

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ РУДОЗБАГАЧЕННЯ ПО СКЛЯНИЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Жданюк Н. В., Племянніков М. М.

ВСТУП

Внаслідок роботи гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК) Кривбасу накопиченні відвали порід, так званих хвостів рудозбагачення, що створюють серйозні економічні та екологічні проблеми в районах з розвиненим гірничо-металургійним виробництвом¹. Тільки на Кривбасі хвостосховища такого типу займають площу близько 7–10 тис. га, що призводить до погіршення екологічної ситуації в регіоні².

Необхідно відмітити, що на даний час накопичений достатній досвід утилізації відходів гірничо-збагачувальних комбінатів, однак, масштаби та темпи освоєння цих ресурсів для виробництва будівельних матеріалів не можна визнати задовільними³.

Так звані хвости, хоча і є відходами, але мають високу ресурсну цінність. У їхньому складі присутні SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Na_2O та ін. Враховуючи, що всі вище перераховані оксиди використовуються у скловарінні, була вивчена можливість використання хвостів збагачення як основного компоненту сировинної суміші для отримання скла та склокристалічних матеріалів. Прогнозування властивостей отриманих матеріалів проводили відповідно до діаграм стану трьохкомпонентних систем схожих складів $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$, MgO-FeO-SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,

$\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та інших.

З метою отримання склоподібних матеріалів та вивчення їх властивостей були обрані склади зразків, що дозволили охарактеризувати систему в цілому. Також, враховуючи, що досліджувані системи мають здатність до ліквідації, одним із завдань які

¹ Matinde, E., Simate, G.S., Ndlovu, S. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2018. 118(8). P. 825-844. <https://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>

² Жданюк Н.В., Племянніков М.М. Новий склокристалічний матеріал на основі відходів металургійних виробництв. Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : праці міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова (Харків, 7–8 листоп. 2019 р.) Харків, 2019. С. 126.

³ Martins, N. P., Srivastava, S., Simão, F. V., Niu, H., Perumal, P., Snellings, R., Habert, G. Exploring the potential for utilization of medium and highly sulfidic mine tailings in construction materials: A review. *Sustainability*. 2021. 13(21). P. 12150.

вирішувалися під час дослідження було отримання облицювального матеріалу з високим декоративним ефектом⁴.

Використання вторинної сировини сприяє зниженню екологічного навантаження на навколишнє середовище, розширенню мінерально-сировинної бази і скорочення потреби в первинній сировині⁵.

Таким чином, створення нових технологій утилізації відходів рудозбагачення по скляній технології є актуальним науково-практичним завданням.

Аналіз літературних джерел показав, що на даний час накопичений певний досвід використання відходів чорної металургії для виробництва різноманітних будівельних матеріалів, у тому числі скла та склокристалічних матеріалів⁶.

Але, така вторинна сировина суттєво відрізняються від традиційної по мінеральному та хімічному складу, а також фізико-хімічним та технологічним властивостям. Використання відходів рудозбагачення у технологічних процесах виготовлення скла та склокристалічних матеріалів потребує регулювання властивостей сировини і кінцевої продукції, управління параметрами технологічного процесу.

Як відомо, промислове скло характеризується дуже низьким вмістом оксидів заліза, що мають здатність забарвлювати його. Для промислових стекол вміст оксидів заліза обмежується в масових %: 0,012-0,025. Так як у відходах рудозбагачення чорних металів вміст оксидів заліза перевищує ці показники у десятки разів, потребує використання спеціальних технологічних рішень⁷.

1. Формувальні властивості скломаси та її в'язкісні характеристики

Для досліджень використовували відходи збагачення залізної руди Криворізьського гірничо-збагачувального комбінату, так звані хвости рудозбагачення.

Синтез скла та склокристалічних матеріалів на основі хвостів рудозбагачення здійснювався шляхом додаткового введення в шихту

⁴ Moosavi-Khoonsari, E., Jung, H. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. 47. P. 291–308. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0504-x>

⁵ Плем'яніков М.М., Жданюк Н.В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. *Norwegian Journal of development of the International Science*. 2020. № 42 (1). P. 51–58.

