

NEWS**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES**

ISSN 2224-5278

Volume 5, Number 425 (2017), 249 – 254

**B. K. Kenzhaliyev, S. A. Omarova, A. I. Manapova, S. S. Temirova, K. R. Plekhova,
B. M. Sukurov, M. N. Kvyatkovskaya, G. K. Zhumabekova, L. U. Amanzholova**

Institute of Metallurgy and Ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: rin-abd@mail.ru; a32745@gmail.com; a.omarova.saltanat@gmail.com

RECEIVING STONE CASTING FROM THE ASH-AND-SLAG

Abstract. Researches were carried out for obtaining stone casting from a mix material by heating at 1300 °C consisting of ash-and-slag from burning Ekibastuz coal and limestone. The amount of limestone added in the mix material was chosen from the calculation in the mix material of the molar ratio of the alkali and acid components $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0.7$. The addition of limestone calcium oxide promotes the polymerization of the glass phase, increasing the crystallization ability of the melt. As a result of melting ash-and-slag with limestone in the specified conditions, a cast stone casting of black color was obtained. Casting was represented by artificial mineral phases – a skeleton – like light gray mass, a darker homogeneous matrix, dark, almost black impregnations and formations filling microcracks. According to the results obtained on a raster microscope, stone casting is represented by phases: the phase of iron hydroxides with an admixture of Ca and Si; phase ferroakermanite ($\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$), the amount of which is about 0 %; phase of the host matrix represented by gehlenite with the formula $\text{Ca}_2\text{AlSiAlO}_7$ and the melilite phase. The results of thermal analysis at 1261.6 °C melt the triple eutectic of the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ system. The eutectic is anorthite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) and α -tridymite.

During the stone casting samples test the following data were obtained: comprehensive strength – 120 MPa, water absorption – 0.953 %, density – 2900 kg/m³, the frost resistance meets the standard GOST 7025-91 "Brick and stones, ceramic and silicate" for heat-resistant stone casting products requirements.

Keywords: ash-and-slag, limestone, mix material, stone casting, eutectic.

УДК 669.7.018.672

**Б. К. Кенжалиев, С. А. Омарова, А. И. Манапова, С. С. Темирова, К. Р. Плехова,
Б. М. Сукуроев, М. Н. Квятковская, Г. К. Жумабекова, Л. У. Аманжолова**

Институт metallurgii и обогащения, Алматы, Казахстан

ПОЛУЧЕНИЕ КАМЕННОГО ЛИТЬЯ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВ

Аннотация. Проведены исследования получения при температуре 1300 °C каменного литья из шихты состоящей из золошлака от сжигания экибастузского угля и известняка. Количество добавляемого в шихту известняка выбрано из расчета получения в шихте молярного отношения щелочной и кислой составляющей $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.7$. Добавление оксида кальция известняка способствует полимеризации стеклофазы, повышая кристаллизационную способность расплава. В результате плавления золошлака с известняком в указанных условиях получено монолитное каменное литье черного цвета. Литье представлено искусственными минеральными фазами – скелетоподобной светло-серой массой, более темной однородной матрицей, темными почти черными вкраплениями и образованиями заполняющие микротрещины. По результатам полученным на растровом микроскопе каменное литье представлено фазами: фаза гидроксидов железа с примесью Ca и Si; фаза ферроакерманита ($\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$), количество которой составляет около 70 %; фаза вмещающей матрицы представленной геленитом с формулой $\text{Ca}_2\text{AlSiAlO}_7$ и фаза мелилита. По результатам термического анализа при 1261,6 °C плавится тройная эвтектика системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Эвтектику составляют анонтит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) и α -тридимит.

При испытаниях образцов каменного литья определены параметры прочности при сжатии – 120 МПа, водопоглощения – 0,953 %, плотности – 2900 кг/м³ и морозостойкости, которые соответствуют требованиям межгосударственного стандарта ГОСТ 7025–91 «Кирпич и камни керамические и силикатные» к термостойким изделиям каменного литья.

Ключевые слова: золошлак, известняк, шихта, каменное литье, эвтектика.

