., Galushka YA.O., Savenkov A.S., Khlopitskiy A.A. Perspektivy ispol'zovaniya zoloshlakovykh materialov dlya

- производства строitel'noy teploizolyatsionnoy keramiki // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2020. – № 3 – pp. 215-224.
3. Zaychuk A.V., Belyy YA.I., Minakova N.A., Shovkoplyas Ye.V., Pivovarov A.A., Pivovarov YU.A. Issledovaniye martenovskikh shlakov kak perspektivnogo syr'ya dlya proizvodstva keramicheskikh pigmentov. Izucheniye mineralogicheskogo sostava shlakov. Soobshcheniye 2 //Metall i lit'ye Ukrainy– 2011. – №8. – pp. 20–25.
 4. Ryshchenko M.I., Fedorenko Ye.YU., Lisachuk G.V., Shabanova G.N. Tekhnogennyye materialy i promyshlennyye otkhody kak istochnik syr'ya dlya proizvodstva stroitel'nykh materialov // Ekologiya i promyshlennost'. – 2013. – № 4. – pp. 10– 16.
 5. Pavlushkina T. K., Kisilenko N. G. Ispol'zovaniye stekol'nogo boya v proizvodstve stroitel'nykh materialov // Steklo i keramika. – 2011.– №5. –pp.27-34.
 6. Zaychuk A. V., Belyy YA. I. Chernyye keramicheskiye pigmenty na osnove martenovskogo shlaka // Steklo i keramika. – 2012.– №3.– pp.32-37.
 7. Bilyy YA.I., Koltsova YA.I., Nikitin S.V. Oderzhannyya porystykh sklokrystalichnykh materialiv z vykorystannyyam boya skla ta domennoho shlaku // Voprosy khymyy y khymicheskoy tekhnolohyy. – 2012. – № 2. – pp. 163-166.
 8. Belyy Y., Koltsova Y., Nikitin S. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources // Journal of chemical technology and metallurgy. – 2013. – № 4 (48). – P. 396-406.
 9. Panfilov M.I., Shkol'nik YA. SH., Orininskiy N. V. Pererabotka shlakov - M.: Metallurgiya, , 1987. - 238 c.
 10. Ryshchenko M.Y., Belostotskaya L.A., Shchukyna L.P., Trusova YU.D., Pavlova L.V., Halushka YA.O. Utylyzatsyya metallurhicheskyykh shlakov v proyzvodstve stenovoy keramyky // Visnyk natsional'noho tekhnichnoho universytetu «KHPI» Seriya Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya. – Kharkiv. – 2017. - №2 (51). – pp. 78-84.
 11. Belyy YA.I., Koltsova YA.I., Nikitin S.V. Teploizolyatsionnyye materialy na osnove boya okonnogo stekla s dobavkoy legkoplavkikh glin i uglekislogo margantsa // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2012. – № 6. – C. 114-117.
 12. Koltsova Y., Nikitin S. Research of the influence of the crystalline phase content on the structure and properties of porous glass-crystalline materials // J. of chemical technology and metallurgy. – 2021. – №1(56) – P. 75-82.

Надійшла (received) 21.10.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кольцова Ярослава Іванівна (Кольцова Ярослава Ивановна, Koltsova Yaroslava Ivanovna) – кандидат технічних наук, доцент, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», доцент кафедри хімічної технології кераміки, скла та будівельних матеріалів, тел. (050) 567-22-78; e-mail: kolyariv@ukr.net.