⁶ Piatak N. M., Parsons M. B., Seal P. R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Applied Geochemistry*. 2015. Vol. 57. P. 236–266.

⁷ Плем'яніков М.М., Жданюк Н.В. Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021. No. 2. С. 95-103. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103

оксидів Na_2O та MgO . Компоненти подрібнювали та просіювали. Для синтезу скла відбирали фракцію $\leq 0,5$ мм.

Варку скла проводили у шамотних тиглях ємністю 250 мл при температурі $145 \pm 10^\circ\text{C}$ у лабораторній печі протягом 2 год. Відпал зразків проводили у муфельній печі при температурі $550\text{-}600^\circ\text{C}$. Склокристалічний матеріал отримували шляхом кристалізація зразків скла у муфельній печі в інтервалі температур $800\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Кварцити можуть бути віднесені до феро- та феросилікатних систем. Специфічною особливістю відходів рудозбагачення ГЗК Криворізьського басейну є значний вміст оксидів феруму (12–15 мас. %) ⁸. У хвостах рудозбагачення ферум (II) оксид та ферум (III) оксид містяться приблизно у однакових кількостях. Основним компонентом хвостів рудозбагачення є Силіцій (IV) оксид. Також, у хвостах рудозбагачення присутні у невеликих кількостях оксиди лужноземельних металів, алюміній оксид, а також незначна кількість фосфору та сірки. Втрати при прожарюванні (в.п.п.) складають 11,02%.

Хімічний склад хвостів рудозбагачення представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад хвостів рудозбагачення, %

Склад хвостів	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	P	S	в.п.п.
Вміст, %	7,62	8,18	63,1	3,58	5,44	0,89	0,065	0,112	11,02

Хімічний склад хвостів рудозбагачення показав, що у них присутні всі ті компоненти, які тій чи іншій мірі містяться у більшості стекол. Виключенням є оксиди феруму, які містяться у значних кількостях, у порівнянні із складами стекол. Так як основний склад кварцитів - це кремнезем (SiO_2) і оксиди феруму (Fe_2O_3 та FeO), даний склад можна розглядати як бінарну систему. Така система характеризується високою тугоплавкістю та не може безпосередньо бути використана у класичній скляній технології. Тому до складу шихти, крім відходів рудозбагачення потрібно ввести компоненти, що понизять температуру варки – плавні.

У даній роботі, у якості підшихтовки використано MgO та Na_2O . Магній оксид – це недефіцитний компонент. У склад шихти його можна ввести за допомогою магнезитум. Натрій оксид – це також доступний компонент. Він може бути введений у шихту содою. Натрій оксид у

⁸ Губіна В.Г., Кадошніков В.М., Заборовський В.С., Кузенко С.В., Горлицький Б.О, Бондаренко Г.М. Вивчення можливості використання відходів збагачення залістих кварцитів в народному господарстві. 36. наук. пр. ІГНС НАН України «Геохімія та екологія». Вип.14. К. 2007. С. 156–165.

силікатних системах виступає у ролі плавня. Його присутність у шихті дозволяє суттєво знизити температуру варки скла⁹.

Для досліджень вибрана чотирьохкомпонентна система з вершинами $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, SiO_2 , MgO та Na_2O . Точка «х» відповідає співвідношенню оксидів $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})/\text{SiO}_2$, що містяться у прокаленому залишку хвостів. Таким чином, ми отримуємо трьохкомпонентну систему. Вміст решти компонентів є незначним. Для отримання систематизованих даних по властивостям силікатних розплавів у полі перерізу, що примикає до точки «х». Це поле розбито на трикутну сітку з кроком по вмісту компонентів 10 %. Таким чином, дослідили склади: «х» – (60–100%), Na_2O – (0–40%) та MgO – (0–40%), що відповідають вузлам сітки¹⁰. Таким чином для досліджень вибрано 15 складів. Схема їх розміщення показана на рис. 1.

