

УДК 621.791.927

## ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПРИСАДОК ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ

**Марков А.В. аспирант**

*(Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. Петра Василенко)*

*Выполнен анализ методов использования вторичного сырья (отходов различных производств) для модифицирования расплавов при производстве и восстановлении изделий. Показано, что их применение позволяет повысить уровень потребительских свойств и экономить использование легирующих добавок.*

В последние годы все чаще используют вторичное сырье как в виде шихты при производстве сталей и сплавов[1,2], так и модифицирующих присадок в различных, технологических процессах изготовления и восстановления изделий, а также в строительстве[3,4]. Поэтому анализ, определение свойств и областей эффективного использования отходов различных производств является важным и актуальным.

### **1. Металлургические шлаки.**

Основная масса отходов металлургических производств образуется в виде шлаков [5]. Шлаки – это продукты высокотемпературного взаимодействия компонентов исходных материалов (топлива, руды, плавней и газовой среды). Их химический состав и структура изменяются в зависимости от состава пустой породы, вида выплавляемого металла, особенностей металлургического процесса, условий плавки и др. Шлаки могут быть получены в результате следующих процессов: сжигания низкокалорийных видов топлива и при алюминотермических процессах; при частичном расплавлении исходных компонентов в процессе сжигания топлива; при полном расплавлении исходных компонентов (в большинстве металлургических процессов). В последнем случае шлаки достаточно однородны по составу и содержат стекловидную фазу. Восстановительная среда в металлургических печах способствует образованию в шлаках закисных соединений железа, марганца, а также сульфидной фазы.

Металлургические шлаки, в зависимости от производимых сплавов, подразделяют на шлаки черной и цветной металлургии.

В зависимости от характера процесса и типа печей шлаки черной металлургии делят на следующие виды: доменные; сталеплавильные (мартеновские, конвертерные, бессемеровские, томасовские и электроплавильные); от производства ферросплавов; ваграночные. Наибольшим является выход доменных шлаков, на 1 т чугуна он составляет 0,6–0,7 т. При выплавке стали выход шлаков на 1 т значительно меньше: при мартеновском

способе – 0,2 – 0,3 т, бессемеровском и томасовском – 0,1 – 0,2; при выплавке стали в электропечах – 0,1 – 0,04 т.

Количество шлаков ферросплавного производства и ваграночных шлаков сравнительно невелико.

Доля шлаков в цветной металлургии зависит от содержания извлекаемого металла в исходной шихте. При плавке в отражательных печах медных концентратов с содержанием меди 10 – 15% выход шлака составляет 10 – 20% на 1 т металла.

Химический состав шлаков значительно влияет на физические свойства их расплавов, структуру и тип кристаллизирующихся фаз. Так, увеличение содержания оксида кальция в шлаках обуславливает повышение температуры их плавления и понижение текучести.

При высокой температуре (более 1300 °С) наличие СаО снижает вязкость расплава, а при низкой – резко повышает. Уменьшают вязкость шлакового расплава при содержании (в определенных пределах) MgO, MnO, FeO, SO<sub>3</sub>. Увеличению вязкости расплавов способствуют повышение в них содержания кремнезема выше 40%, а также рост доли оксида алюминия – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Понижают вязкость расплава повышенная концентрация в них газов.

Оксиды, входящие в шлаки, образуют разнообразные минералы. В результате анализа диаграмм состояния, соответствующих систем оксидов, установлена возможность существования в шлаках до сорока двойных и тройных соединений, ведущее место среди которых занимают силикаты, алюмосиликаты и алюминаты.

Фазовый состав сталеплавильных шлаков более сложный чем доменных. Такие компоненты шлаков, как оксиды железа и марганца, сера и др. образуют твердые растворы с основными минералами, а при значительном количестве могут выделяться в виде самостоятельных фаз – железосодержащих, сульфидных, марганцевых составляющих.

При медленном охлаждении шлаков наряду с образованием минералов могут происходить и их полиморфные превращения, что приводит к распаду и самопроизвольному превращению его кусков в порошок. Известны силикатный, железистый и другие виды составляющих шлаков.

Распад силикатных оксидов является следствием полиморфного превращения 2CaOSiO<sub>2</sub> в 2CaOSiO<sub>2</sub> при температуре ниже 525 °С, сопровождающийся увеличением объема примерно на 10%. Эта форма распада наблюдается при доле оксида кальция в шлаках, превышающей 44 – 46%. Предотвратить это можно быстрым охлаждением (водой) шлаков и их грануляцией.

Распад соединений железа и марганца сопровождаются увеличением объема при взаимодействии сульфидов железа или марганца с водой и образованием гидроксидов. Таким образом распадаются шлаки, содержащие более 3% FeO и 1% сульфидов серы.

Рассыпание шлаков возможно в результате гидратации свободных СаО и MgO (известковый и магнезиальный распады).

