

**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 гранулометрического и химического составов шлаков. Сообщение 1**

*Проведен сравнительный анализ двух мартеновских шлаков различных предприятий Украины. Выявлена неоднородность исследуемых отходов как по гранулометрическому, так и химическому составу. Установлено высокое содержание в таких материалах оксидов железа, хрома, марганца, алюминия, кальция и магния, что определяет возможность их применения в качестве основного компонента при производстве керамических пигментов черной-коричневой цветовой гаммы.*

**Ключевые слова:** мартеновский шлак, гранулометрический состав, химический состав, неокрашивающие оксиды, окрашивающие оксиды, магнитная часть, немагнитная часть, керамические пигменты

**В**ведение. Работа тяжелой промышленности неизбежно влечет за собой образование большого числа минеральных отходов, которые накапливаются в отвалах, занимая огромные территории плодородных земель и вызывая загрязнение окружающей среды, а также нарушение экологического равновесия.

В общую долю таких отходов значительный вклад вносит черная металлургия. Так, на 1 млн. т выплавляемой стали приходится около 120 тыс. т шлаковых отходов.

Металлургические шлаки представляют собой побочные продукты высокотемпературных процессов взаимодействия исходных природных и технических сырьевых материалов как между собой, так и газовой средой с последующим охлаждением образующегося расплава. Химико-минералогический и фракционный составы, а также реакционная способность твердых шлаков определяются особенностями процессов, протекающих при выплавке того или иного вида металла, и условиями их охлаждения. Все это, в свою очередь, оказывает существенное влияние на формирование конечной структуры твердых шлаков и их реакционную способность.

Известно [1], что химический состав сталеплавильных шлаков, в частности мартеновских, в основном представлен оксидами, образующимися при окислении железа и различных примесей стали – кремния, марганца, фосфора, хрома и других; оксидами кальция, железа, кремния и алюминия, поступающими в плавильную печь с известью или известняком, флюсами, железной рудой, агломератом и бокситом; оксидами магния и хрома, попадающими в шлак в результате разрушения огнеупорной футеровки печей основного процесса, и кремнеземом из футеровки печей кислого процесса.

В последнее время на многих предприятиях Украины и стран СНГ начали интенсивную разработку сталеплавильных шлаковых отвалов с расфракцио-

нированием шлака и магнитным обогащением отдельных фракций. В результате выделяются несколько обогащенных железом продуктов, различающихся крупностью и химическим составом, которые используются в сталеплавильном, доменном процессах или же при агломерации руд [2]. В то же время оставшаяся после такого рода переработки шлаковая часть характеризуется значительным содержанием железа как в виде оксидов, так и металлического, что обуславливает необходимость поиска путей дальнейшего ее использования в различных технологиях.

Целью данной работы являлось изучение особенностей гранулометрического и химического составов мартеновских шлаков, как потенциального источника дешевого и полноценного сырья для производства керамических пигментов.

*Экспериментальная часть.* Нами были изучены два мартеновских шлака различных металлургических заводов Украины (в Днепропетровске и Запорожье), прошедших предварительное магнитное обогащение. Отбор проб шлаков проводился по идентичным методикам из многолетних отвалов. Пробы отбирались в течение месяца с периодичностью в 3 дня, после чего тщательно усреднялись. Шлаки, находящиеся в отвалах, не подвергались искусственной гидрообработке. Учитывая же расположение Днепропетровска и Запорожья в одном климатическом поясе, условия пребывания исследуемых мартеновских шлаков в отвалах в первом приближении можно считать идентичными.

Визуальной оценкой исследуемых отходов установлено, что они преимущественно представляют собой среднедисперсный материал (коричневато-серый) с достаточно высоким содержанием крупных включений (размером более 5 мм).

Из отмеченного следует, что условия образования металлургических шлаков и в последующем пребывании их в отвалах приводят к формированию

материалов различного гранулометрического состава, причем химический состав той или иной фракции также может находиться в достаточно широких пределах. Этот факт, безусловно, вызывает необходимость более глубокого изучения таких отходов в результате использования их в качестве базового сырья при производстве керамических пигментов.