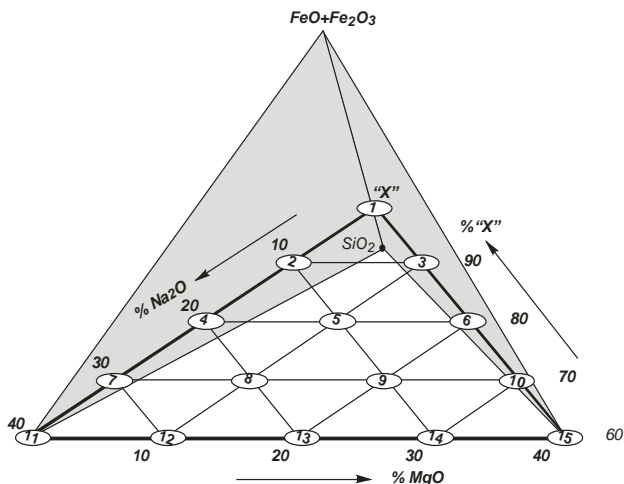


Рис. 1. Схема вибору складів стекел у системі $(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$

⁹ Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : підручник для студентів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» / М. М. Племянніков, Н. В. Жданюк – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2022. – 152 с.

¹⁰ Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. Norwegian Journal of development of the International Science. 2020. № 42 (1). P. 51–58.

Важливою технологічною властивістю скляного розплаву є його здатність до формування. Дослідження показали, що всі обрані зразки можуть отримані виливом у форму або прокатом. Всі склади, за виключенням зразків 1,3 та 14 показали високі формувальні властивості. Таким чином. Отримано п'ятнадцять зразків, більшість з яких мали глибокий чорний колір та глянцеvu поверхню. На поверхні зразків 5 та 13 спостерігали розводи оливкового на димчастого кольору відповідно на чорній поверхні. Після кристалізації зразки скла у більшості випадків покращували свої декоративні властивості. Стекла, що мали підвищений вміст Na_2O , після кристалізації набували бурого відтінку. Такі зміни можна пояснити утворенням фериту, що погіршує декоративні властивості зразків.

Так як всі склади стекол мають схильність до кристалізації, і не можуть бути дослідженими класичними методами, так як еребіг процесів кристалізації впродовж термостатування зразків спотворить кінцевий результат вимірювання. Тому в'язкісні характеристики будемо трактувати по результатам дослідження термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). Розрахунки проводили як для певного температурного інтервалу, так і для всього прямолінійного відрізка. Середнє значення обчислювали по формулі:

$$\alpha_{t_0-t} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1},$$

де t_0 , t – відповідно початкова і кінцева температура, $^\circ\text{C}$; Δl – подовження зразка при зміні його температури від t_0 до t , мм; l_0 – початкова довжина зразка при t_0 , мм; Δt – різниця температур, $^\circ\text{C}$.

Температура трансформації є приблизною є температурою відпау (T_g). Ця температура є нижньою межею аномального інтервалу. Вона приблизно відповідає в'язкості 10^{12} Па·с та визначається точкою зламу на кривій між першою та другою ділянкою. Перехід до аномального інтервалу може бути різкий або поступовий¹¹. Він визначається точкою перетину двох дотичних прямих, як це показано на рис. 2.

Для характеристики в'язкості ми використали дві характеристичні температурами, а саме: температурою відпау T_g і температурою розм'якшення під навантаженням T_r .

Ці дані дозволять описати в'язкість в певному інтервалі температур.

¹¹ Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : підручник для студентів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів». Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка». 2022. 152 с.

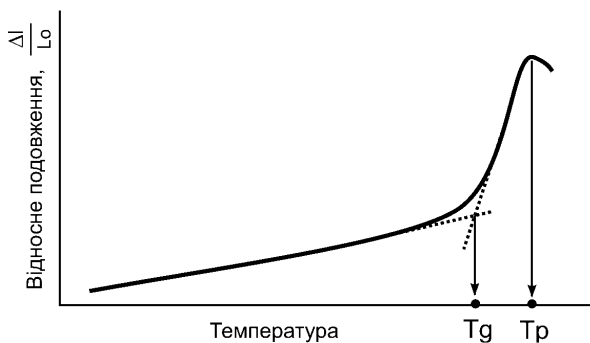


Рис. 2. Дилатометрична крива із характерними точками.