Практически во всех металлургических шлаках в том или ином количестве наряду с продуктами кристаллизации содержится стекловидная фаза. В

отвальных медленно охлажденных основных шлаках количество стекла незначительно, а в гранулированных доменных достигает 98%. Стекло является термодинамически неустойчивой фазой, оно в значительной мере определяет химическую активность шлаков. Установлено, что шлаковые стекла взаимодействуют с водой значительно интенсивнее, чем кристаллы минералов.

Сталеплавильные шлаки характеризуются высоким модулем основности, поэтому при их охлаждении они практически полностью кристаллизуются и почти не содержат стекла. Эти шлаки не гранулируются, а сливаются в отвалы, где медленно остывают.

Мартеновские шлаки обычно содержат включение металла (1 – 3%), поэтому их не гранулируют, а сливают в отвалы. Для мартеновских шлаков характерна высокая основность, что способствует их полной кристаллизации. Этот вид шлаков имеет плотную или пористую структуру.

Основные шлаки, находясь в отвалах, распадаются на куски. Прочность мартеновских шлаков составляет 80 – 150 МПа. Они выдерживают более 200 циклов испытаний на морозостойкость.

Конвертерные и электроплавильные шлаки обычно содержат продукты распада. Кусковые шлаки имеют плотную структуру, среднюю плотность 3100 – 3400 кг/м<sup>3</sup>. Их прочность при сжатии достигает 60 – 130 МПа.

При плавке литейного чугуна в вагранках образуются ваграночные шлаки, модуль основности которых довольно низкий и, как правило, не превышает 0,8. В этих шлаках, как гранулированных, так и в отвальных, присутствует стекло.

Из всех видов металлургических шлаков в производстве строительных материалов наиболее широко применяются – доменные, что обусловлено их ведущим положением в общем балансе, а также близостью их состава к цементным смесям, способностью при быстром охлаждении приобретать гидравлическую активность. Основную массу доменных шлаков получают при выплавке передельных и литейных чугунов.

Химический состав доменных шлаков представлен в основном четырьмя оксидами: CaO (29-30%), MgO (0-18%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5-23%) и SiO<sub>2</sub> (30 – 40%). В небольшом количестве в них содержатся оксиды железа (0,2 – 0,6%) и марганца (0,3 – 1%), а также сера (0,5 – 3,1%). Сталеплавильные шлаки характеризуются более высоким содержанием оксидов железа (до 20%) и марганца (до 10%). Более 60% сталеплавильных шлаков составляют отходы мартеновского производства и более 35% – конвертерного. Перерабатывается около 30% сталеплавильных шлаков, а также ферросплавного производства, из которых получают в основном щебень. Шлаковую муку используют в качестве минерального удобрения.

В медленно охлажденных кислых доменных шлаках основными минералами являются анортит CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> диопсид CaOMgO-2SiO<sub>2</sub>, в нейтральных и основных – геленит 2CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, окерманит 2CaOMgO-2SiO<sub>2</sub>, мервинит 3CaOMgO-2SiO<sub>2</sub>, двухкальциевый силикат 2CaOSiO<sub>2</sub>, твердые растворы окерманита и геленита – мелилиты и др. Такие шлаки являются

продуктами взаємодії флюсов (карбонатів кальція і магнія) з пустою породою залізної руди і золою кокса. Розличчя в складах залізних руд і кокса в різних регіонах країни обумовлюють відповідні розличчя в складі шлаків. Металургічні заводи південних і центральних районів України виробляють шлаки з низьким вмістом  $Al_2O_3$  (6 – 10%) і порівняльно високим  $CaO$  (до 50%) і сульфідної сірки (до 3 – 4%). В металургії Росії, Урала і Кузнецького басейну, застосовують залізні руди, багаті глиноземом, і використовують малосернистий кокс, виплавляють шлаки з вмістом  $Al_2O_3$  до 20% і сульфідів сірки – до 1%. Для шлаків різних груп з відмінним вмістом скла пояснює суттєві розличчя в їх гідролітичній активності і інших властивостей.

В загальному випадку основні шлакові скла мають більшу гідролітичну активність, ніж кислі.

Найбільш поширеним способом переробки шлаків є грануляція, сутність якої полягає в різкому охолодженні шлакових расплавів водою, паром або повітрям з утворенням в результаті цього скловидних зерен розміром до 10 мм. Застосовують два способи грануляції: мокрий і полусухий.

Мокра грануляція полягає в різкому охолодженні расплавленого шлака звичайно в залізобетонних резервуарах об'ємом до  $800\text{ м}^3$ , наповнених водою, і диспергуванні його утворюючим паром, а також газами, що виділяються з расплава. Установки мокрої грануляції відрізняються високою продуктивністю, а виконання технологічного процесу вимагає невеликих витрат праці. Шлаки мокрої грануляції мають високу вологість (10—30%), що призводить до зменшення їх в зимовий час, підвищенню вартості транспортування, викликає необхідність значесних витрат тепла на їх сушку.