В связи с отмеченным на первом этапе работы нами проводилось расфракционирование усредненных проб предварительно высушенных мартеновских шлаков ситовым методом (табл. 1) с последующим их химическим анализом.

### Усредненный гранулометрический состав шлаков

Наименование мартеновских шлаков	Среднее содержание фракций, %мас. (по результатам 5 параллельных испытаний)				
	размер фракции, мм				
	более 5,0	5,0-3,5	3,5-2,5	2,5-1,0	менее 1,0
Днепропетровский	31,2	15,5	6,8	36,4	10,1
Запорожский	28,6	8,2	4,2	16,7	42,3

Анализируя полученные данные, следует отметить, что опытные шлаки по зерновому составу представляют собой неоднородный материал. При этом более мелкозернистым является запорожский шлак, содержащий 42,3 %мас. фракции размером менее 1,0 мм. Днепропетровский шлак, напротив, отличается большим количеством крупной фракции (более 5,0 мм) – 31,2 %мас. Доля же частиц размером 2,5-5,0 мм для днепропетровского и запорожского шлаков минимальна и в целом составляет 22,3 и 12,4 %мас. соответственно.

В процессе подготовки проб отдельных фракций исследуемых шлаков для химического анализа установлено, что они содержат и особо твердые трудноразмалываемые включения различной природы (табл. 2).

Причем днепропетровский шлак в сравнении с запорожским в целом характеризуется большим их содержанием (соответственно 35,52 и 13,39 %мас.). Такого рода включения, в основном, сосредоточены в крупных фракциях мартеновских шлаков (размером более 1 мм). Магнитным разделением установлено, что в весьма твердых включениях обоих мартеновских шлаков существенно преобладающей является магнитная составляющая, на общую долю которой приходится в днепропетровском шлаке – 90,7 %мас., а в запорожском – 84,3 %мас.

Наибольшая же часть немагнитной составляющей в твердых трудноразмалываемых включениях изучаемых металлургических отходов приходится на запорожский шлак фракций 5,0-3,5 и 3,5-2,5 мм (соответственно 8,0 и 12,5 %мас.), а для днепропетровского шлака немагнитная часть преимущественно сосредоточена во фракциях размером от 3,5 до 1,0 мм (суммарно около 11 %мас.).

Для производства керамических пигментов интерес представляет собственно шлаковая (немагнитная) составляющая исследуемых вторичных мате-

риалов, которая хорошо поддается измельчению. Поэтому с целью установления степени однородности опытных шлаков был проведен пофракционный химический анализ основной немагнитной их части, результаты которого приведены в табл. 3, а графические зависимости содержания оксидов металлов переменной валентности и неокрашивающих оксидов от фракционного состава исследуемых отходов представлены на рис. 1 и 2.

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что пофракционный химический состав немагнитной части опытных мартеновских шлаков отличается достаточно высокой неоднородностью, о чем свидетельствуют значительные колебания содержания отдельных оксидов.

В частности, исследуемые вторичные материалы богаты диоксидом кремния, наибольшее содержание которого отмечается в самой мелкой фракции отходов (менее 1,0 мм) и достигает 31,40 %мас. для днепропетровского шлака и 39,95 –

Таблица 1

Таблица 2

### Зерновой состав трудноразмалываемых включений опытных шлаков, %мас

Наименование и крупность фракций, мм	Наименование шлаков		
	запорожский	днепропетровский	
Усредненная проба	полное*	13,39	35,52
	Me**	11,29	32,23
	неMe***	2,10	3,29
более 5,0	полное	16,20	52,50
	Me	14,90	50,60
	неMe	1,30	1,90
5,0-3,5	полное	30,60	18,90
	Me	22,60	16,40
	неMe	8,00	2,50
3,5-2,5	полное	29,30	22,20
	Me	16,80	16,70
	неMe	12,50	5,50
2,5-1,0	полное	25,00	40,30
	Me	23,00	35,00
	неMe	2,00	5,30
менее 1,0	полное	2,00	0,30
	Me	1,50	0,20
	HeMe	0,50	0,10

Примечание: \* общее содержание трудноразмалываемых включений в пробе шлаков; \*\* содержание магнитной составляющей; \*\*\* содержание немагнитной составляющей