Розподіл дилатометричних температур розм'якшення (T_p) та температури відпалу (T_g) у системі $((Fe_2O_3-FeO)-SiO_2)-MgO-Na_2O$ наведені на рис 3¹².

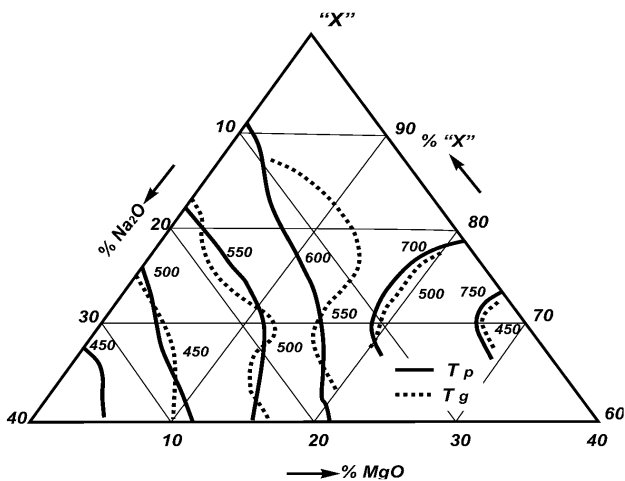


Рис. 3. Розподіл дилатометричних температур розм'якшення (T_p) та температури відпалу (T_g) у системі $((Fe_2O_3-FeO)-SiO_2)-MgO-Na_2O$

¹² Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристаличних матеріалів. Norwegian Journal of development of the International Science. 2020. № 42 (1). P. 51–58.

Як і варто було очікувати, найбільш тугоплавкими є висомагнезійні склади. Фронт ізоліній T_g і T_p знижуються в бік зменшення вмісту MgO , а потім від сторони трикутника «X»- MgO . Сильну флюсоуючу дію надає Na_2O .

На рис. 4 представлено діаграму значень ТКЛР зразків стекол. Величини ТКЛР отриманих зразків змінюється в діапазоні $(80 \div 140) \cdot 10^{-7}$, K^{-1} . Найбільший вплив на підвищення збільшення ТКЛР спостерігаємо в області зменшення вмісту MgO до 35%¹³.

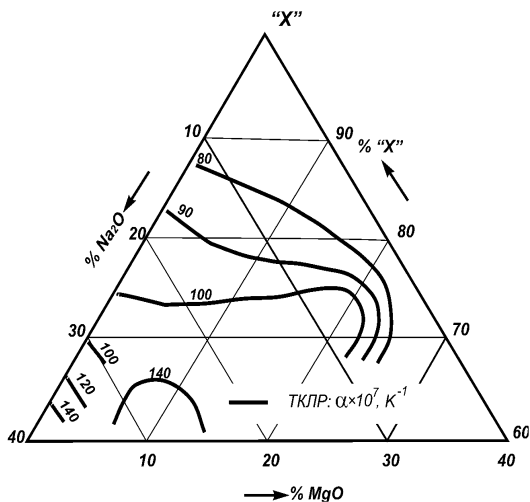


Рис. 4. Розподіл значень ТКЛР у системі $((Fe_2O_3-FeO)-SiO_2)-MgO-Na_2O$

2. Кристалізаційна здатність стекол системи $((Fe_2O_3-FeO)-SiO_2)-MgO-Na_2O$

Кристалізаційна здатність зразків оцінювалась по утворенні кристалічної фази та визначали за результатами ДТА по величині піку екзотермічного ефекту.

Термогравіметричні дослідження сорбентів проводили на приладі Derivatograph Q-1500 (Угорщина) системи «Паулік-Паулік-Ердей». Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $10^{\circ}C/хв$ до $1000^{\circ}C$ в атмосфері повітря. Маса зразків становила 1500 мг. В якості еталонної речовини використовували Al_2O_3 . В експериментах

¹³ Племянников М.М., Жданюк Н.В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. Norwegian Journal of development of the International Science. 2020. № 42 (1). P. 51–58.