Більш ефективною є полусуха грануляція, заснована на комбінованому охолодженні шлаків: спочатку водою, а потім повітрям. Кінцева вологість гранульованого шлака при цьому досягає 4 – 7%.

З великої кількості установок для полусухого гранулювання найбільш прогресивними є гідрожолобні, які можна обробляти як поза доменного цеху, так і безпосередньо у печі. В таких установках расплав спочатку поступає в приймальну ванну, а потім на нахилний желоб, де охолоджується водою, подаваною під тиском 0,7 – 0,8 МПа. Гранульований шлак відкидається водою на відстань до 20 м і виноситься в приймач пульпи, а потім по трубопроводах поступає в систему обезвожуючих бункерів, звідки подається на склад. Гранулювати шлак полусухим способом можна також на барабанних, гідролітичних установках і в грануляційних млинових.

Максимальний вміст склафазу спостерігається в шлаках мокрої грануляції, отриманих на басейнових і желобних установках з сильно перегретих расплавів (температура більше  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Такі шлаки мають і найбільш високу хімічну активність. При полусухому гранулюванні шлакових расплавів

происходит замедленное охлаждение расплава с соответствующим уменьшением количества стекла и химической активности. Химическая активность шлаков характеризуется количеством СаО. У гранулированных доменных шлаков доля СаО может достигать обычно 100 мг на 1 г шлака.

Способ переработки и режим охлаждения шлаков влияют на их физико-механические свойства.

Меньшая механическая прочность гранулированных шлаков по сравнению с отвальными объясняет их лучшую размалываемость. На тонкое измельчение гранулированных шлаков требуется в 1,3 – 1,5 раза меньше энергии, чем на измельчение отвальных шлаков.

В большинстве стран гранулируют в основном доменные шлаки. Основную массу гранулированных доменных шлаков используют в производстве шлакопортландцемента. Их применяют также для получения бесклнкерных вяжущих, шлакощелочных бетонов, минеральной ваты, шлакоситалловых изделий, в качестве наполнителя в цементных и асфальтовых бетонах. Для модифицирования в качестве вторичного сырья такие шлаки не используют из-за большой доли в них кислорода.

Из шлаков цветной металлургии наибольшее значение для строительства имеют отходы медеплавильного и никелевого производства. Отвальные медеплавильные шлаки имеют черный цвет. Они не подвержены распаду. Средняя их плотность составляет 3300 – 3800 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение достигает 0,1 – 0,6%, а предел прочности при сжатии - 120 – 300 МПа. Никелевые шлаки обладают такими же высокими показателями физико-механических свойств, как и медные. По химическому составу они относятся к кислым. Никелевые гранулированные шлаки, несмотря на стекловатое строение, практически не обладают химической активностью.

При выплавке алюминиевых сплавов получают шлаки следующего состава: КСl – 38 – 59%, NaCl – 11,4-34,1, СаСl<sub>2</sub> – 3,0-4,2, MgO – 6,2-7,2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,5 - 12,6, SiO<sub>2</sub> – 1,8 - 3,5%. Водорастворимые соединения в шлаке составляют 75 – 85% массы. При длительном нахождении шлаков в воде водорастворимые соединения выщелачиваются. Средняя плотность таких шлаков составляет 1800 – 2000 кг/м<sup>3</sup>, а предел прочности 40 – 45 МПа.

Для шлаков цветной металлургии характерны пониженное содержание СаО + MgO (7 – 13%) и высокое содержание FeO (21 – 61%). Кроме основных компонентов шлаки цветной металлургии могут содержать в небольших количествах не извлеченные из шихты металлы — медь, цинк, свинец, никель и др. Такие шлаки применяют пока в небольшом количестве при производстве цемента в качестве укрепляющего компонента и активной минеральной добавки. Его также используют при получении минеральной ваты и литых изделий. Потенциально шлаки цветной металлургии являются перспективной базой различных строительных материалов.

При производстве алюминия и ряда других металлов в больших количествах образуются отходы в виде водных суспензий дисперсных частиц –



шламы. Для производства строительных материалов промышленное значение имеют нефелиновые, бокситовые, сульфатные, белые и монокальциевые шламы. Объем только нефелиновых шламов, пригодных для использования, составляет ежегодно свыше 7 млн т. Они содержат оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Минералогический состав шламов, кроме монокальциевого, характеризуется преобладанием двухкальциевого силиката (50 – 90%), а также наличием алюминатов и ферритов кальция. Наличие в шламах значительного количества воды приводит к частичной гидратации минералов и образованию сложных соединений с кремнием и алюминием.