Введение. Каменное литье относится к искусственным силикатным кристаллическим материалам, получаемым путем плавления при 1400 – 1450 °С горных пород или шлаков с необходимыми добавками с последующей тепловой обработкой разлитого по формам расплава. В качестве горных пород используют в основном базальт и диабаз. Процесс плавки каменного литья осуществляется в электродуговых или газовых печах, аналогично плавке металла.

Изделия из каменного литья обладают высокой химической и атмосферостойкостью, механической прочностью и долговечностью. Разработан ассортимент выпускаемых изделий – плитки, трубы, изделия цокольных частей зданий, различные рельефные изделия, тепло и звукоизоляционные материалы и так далее.

Исходя из потребности рынка и необходимости комплексной утилизации техногенных отходов, одним из которых является золошлак, исследована возможность получения каменного литья из золошлака и извести.

Результаты исследований. В работе использован золошлак от сжигания экибастузского угля на ТЭЦ 2 г. Алматы (таблицы 1, 2). Золошлак образуется в результате совместного гидросмыыва золы–уноса и шлака осуществляемого по существующей технологии.

Таблица 1 – Химический анализ золошлака

Table 1 – Chemical analysis of ash-and-slag

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Na ₂ O	0,94	CaO	2,5
K ₂ O	0,34	SO ₃	0,164
MgO	0,804	MnO	0,2
SiO ₂	44,2	TiO ₂	0,98
Al ₂ O ₃	20,7	Fe ₂ O ₃	9,1
P ₂ O ₅	0,33	п.п.	19,742

Таблица 2 – Рентгенофазовый анализ* золошлака

Table 2 – X-ray phase analysis of ash-and-slag

Соединение	Формула	%
Силлиманит	Al ₂ SiO ₅	32,5
Муллит	Al(A _{1,83} Si _{1,08} O _{4,85})	27,2
Геденбергит	CaFe+2Si ₂ O ₆	12,4
Кварц	SiO ₂	8,7
Гематит	Fe ₂ O ₃	6,7
п.п.		12,5

*Рентгенофазовый анализ выполнен в АО «ИМИО» Слюсаревым А.П. на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение α -Cu.

Результаты ИКС-анализа (рисунок 1) показали присутствие в пробе золы кварца α -SiO₂ – 1163, 1084, 797, 779, 695, 463, 397, 373 см⁻¹ и муллита – 915, 559 см⁻¹.

Для определения гранулометрического состава золы использовали ситовой анализ (таблица 3).