## Химический состав немагнитной составляющей опытных шлаков

Размер фракции, мм	Наименование компонентов, %мас.											
	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
более 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
менее 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
более 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
менее 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

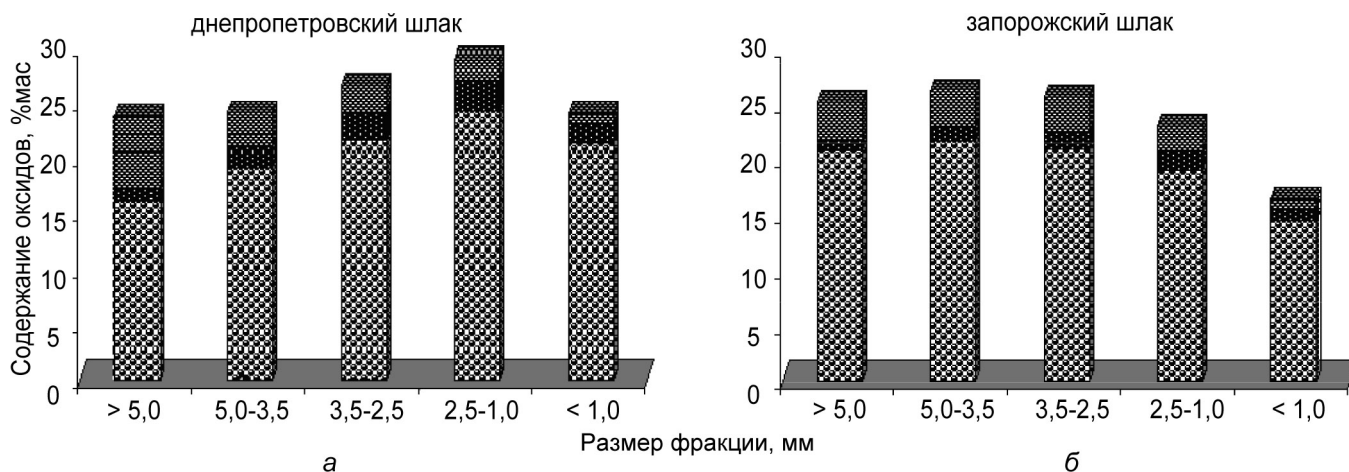


Рис. 1. Распределение оксидов металлов переменной валентности в различных фракциях днепропетровского (а) и запорожского (б) мартеновских шлаков; – MnO, – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, – Fe<sub>общ</sub>