Нефелиновый (белитовый) шлам получают при извлечении глинозема из содержащих его пород. Минерал нефелин представляет собой алюмосиликат натрия ( $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]$ ). В процессе переработки нефелиновый концентрат обжигается во вращающиеся печи в смеси с известняком при температуре около 1300 °С. Образующиеся соединения состоят из Р-двухкальциевого силиката и щелочных алюминатов, которые подвергают измельчению и выщелачиванию. При этом отделяют от осадка щелочные алюминаты, которые перерабатываются в глинозем (полуфабрикат для производства алюминия) и соду. Осадок после промывки представляет собой грубодисперсную суспензию, химический состав которой следующий (%):  $\text{SiO}_2$  – 26-30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,2-6,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,1-5,5;  $\text{CaO}$  – 52-59;  $\text{MgO}$  – 0,2-1,8;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2$  – 1-2,5; При прокаливании осадка потери составляют – 1-5,5%. Нефелиновый шлам содержит гидратированный белит  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (80 – 85%), в небольшом количестве двухкальциевый феррит  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , трехкальциевый гидроалюминат, а также алюмосиликаты кальция и натрия, карбонат кальция. При извлечении глинозема из нефелиновых пород на каждую тонну готовой продукции получают 7 – 8 т шлама, являющегося ценным сырьем для производства портландцемента и бесклнкерного нефелинового цемента, а также изделий автоклавного твердения.

Бокситовый (красный) шлам получают как отход переработки основного сырья для производства алюминия-бокситов. Рудными минералами боксита являются гидроксиды алюминия, а основными примесями — кремнезем  $\text{SiO}_2$ , оксиды железа и титана. Глинозем из боксита получают мокрым щелочным способом или спеканием. Оба способа заключаются в получении алюмината натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  который гидролизует в воде с выделением кристаллического осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Последний промывается, сушится и прокаливается для удаления гидратной влаги и получения чистого глинозема.

Характерная особенность бокситовых шламов – это высокое содержание оксидов железа и алюминия. Химический состав (%):  $\text{SiO}_2$  – 10-18;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10-18;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 24-45;  $\text{CaO}$  – 15-40;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 4-7. В отличие от нефелиновых бокситовые шламы содержат значительно меньше белита, но включают большее количество алюмо-ферритов кальция, алюминатов, алюмосиликатов и ферритов натрия. В настоящее время основная масса бокситовых шламов сливается в отвалы. Высокое содержание оксидов железа не позволяет применять их в качестве основного сырья для производства цемента и в качестве

модифицирующей присадки при производстве металла. Бокситовые шламы применяют в качестве корректирующей добавки при производстве портландцементного клинкера, а также как активную минеральную добавку. Разработаны технологии производства керамического и силикатного кирпича с использованием бокситовых шламов. Сухой бокситовый шлак используют как наполнитель красок, мастик, пластмасс.

Сульфатные шламы получают при замене соды на сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в производстве глинозема способом спекания. Они характеризуются наличием соединений, содержащих серу различной степени окисления. Так же, как и нефелиновые, сульфатные шламы могут применяться в качестве компонентов портландцементных сырьевых смесей, для использования их в виде вяжущих составляющих и материалов автоклавного твердения.

При изготовлении глинозема из алюмосиликатных пород методом спекания высокощелочной шихты в качестве отходов образуется монокальциевый шлак. В монокальциевых шлаках содержание  $\text{CaO}$  значительно меньше, чем в белитовых (35 – 38%). При этом отношение  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  близко к единице. Этот вид побочных продуктов может рассматриваться как кремнеземистый компонент сырьевой смеси в производстве портландцементного клинкера.

На металлургических заводах образуется значительное количество различных железосодержащих пылей и шламов. Они с успехом могут применяться в качестве корректирующей добавки в производстве портландцементного клинкера. Железосодержащие добавки используются также при получении керамзита для улучшения вспучивания и спекания глинистого сырья.

Тонкодисперсные отходы производства ферросилиция более чем на 90% состоят из частиц аморфного диоксида кремния с диаметром менее 1 мкм. Эта пыль при введении в бетоны в сочетании с пластифицирующей добавкой позволяет существенно увеличить прочность или соответственно снизить расход цемента. Установлена эффективность добавки отходов производства ферросилиция также при изготовлении силикатного кирпича и ячеистых бетонов.

## **2. Шлаковые смеси при производстве ферросплавов.**

**Ферросплавы** – это полупродукты металлургического производства – сплавы железа с кремнием, марганцем, хромом и др. элементами, используемые при выплавке стали для раскисления и легирования жидкого металла, связывания вредных примесей, придания металлу требуемой структуры и свойств [6]. К ферросплавам условно относят некоторые сплавы, содержащие железо лишь в виде примесей (например, силикомарганец, силикокальций) и, кроме того, некоторые металлы и неметаллы в технически чистом виде (металлический марганец, металлический хром, кристаллический кремний). Комплексные ферросплавы содержат несколько компонентов.