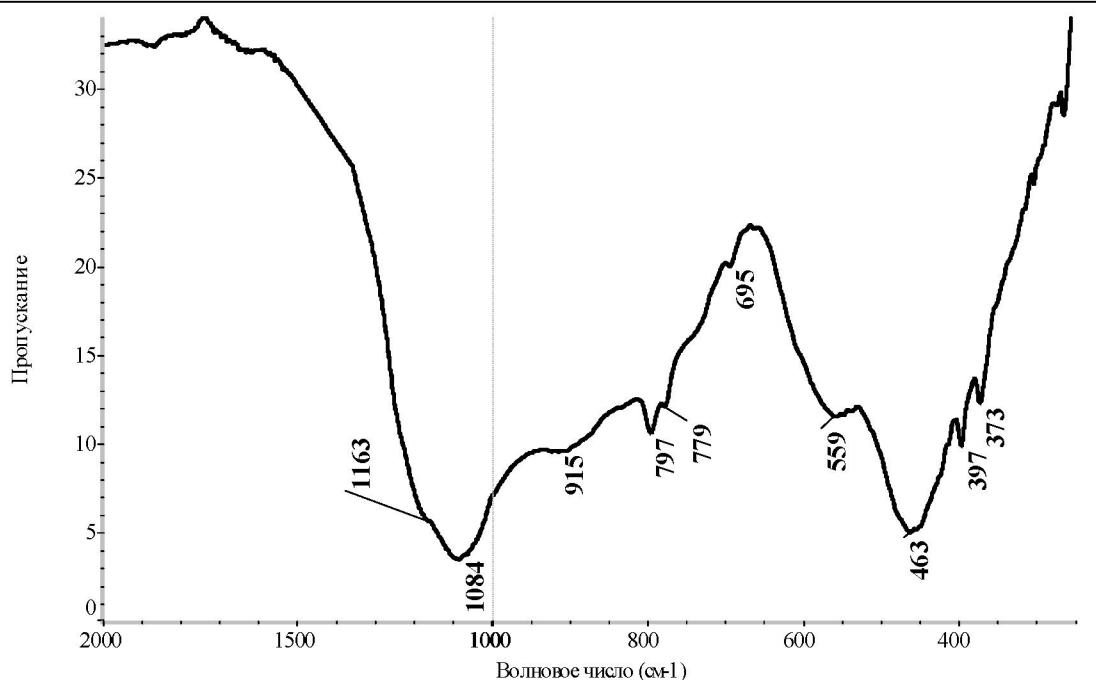


Рисунок 1 – Инфракрасный спектр золошлака

Figure 1 – Infrared spectrum of ash-and-slag

Таблица 3 – Ситовой анализ золошлака

Table 3 – Sieve analysis of ash-and-slag

Класс крупности, мм	Выход класса, %	Содержание, %				Распределение, %			
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
+1,0	11,7	44,59	12,22	16,92	0,96	11,77	13,6	9,88	11,4
-1,0 +0,25	10,4	43,79	8,36	20,56	0,92	10,26	8,3	10,67	10,0
-0,25 +0,1	57,5	44,24	8,98	20,65	0,98	58,0	49,0	59,2	58,3
-0,1 +0,056	13,6	43,14	14,63	20,23	0,92	13,21	18,9	13,72	13,0
-0,056 +0	6,8	44,35	15,68	19,31	1,11	6,76	10,2	6,53	7,3
Итого	100					100	100	100	100

Из результатов ситового анализа золошлака следует, что его основная масса около 60,0 %, представлена классом -0,25+0,1 мм. Крупность материала позволила проводить дальнейшую переработку без предварительного измельчения.

Количество добавляемого известняка было выбрано из расчета получения в шихте молярного отношения щелочной и кислой составляющей $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,7$. Оксид кальция известняка способствует полимеризации стеклофазы, повышая кристаллизационную способность расплава. В результате получили шихту в которой содержание щелочноземельного элемента CaO составило допустимые 25 %, расплавы с более высоким содержанием щелочноземельного элементов дают значительную усадку при затвердевании. Температура при плавлении составляла 1300 °C, продолжительность 45 минут. Плавление проводили в графитовом тигле в муфельной печи.

Проведены физико-химические исследования состава каменного литья методами химического, рентгенофазового, кристаллооптического, электронно-зондового микроскопического и термического анализов.

Химический состав каменного литья, масс %: Na_2O 0,878; MgO 0,918; Al_2O_3 16,877; SiO_2 36,125; P_2O_5 0,429; SO_3 0,064; K_2O 0,260; CaO 24,94; TiO_2 0,880; MnO 0,255; Fe_2O_3 10,4; п.п. 7,974.

Рентгенофазовый анализ каменного литья показал, что основными фазами являются, масс. %: акерманит 70,4; геленит 20,6; мелилит 9,0.

Согласно кристаллооптического анализа материал каменного литья внешне черный, однородный, с редкими порами. Литье представлено искусственными минеральными фазами – скелетоподобной светло-серой массой, более темной однородной матрицей с темными, почти черными, вкраплениями и заполняющие микротрещины образованиями.

На электронно-зондовом микроскопе каменное литье представлено фазами гидроксидов железа с примесью Ca, Si (от матрицы), ферроакерманита, геленита (феррогеленит – $\text{Ca}_2\text{FeSiAlO}_7$) и мелилитом (рисунок 2).