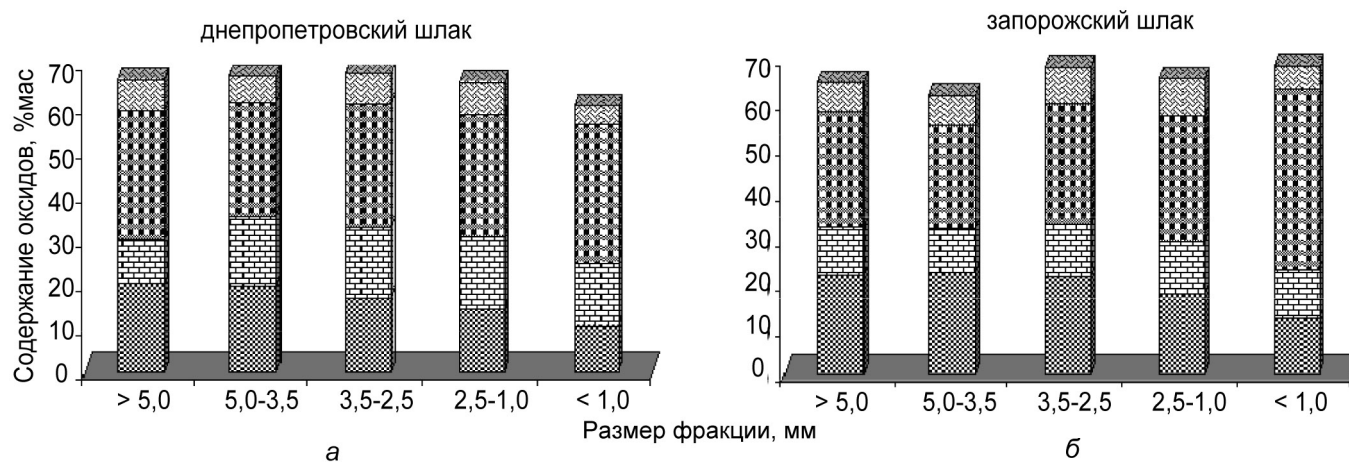


Рис. 2. Распределение неокрашивающих оксидов в различных фракциях днепропетровского (а) и запорожского (б) мартеновских шлаков; – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, – SiO<sub>2</sub>, – MgO, – CaO

для запорожского. Максимальная концентрация оксида алюминия приходится на частицы исследуемых шлаков размером 1,0-2,5 мм, а минимальная – на фракцию менее 1 мм, что составляет 8,28; 5,17 %мас. и 7,50; 4,38 %мас. для запорожского и днепропетровского шлаков соответственно.

Концентрация оксида кальция в пробах опытных шлаков постепенно падает при переходе от крупных фракций к мелким с 19,94-21,67 до 10,41-12,29 %мас. Оксид магния более равномерно распределен между различными фракциями изучаемых сталеплавильных отходов, его концентрация колеблется в пределах 9,59-11,61 %мас. для запорожского и 13,99-16,42 – для днепропетровского шлаков (табл. 3 и рис. 1). Исключение составляет только фракция днепропетровского шлака с размером частиц более 5 мм (9,97 %мас.).

Оксиды титана, цинка, калия и натрия содержатся в пробах опытных сталеплавильных шлаков в небольшом количестве (суммарно менее 1 %мас.) и поэтому практически не будут оказывать влияния на окраску керамических пигментов, синтезированных на их основе.

Зависимость концентрации общего железа от зернистости изучаемых отходов носит экстремальный характер с максимумом 24,09 и 21,63 %мас. для фракций 1,0-2,5 и 3,5-5,0 мм днепропетровского и запорожского шлаков соответственно. Экстремальный характер зависимости отмечается и для содержания оксида хрома, максимум которого приходится на долю фракции 1,0-2,5 мм (1,65-2,88 %мас.). Количество же оксида марганца в пробах опытных шлаков постепенно растет при переходе от мелких фракций к крупным с 0,83-0,90 до 3,33-6,48 %мас.

Следует также отметить значительные потери массы при прокаливании указанных вторичных материалов (в целом 12,12 и 8,54 %мас. соответственно для запорожского и днепропетровского шлаков), которые, очевидно, вызваны присутствием в их составе соединений, образующихся при взаимодействии

остаточной свободной извести и оксида магния с атмосферным воздухом в период пребывания твердых шлаковых отходов в отвалах. Причем потери при прокаливании в большей степени характерны для тонкой фракции исследуемых отходов размером менее 1 мм (см. данные табл. 3), так как повышение удельной поверхности частиц приводит к ускорению и более полному протеканию реакций гидролиза и карбонизации.

## Выводы

Проведенными экспериментальными исследованиями установлено, что мартеновские шлаки отличаются высоким содержанием красящих компонентов (соединений железа, марганца и хрома), которое изменяется в различных пределах и в среднем составляет около 20-25 %мас. Кроме того, в их состав входит и большое количество оксидов кальция, магния и алюминия, которые также являются одними из основных компонентов практических составов известных керамических пигментов, в частности, черно-коричневой цветовой гаммы. Однако ввиду существенных колебаний по химическому составу, отмечаемых для зерен различной крупности, а также значительного содержания в крупных фракциях таких отходов металлических включений целесообразнее всего проводить их подготовку путем совместного измельчения усредненных по гранулометрии проб. При этом возможно как достижение высокой степени гомогенизации по химическому составу для выделяемой шлаковой (немагнитной) части, так и ее отделение от металлических королек, которые в последующем могут быть возвращены в металлургический процесс. Отмеченное выше позволяет с достаточной уверенностью утверждать о возможности успешного применения сталеплавильных шлаков в качестве заменителей дорогостоящего технического сырья, традиционно используемого при производстве керамических пигментов черно-коричневого ряда.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Сталеплавильное производство: Учебное пособие / В. И. Баптизманский, Б. М. Бойченко, А. Г. Величко и др. – Киев: ИЗМН, 1996. – 400 с.
2. Использование мартеновских шлаков АМК в аглодоменном производстве / С. Н. Петрушов, В. Н. Дорофеев, Р. И. Русанов и др. – Алчевск: ДГМИ, 2002. – 81 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 гранулометричного і хімічного складу шлаків. Повідомлення 1