Восстановление окислов основных элементов ферросплава ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  и др.)

углеродом в присутствии железа протекает при более низкой температуре, быстрее, полнее и с меньшими энергетическими затратами. Температура плавления ферросплава за редким исключением, ниже температуры плавления чистого металла. Это облегчает его растворение при введении в жидкую сталь, приводит к уменьшению угара легирующего элемента. Стандартное содержание компонентов в нем обусловлено химическим составом сырья, условиями выплавки ферросплава и введения в жидкую сталь.

Из шлаков производства ферросплавов наибольший интерес представляет феррохром и феррованадий, имеющие высокий модуль основности (1,6 – 1,8), а также кислые ферромолибденовые шлаки. В основных ферросплавных шлаках преобладает ортосиликат кальция в  $\beta$ -модификации, и они обычно при охлаждении рассыпаются в шлаковую муку. Шлаки, формируемые при производстве ферросплавов, содержат остаточное количество соответствующих элементов (Cr, V, Mo и т. п.) в виде различных соединений.

Шлаки ферросплавного производства используют в качестве строительных материалов. Наибольший интерес представляет шлак, получаемый при производстве феррохрома. Его применяют для раскисления, легирования стали. Этот шлак представляет собой порошкообразный материал с высокой дисперсностью, в котором имеет место распад с формированием двухкальциевого силиката.

Рассмотрим наиболее часто используемые ферросплавы.

**Ферромарганец** – это ферросплав, основной компоненты которого железо и марганец. Он содержит 75–79% Mn, до 7% C (остальное Fe и примеси), получают в руднотермических или доменных печах из марганцевого концентрата. Средне- и малоуглеродистый (рафинированный) ферросплав содержит 86–89% Mn и до 1,5 и до 0,5% C (соответственно), получают в руднотермических печах силикотермическим способом.

**Ферросилиций** – ферросплав, основные компоненты которого железо и кремний (среднее содержание Si составляет 90, 75, 65, 45, 25 и 18%, остальное Fe и примеси); выплавляют из кварцитов (реже кварца) в мощных руднотермических печах.

**Феррохром** – ферросплав, содержащий около 70% Cr (остальное Fe и примеси). Сырьём для получения феррохрома служат хромовые руды содержащие (52–58%  $Cr_2O_3$ ). Углеродистый ферросплав (6–8% C) выплавляют в рудовосстановительных печах, а рафинированный – среднеуглеродистый (0,8–1,5% C), малоуглеродистый (0,1–0,5% C) и безуглеродистый (0,01–0,06% C)

Примерно 97% производимых ферросплавов (без учёта феррофосфора) составляют сплавы с кремнием, марганцем и хромом. Производство этих сплавов энергозатратные.

В ХНТУСХ им. П.Василенка выполнены комплексные исследования [7], которые показали эффективное использование шлакообразующих смесей, формируемых при производстве SiMn, для модифицирования и микролегирования чугуна для прокатных валков различных исполнений



(высокопрочных, хромоникелевых и др.)

Обработка шлакообразующими смесями от производства ферросплавов обеспечила измельчение зерна, повышение прочности и твердости, а также позволила снизить ввод легирующих добавок – Ni, Cr за счет компонентов, содержащихся в них.

Спектральным методом исследованы шлаки ферросплавов. Данные приведены в табл. 1.

Согласно анализу основное содержание компонентов в шлаке составляют кремний, марганец и кальций. На порядок ниже концентрация магния, алюминия и стронция.

Таблица 1 - Среднее значение содержания компонентов в шлаке

Химический элемент	Концентрация, %	Погрешность %
Магний	3,144	±0,27182
Алюминий	4,623	±0,180327
Кремний	18,988	±0,242806
Кальция	36,554	±0,30547
Титан	0,598	±0,024703
Ванадий	0,055	±0,006622
Хром	0,069	±0,006084
Марганец	33,39	±0,123865
Железо	0,104	±0,006493
Медь	0,312	±0,013319
Стронций	2,162	±0,056007

Физико-технологические характеристики составляющих минеральных фаз приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Характеристика минеральных фаз, входящих в состав шлака ферросплавного производства

№ п/п	Название минерала	Генезис	Окраска	Температура плавления, °С
1	2	3	4	5
1	Монтichelлит	Из расплава $t=1490^{\circ}\text{C}$	Бесцветный, Оливково-зеленый	1530°С
2	Форстерит	Из расплава	Оливково-зеленый	-
3	Глаукохроит	Из расплава $t=1450-1500^{\circ}\text{C}$	голубовато-зеленый	1355°С
4	Галаксит	$c\ t=1100-1300^{\circ}\text{C}$	Интенсивно коричневый до черного	-
5	Тефроит	Из расплава	Пепельно-серый	1300°С
6	Окерманит	Из расплава $t=1590$	Бесцветный	1458°С
7	Геленит	Из расплава	Бесцветный	1590°С
8	Антигорит	Гидротермы и давление	Зеленый до коричневого	~800°С