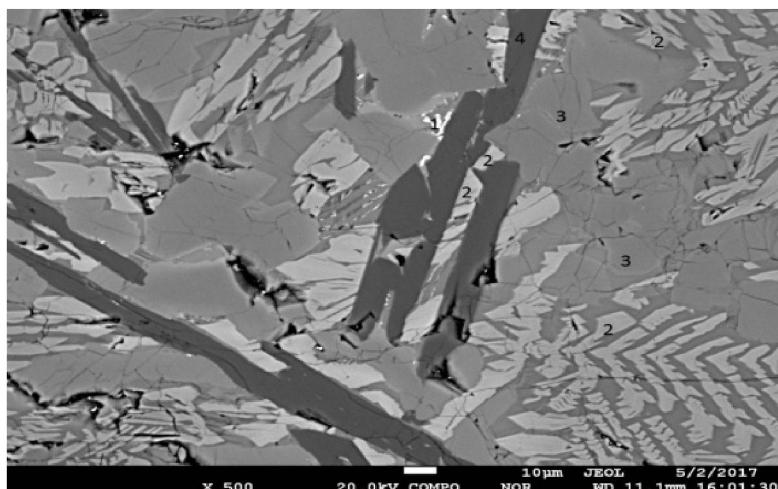


Рисунок 2 – Каменное литье. Электронно-зондовый микроскоп, режим СОМРО, увел. 500: 1 – гидроксиды железа с примесью Ca, Si (от матрицы); 2 – ферроакерманит; 3 – геленит (феррогеленит – $\text{Ca}_2\text{FeSiAlO}_7$); 4 – мелилит

Figure 2 – Stone casting. Electron probe microscope, COMPO mode, magnification 500: 1 – iron hydroxides with an admixture of Ca, Si (from the matrix); 2 – ferroacermanite; 3 – gehlenite (ferrogelennite – $\text{Ca}_2\text{FeSiAlO}_7$); 4 – melilite

Скелетоподобная фаза – ферроакерманит (фаза 2) преобладает в пробе и по данным рентгенофазового анализа составляет около 70 %. Его формула $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ с расчетными содержаниями элементов, масс. %: Ca 26,35; Fe 18,36; Si 18,47; O 36,82. Содержание компонентов искусственной фазы (таблица 4) несколько отличается от расчетной, но незначительно. По оптическим константам минерал односочный отрицательный, $\rho_o = 1,690$, $\rho_e = 1,673$.

Таблица 4 – Состав искусственных минеральных фаз каменного литья

Table 4 – Artificial mineral phases' composition of stone casting

Название фазы	Содержание элементов %								
	Ca	Al	Si	O	Fe	Mg	Mn	Ti	Na
Оксиды железа Фаза 1	9,66 -10,90	1,74-2,17	6,15-7,07	34,31-4,53	43,26-4,80	–	1,20-1,40	0,68-1,53	–
Ферро-акерманит Фаза 2	17,12-7,41	3,58-6,60	12,94-13,42	38,04-9,68	21,03-6,22	0,74	–	1,10-1,36	–
Геленит Фаза 3	28,29	10,76	12,06	41,42	5,35	1,23	–	–	–
Мелилит Фаза 4	14,61	15,52	18,32	47,29	4,26	–	–	–	0,88

Фаза вмещающей матрицы представлена геленитом с формулой $\text{Ca}_2\text{AlSiAlO}_7$ (фаза 3). Её расчетный состав следующий, масс. %: Ca 29,25; Al 19,66; Si 10,24; O 40,85. Наличие небольшого количества железа объясняется присутствием в ней примеси, в виде твердого раствора, ферроакерманитовой молекулы, содержащей железо.

Качественный состав четвертой фазы в виде черных под микроскопом и на снимках электронного зонда образований (фаза 4) аналогичен вышеописанным фазам, но отличается по содержанию слагающих минеральную фазу компонентов (таблица 4). По данным рентгенофазового анализа в пробе в количестве 9 % отмечается мелилит. Это разновидность акерманита, но в данном случае она, как и вышеописанные фазы, не содержит магния.