*Проведено порівняльний аналіз двох мартенівських шлаків різних підприємств України. Виявлено неоднорідність дослідних відходів як за гранулометричним, так і за хімічним складом. Встановлено високий вміст в таких матеріалах оксидів заліза, хрому, марганцю, алюмінію, кальцію і магнію, що визначає можливість їх застосування в якості основного компонента при виробництві керамічних пігментів чорно-коричневої колірної гами.*



## Ключові слова

мартенівський шлак, гранулометричний склад, хімічний склад, незабарвлюючі оксиди, забарвлюючі оксиди, магнітна частина, 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 granulometric and chemical composition of the slag. Report 1

*The comparative analysis of two open-hearth slags of various Ukrainian enterprises was conducted. The heterogeneity of the studied wastes as granulometric and chemical composition was revealed. The high content of the materials, such as iron oxides, chromium, manganese, aluminum, calcium and magnesium was set. Thus the possibility of their use as a main component in the manufacture of ceramic pigments of black and brown colors was determined.*

## Keywords

open-hearth slag, granulometric composition, chemical composition, non-coloring oxides, coloring oxides, magnetic part, non-magnetic part, ceramic pigments

Поступила 16.05.11

УДК 621.74.04

**А. В. Елькин, В. В. Наумик, А. Н. Зеленюк\***

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

\*ОАО «Мотор-Сич», Запорожье

## Использование 100 % технологического возврата при литье деталей газотурбинных двигателей

*Проведена работа по внедрению технологии рафинирования расплава в процессе вакуумно-индукционной плавки с использованием в шихте 100 % технологического возврата сплава ВЖЛ12Э-ВИ. Разработана технология получения качественного слитка в стальной кокиль с заливочной чашей и утеплительной вставкой. Исследовано влияние температурно-временной обработки расплава на служебные характеристики сплава.*

**Ключевые слова:** температурно-временная обработка, критические температуры, рафинирование, плавка, технологический возврат, сплав, расплав, слиток, кокиль, заливка расплава, шихта, мерная заготовка, литниковая система

**В**ведение. Не перестают быть актуальными направления в науке, позволяющие улучшать качество получаемого литья с одновременным снижением его себестоимости при сохранении надежности и физико-механических свойств. Немаловажными направлениями являются освоение, применение и развитие технологий, дающих возможность многократно использовать сырье, создавая замкнутый цикл производства.

Параллельно с развитием технологий регенерации формовочных материалов проводился поиск технологий по переработке и восстановлению свойств сплавов. Наиболее актуальным стало восстановление свойств дорогостоящих сплавов, цена которых на мировых рынках достигала порядка полутора тысяч долларов за 1 кг. Это, как правило, сплавы, применяемые для литья ответственных деталей, работающих в тяжелых условиях эксплуатации. В данном исследовании речь пойдет о жаростойких

сплавах на никелевой основе, используемых для литья ответственных деталей газотурбинных двигателей, а именно о технологии переработки технологического возврата от собственного производства в условиях литейного цеха авиадвигательного завода.

**Актуальность темы.** В связи с образованием большого объема технологического возврата дорогостоящих сплавов и необходимостью их переработки, связанной с передачей его на металлургические комбинаты за рубеж, стала актуальной разработка технологии переработки этого возврата собственными силами с минимальными затратами.

Разработка подобной технологии позволит решить проблемы технологического процесса, связанные с переработкой возврата (рис. 1), а также даст дополнительную информацию в области металлургии и технологии литья жаростойких сплавов на никелевой основе.