9	Гиролит	Гидротермы при t=120 (особенно > t=150°C	-	>800°C с обратным переходом при 750°C
10	Манганит	Низкотемпературные гидротермы	Стально-серый с коричневым отливом	До 990-1000°C
12	Перовскит	Магматический	Голубовато-серый с коричневым отливом	-
13	Кристобалит	Магматический и в шлаках	Бесцветный	1710°C
14	Тридимит	Магматический и в шлаках	Бесцветный	-

В результате выполненного анализа выявлено, что температура плавления соединений, составляющих шлак изменяется в широких пределах от 760°C до 1710°C (см. табл. 2). Учитывая такого широкий температурный интервал применение лазерного луча сможет обеспечить плавление этого шлака в шликерном покрытии.

Наиболее высокую температуру плавления имеет кристобалит, однако фракция этих фаз минимальна по количеству и размерам относительно других, поэтому можно предположить, что при воздействии лазерным лучом она будет плавиться.

Известны работы, которые используют зольные отходы для микролегирования и модифицирования сталей и сплавов при печной и в не печной обработке металла.

Зола использовалась от сжигания угля на ТЭЦ [9,10]. Каменный уголь – это осадочная порода, представляющая собой товар глубокого разложения остатков растений (древовидных папоротников, хвощей и плаунов, а также голосеменных) [11].

По химическому составу каменный уголь представляет собой смесь высокомолекулярных ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей. Такие примеси при сжигании угля образуют золу. Ископаемые угли отличаются друг от друга соотношением составляющих компонентов, что определяет их теплоту сгорания.

По химическому составу каменный уголь представляет смесь высокомолекулярных полициклических ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также влаги и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей, которые при сжигании угля образуют золу. Содержание углерода в каменном угле, в зависимости от его сорта, составляет от 75 % до 95 %; 1,5-5,7% водорода; 1,5-15% кислорода; 0,5-4% серы; до 1,5% азота; 2-45% летучих веществ; количество влаги колеблется от 4 до 14%.

Высшая теплота сгорания, рассчитанная на влажную беззольную массу каменного угля не менее 238МДж/кг.

Характерные физические свойства каменного угля:

плотность (г/см<sup>3</sup>) – 1,28-1,53;

механическая прочность (кг/см<sup>2</sup>) – 40-300;

удельная теплоемкость С (Ккал/г град) – 026-032;

коэффициент преломления света – 1,82-2,04.

Применение каменного угля многообразно. Он используется как бытовое, энергетическое топливо, сырье для металлургической и химической промышленности, а также для извлечения из него химических элементов. Угольная, коксохимическая промышленность, отрасли металлургической промышленности осуществляют переработку каменного угля методом коксования. Коксование- промышленный метод переработки угля путем нагревания до 950-1050 С без доступа воздуха. Основными коксохимическими продуктами являются: коксовый газ, продукты переработки сырого бензола, каменноугольной смолы, аммиака.

Путем переработки угля получают более 400 различных продуктов, стоимость которых, по сравнению, со стоимостью самого угля, возрастает в 20-25 раз. Побочные продукты, получаемые на коксохимических заводах, превосходят стоимость самого кокса.

Перспективным является сжигание (гидрогенизация) угля с образованием жидкого топлива. Для производства 1т черного золота расходуется 2-3т каменного угля. Из каменных углей получают искусственный графит. Используются они в качестве неорганического сырья. При переработке каменного угля из него в промышленных масштабах извлекают ванадий, германий, серу, галлий, молибден, цинк, свинец. Зола от сжигания углей, отходы добычи и переработки наиболее часто используются в производстве стройматериалов, керамики, огнеупорного сырья, глинозема, абразивов. Для оптимального использования угля производится его обогащение (удаление минеральных примесей).

Часто приходится встречаться с аморфным углеродом в виде угля. По строению аморфный углерод – это тот же графит, но в состоянии тончайшего измельчения. Практическое применение аморфных форм углерода разнообразно. Кокс и уголь используют как восстановитель в металлургии при выплавке сталей и сплавов.

**3. Химические свойства золы.** Некоторые минеральные компоненты снижают качество угля даже при допустимой зольности. Содержащийся в углях минерал пирит (FeS<sub>2</sub>), разлагаясь при высоких температурах, образует газообразный оксид серы, при взаимодействии которого с парами воды возникает сернистая кислота, разрушающая оборудование тепловых электростанций. Та часть оксидов серы, которая с дымовыми газами выбрасывается в атмосферу, становится одним из самых серьезных загрязнителей природной среды. Карбонаты кальция влияют на температуру

плавления золы и шлака, что приходится учитывать при конструировании котлов.