Термический анализ каменного литья был проведен с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. На кривой ДТА (рисунок 3 а) проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при $911,5^{\circ}\text{C}$ и $1229,5^{\circ}\text{C}$. Первый эффект развит на фоне интенсивного снижения массы навески, что видно из хода кривой ТГ. На кривой ДТГ ему соответствует минимум при $907,1^{\circ}\text{C}$. На ниспадающей ветви этого минимума проявился слабый эффект с экстремумом при $836,2^{\circ}\text{C}$. Совокупность вышенназванных эффектов, зафиксированных на термических кривых в области температур $600\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ отражает разложение карбоната кальция. Наличие дополнительного минимума ($836,2^{\circ}\text{C}$) может быть проявлением карбоната кальция другой дисперсности. Эндотермический эффект с экстремумом при $1229,5^{\circ}\text{C}$ является проявлением плавления пробы. На кривой дДТА в области развития этого эффекта проявились два эндотермических эффекта с экстремумами при $1218,8^{\circ}\text{C}$ и $1225,2^{\circ}\text{C}$, т.е. плавление пробы проходит поэтапно. Первый эффект может быть проявлением плавления 2FeOSiO_2 . Также на кривой дДТА зафиксирован слабый эндотермический эффект с максимальным развитием при $1200,2^{\circ}\text{C}$. Предположительно, его можно отнести к проявлению энантиотропного полиморфного превращения CaOSiO_2 . Слабый экзотермический эффект с пиком при 1160°C также предположительно можно интерпретировать как проявление твердофазной реакции. Очень слабый эндотермический эффект на кривой дДТА с экстремумом при $773,4^{\circ}\text{C}$ может быть отнесен к плавлению $\text{K}_2\text{O}_4\text{SiO}_2$.

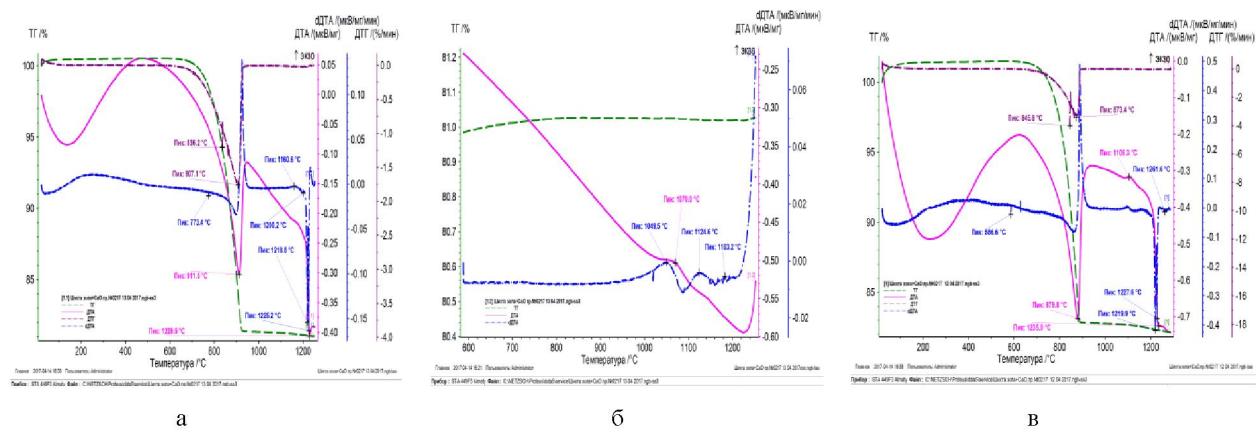


Рисунок 3 – Дериватограмма каменного литья:

а – скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; б – ДТА охлаждения пробы; в – скорость нагрева $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Figure 3 – Derivatogram of stone casting: a – heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; b – DTA sample cooling; c – heating rate $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

На кривой ДТА (рисунок 3 б), полученной в ходе охлаждения пробы, проявился растянутый экзотермический эффект с пиком при 1070°C . На кривой дДТА зафиксированы два интенсивных, растянутых экзотермических эффекта с пиками при $1124,6^{\circ}\text{C}$ и $1049,5^{\circ}\text{C}$. Также проявился слабый экзотермический эффект с пиком при $1183,2^{\circ}\text{C}$, который можно интерпретировать как обратное полиморфное превращение CaOSiO_2 .