При сжигании углей минеральные компоненты преобразуются в золу и шлак, которые складываются как отходы энергетического производства в отвалах. По оценкам на конец 1990-х годов, на золоотвалах угольных теплоэлектростанций страны было складировано их более 1,5 млрд т, а общая площадь земель ими занятых составляла многие десятки тысяч гектаров. Просачивающиеся сквозь них атмосферные осадки растворяют минеральные соединения, загрязняя подземные воды.

Золоотвалы угольных теплоэлектростанций – классический пример того, что геологи называют техногенным месторождением. Это скопления минерального вещества на поверхности земли, образовавшиеся в результате переработки полезных ископаемых и пригодные по количеству и качеству для экономически эффективного промышленного применения. Научные разработки рекомендуют использовать эти отходы в различных областях производства.

Процесс сжигания угля на теплоэлектростанциях идёт при высоких температурах — от 1500 до 1800°C в зависимости от качества угля и способа сжигания. При этих температурах минеральные компоненты углей распадаются или плавятся. В состав золы и шлака входят зёрна кварца и глинистых минералов, частицы стекловидного материала, сходного с вулканическим стеклом, частицы новообразованных минералов — муллита, магнетита, ферросилиция и других [12]. Присутствуют и частицы несгоревшего угля. Их особенно много при сжигании антрацита.

С точки зрения химического состава главный компонент золы и шлака – оксид кремния  $\text{SiO}_2$  (45–60%), далее идут оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15–25%), оксиды железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5–15%), оксид кальция  $\text{CaO}$  (1,5–4,5%), оксид калия  $\text{K}_2\text{O}$  (2,0–4,5%) и некоторые другие оксиды, содержание которых обычно не превышает 1%.

Зола – мелкозернистый материал. Примерно треть зёрен имеет размеры от 1 до 5 мм, остальные – десятые доли миллиметра, в том числе, примерно 20% – сотые доли. Значительная часть зёрен имеет форму шариков, которые образуются при остывании капель расплава во взвешенном состоянии в дымовых газах. Характеристики золы различны на разных теплоэлектростанциях, поскольку зависят от особенностей состава минеральных компонентов углей, способа подготовки топлива к сжиганию, технологии процесса, системы очистки дымовых газов от золы и способа транспортировки отходов.

Золоотвалы угольных теплоэлектростанций могут считаться месторождениями в том случае, если они или, содержащиеся в них компоненты, пригодны для дальнейшего экономически целесообразного и экологически безопасного промышленного использования. Материал золоотвалов по характеристикам не должен уступать традиционно используемому сырью, а его переработка – оправдывать капиталовложения. Такие отходы могут использоваться и как золошлаковый материал.

Он может служить заменой песка, применяемого в качестве заполнителя бетонов и строительных растворов. При достаточно высоком содержании извести его можно использовать вместо цемента. По масштабам возможного применения бетоны — главное направление, которое может решить проблему ликвидации золоотвалов путем их полной утилизации. Это подтверждает и зарубежный опыт.

Золу и шлак можно использовать как минеральные добавки к глине при производстве кирпича, керамической плитки, черепицы, дренажных труб.

Из шлака можно получать пористые заполнители. Для этого шлаковый материал подвергают обжигу при температурах 1050–1250°C, при которых его гранулы вспучиваются. Пористые заполнители являются обязательными компонентами при производстве «легких» бетонов (то есть обладающих меньшей плотностью), а также используются для тепло- и звукоизоляции.

Зола и шлак могут стать ценным источником модифицирования при производстве металлов. Металлы находятся в угле в составе различных минералов и металлоорганических соединений. При сжигании углей значительная их часть переходит в золу. Разработаны технологии извлечения из золошлаковых материалов оксидов алюминия как сырья для последующего получения металлического алюминия.

Железо в углях содержится главным образом в составе минералов пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ). Значительное его количество находится в форме железорганических соединений. При сжигании углей происходит термохимическое преобразование всех этих соединений в минерал магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Находясь в расплавленном, распыленном и взвешенном в струе дымовых газов состоянии, капли магнетита приобретают форму шариков. Размеры магнетитовых шариков колеблются от 20 до 100 мкм. При дефиците воздуха и наличии несгоревших частиц угля в расплавленном шлаке образуется ферросилиций. Соотношение между Fe и Si непостоянно, и поэтому химическая формула соединения соответствует обычно  $\text{Fe}_n\text{Si}_m$ . Гранулы ферросилиция имеют округлую оплавленную неправильную форму; размеры — от единиц до десятков миллиметров. В зависимости от соотношения железа и кремния плотность ферросилиция колеблется от 5500 до 7000 кг/м<sup>3</sup>.

Ферросилиций применяют при выплавке чугуна и стали. Его специально производят для этих целей, однако технологический процесс является энергоёмким. Поэтому разработаны технологии, позволяющие заменить промышленный ферросилиций, извлекаемым из золошлаковых материалов. Ферросилиций обладает очень высокой коррозионной стойкостью в среде кислот и щелочей, поэтому применяется при изготовлении деталей аппаратуры, работающей в агрессивных средах.

Из золы углей в промышленных масштабах извлекают германий и уран. Считается перспективным извлечение галлия, свинца, цинка, молибдена, селена, золота, серебра, рения, редкоземельных металлов.

Самые ценные компоненты золы — алюмосиликатные полые микросферы



(АСПМ). Представляют собой полые, почти идеальной формы силикатные шарики с гладкой поверхностью, диаметром от 10 до нескольких сотен микрометров.

АСПМ являются идеальными наполнителями. Используются для придания многим изделиям из пластмасс и керамики необходимых свойств, например, для снижения плотности (веса) изделий, повышения тепло-, электро- и звукоизоляционных характеристик, в их состав вводятся изготавливаемые промышленными способами стеклянные микросферы. АСПМ также успешно применяют в составе цементных растворов при изготовлении «лёгких» и теплоизоляционных жаростойких бетонов.

### **Выводы.**

Выполнен анализ использования вторичного сырья в различных отраслях народного хозяйства. Установлено, что наиболее широкое применение получили шлаки и зола, которые являются отходами металлургических производств и от сжигания угля на ТЭС. Эти материалы складываются в отвалы.

Чаще всего шлаки (доменные, черных и цветных металлов, ферросплавного производства) и зольные отходы в зависимости от условий их получения используются в различных производственных процессах: для легирования и модифицирования сталей и сплавов; цемента (в том числе цветного), строительных материалов, при переработке для получения полуфабриката алюминия и содопродуктов, а также изделий автоклавного твердения, керамического и силикатного кирпича.

Поскольку вторичное сырье содержит такие компоненты как V, Al, Si, Ca, K, то при использовании его для обработки жидких сталей и сплавов появляется возможность не только повысить физико-механические свойства изделий, но и несколько снизить затраты на дополнительное легирование.

### **Список литературы:**

1. Бабаскин Ю.З., Ефимов В.А. и др. Способ обработки металла жидким шлаком. Авт. свид. СССР № 431235, опубли. 06.74 г. БИ № 21.
2. Ефимов В.А. Задачи по ускорению научно-технического прогресса в области повышения качества стальных слитков и заготовок // *Сталь*.— 1988.-№4. С. 1-4.
3. Жуков Д.Р. Обработка электростали жидким синтетическим шлаком. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1965, № 1, с. 61-65.
4. Воинов С.Г. Рафинирование металлов синтетическими шлаками. М., *Металлургия*, 1970, - 463 с.
5. [bibliotekar.ru/spravochnik-110-stroitelnye-materialy/6.htm](http://bibliotekar.ru/spravochnik-110-stroitelnye-materialy/6.htm)
6. [dic.academic.ru/dic.nsf/bse/144441](http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/144441)
7. Скобло Т.С. Исследование качества чугуна с шаровидным графитом введением шлакообразующих смесей. / Т.С. Скобло, А.И. Сидашенко, Н.С.

Пасько // Труды 13-й Международной научно-технической конференции «Физические и компьютерные технологии» – Х.: "ФЕД", 2007. С. 289-293.

8. Монография Пасько ст.94

9. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: Справочное пособие / В. Г. Пантелеев, Э. А. Ларина, В. А. Мелентьев и др.; под. ред. В. А. Мелентьева. — Л.: Энергоатомиздат, 1985.

10. Кизильштейн Л. Я., Дубов Н. В., Шпицглюз А. Л. и др. Компоненты зол и шлаков ТЭС. — М.: Энергоатомиздат, 1993.

11. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Неорганическое вещество углей. — Екатеринбург: Уро. РАН, 2002

12. Кизильштейн Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов на Дону. Издательство северо-кавказкий научный центр высшей школы, 2002

## Анотація

### **Застосування вторинної сировини і модифікуючих домішок для підвищення експлуатаційних властивостей виробів**

Марков О.В.

*Виконано аналіз методів використання вторинної сировини (відходів різних виробництв) для модифікування розплавів при виробництві та відновленні виробів. Показано, що їх застосування дозволяє підвищити рівень споживчих властивостей й економити використання легуючих домішок.*

## Abstract

### **Application of recycled materials and modified additives to increase of operational properties of articles**

Markov A.

*The analysis methods for the use of secondary raw materials (various waste products) for the modification of melts during the production and recovery of products. It is shown that their use can increase the level of consumer properties and save the use of alloying elements.*