Проведен термический анализ при скорости нагрева $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (рисунок 3 в). Здесь, на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект с пиком при $1105,3^{\circ}\text{C}$, который можно отнести к проявлению твердофазной реакции. На кривой дДТА, после интенсивных эффектов плавления проявился еще один, менее интенсивный эффект, с максимальным развитием при $1261,6^{\circ}\text{C}$. Этот эффект является завершающим этапом плавления исследуемой пробы. При этой температуре может плавиться тройная эвтектика системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$, которую составляют аноитит (CAS_2), геленит (C_2AS) и α -тридимит.

Полученные образцы каменного литья испытывали на соответствие требованиям межгосударственного стандарта ГОСТ 7025–91 «Кирпич и камни керамические и силикатные».

Определена прочность при сжатии образцов каменного литья, она составила 120 МПа, что соответствует величине прочности изделий термостойкого каменного литья.

Водопоглощение каменного литья определяли при атмосферном давлении в воде температурой 20 ± 5 °С. Получена величина водопоглощения 0,953 %.

Средняя плотность образцов каменного литья составила 2900 кг/м³.

Морозостойкость образцов каменного литья определяли при объемном замораживании. В результате испытаний изменения массы и прочности образцов не произошло. Дефектов поверхности не обнаружено.

Таким образом, из шихты состоящей из золошлака от сжигания экибастузского угля и известняка при температуре 1300 °С получено монолитное каменное литье черного цвета основной фазой которого является ферроакерманит. По результатам термического анализа литья при 1261,6 °С плавится тройная эвтектика системы Al₂O₃–CaO–SiO₂. Эвтектику составляют аортит (CAS₂), геленит (C₂AS) и α-тридимит. Определенные параметры прочности, водопоглощения, плотности и морозостойкости каменного литья показали его соответствие требованиям межгосударственного стандарта ГОСТ 7025–91 к изделиям термостойкого каменного литья.

**Б. К. Кенжалиев, С. А. Омарова, А. И. Манапова, С. С. Темирова, К. Р. Плехова,
Б. М. Суколов, М. Н. Квятковская, Г. К. Жумабекова, Л. У. Аманжолова**

Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

КУЛҚОЖДАН ТАС ҚАЛЫПТАУ АЛУ

Аннотация. Екібастұз көмірін және әкті ертегеннен қалған күлкождан тұратын шихтадан 1300 °С температурада тас қалыптауды алу зерттеу жұмыстары жүргізілді. Шихтаға косатын әктің мөлшері – сілті және қышқылдың шихтадағы молярлы қатынасы CaO:SiO₂=0,7 құрайтын есеппен алынды. Кальций оксидін әкті қосу, балқыманың кристаллдану қасиетін арттыра отырып, шыныфазаның полимерленуіне әсер етеді. Көрсетілген жағдайда күлкожды әкпен балқыту нәтижесінде қара түсті монолитті тас қалыптау алынды. Қалыптау жасанды минералды фазамен, қанқатәрізді ашық сұр қоспа, қанық біртекті матрицасымен, қанық тіпті қара дактарымен және микротесіктерді толтыратын заттармен ұсынылған. Растрлі микроскоптан алынған нәтижелер бойынша тас қалыптау келесі фазалармен ұсынылған: темір гидроксид фазасы Са және Si қоспаларымен, құрамы 70% құрайтын ферроакерманит фазасы (Ca₂FeSi₂O₇), формуласы Ca₂AlSiAlO₇ матрицаңы сыйғызытын геленитпен ұсынылған фаза және мелилит фазасы. Термиялық талдау нәтижесінде 1261,6 °С температурада Al₂O₃–CaO–SiO₂ жүйесінің үштік эвтектикасы балқиды. Эвтектиканы аортит (CAS₂), геленит (C₂AS) және α-тридимит құрайды.

Тас қалыптау үлгілерін сынағанда келесі көрсеткіштер аныкталды: қысу беріктігі 120 МПа; сусініру 0,953%; орташа тығыздығы 2900 кг/м³; аязғатеziмділік. Бұл көрсеткіштер тас қалыптаудың ыстықтәзімді бүйімдарына ГОСТ 7025 – 91 «Кірпіш және тастар керамикалық және силикатты» мемлекетаралық стандарт талаптарына сай келеді.

Түйін сөздер: күлкож, әк, шихта, тас қалыптау, эвтектика.