використовувався платиновий тигель. Чутливість за шкалою ДТА складала 250 мкВ.

Результати дилатометричних досліджень показані на рис. 5.

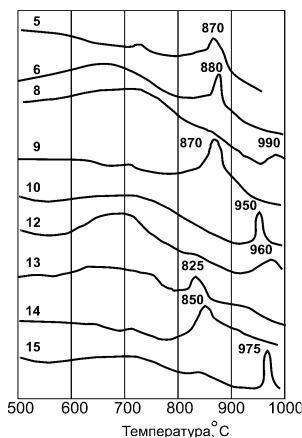


Рис. 5. Результати диференціального термічного аналізу синтезованих зразків системи $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-MgO-Na}_2\text{O}$

Кристалізаційну здатність зразків скла оцінювали за бальною системою і диференціювали як високу, середню чи низьку. На рисунку 6 наведена оцінка здатності зразків системи $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ до кристалізації та відповідна температура екзоэффекта.

Дані досліджень підтверджують, найвищу кристалізаційну здатність мають склади з високим вмістом MgO . Збільшення вмісту Na_2O приводить до зниження кристалізаційних властивостей.

У деяких випадках кристалізація може відбуватися самочинно. Присутність Fe^{2+} викликає кристалізацію скла швидше і суттєвіше, ніж Fe^{3+} . Це пов'язано з роллю модифікатора Fe^{2+} , що зможе дифундувати та стимулювати кристалізацію, тоді як Fe^{3+} відіграє роль сіткоютворювача та є менш рухомим. Іони тривалентного заліза можуть приводити до утворення магнетиту, який, викристалізовуючись першим з силікатного розплаву при температурах нижче $1300\text{ }^\circ\text{C}$, підвищує його гетерогенність і збільшує в'язкість¹⁴. При кристалізації залізовмісних стекел утворюються кристали гематиту (Fe_2O_3) або магнетит Fe_3O_4 , які

¹⁴ Plemiannikov M., Zhdaniuk N. Determination of the influence of temperature, concentration of ferric oxides and oxidative conditions of glass boiling on the displacement of the equilibrium of ferric oxides $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{FeO}$. *Technology Audit and Production Reserves*, 2023. 3(1(71)). С 10–14. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283267>

надають склу магнітних властивостей за рахунок наявності в них кластерів або кристалів з магнітними властивостями.

Таким чином, можна відмітити, що велика кількість властивостей скляних розплавів і готового скла будуть залежати від рівноваги оксидів феруму¹⁵. У першу чергу ці властивості будуть істотно залежати від координації катіонів заліза, їх концентрації, окисно-відновних умов варіння скла та температури¹⁶¹⁷.

Закристалізовані зразки покращували свої декоративні властивості у порівнянні з вихідними. Виключення складають зразки з високим вмістом Na_2O .

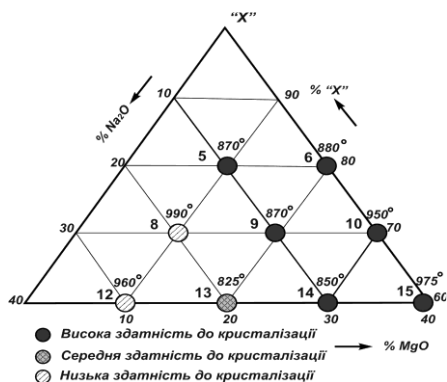


Рис. 6. Здатність до кристалізації стекол у системі $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-MgO-Na}_2\text{O}$

Зменшенням вмісту MgO та підвищення вмісту Na_2O понад 10% суттєво впливає на зниження кристалізаційної здатності стекол системи $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-MgO-Na}_2\text{O}$.

¹⁵ Calas G., Petiau J. Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: information from the pre-edge. *Solid state communications*. 1982. 48(7). P. 625–629.

¹⁶ Calas G., Petiau J. Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: information from the pre-edge. *Solid state communications*. 1982. 48(7). P. 625–629.

¹⁷ Chen S.H., Soh A.K. The capillary force in micro- and nano-indentation with different indenter shapes. *International Journal of Solids and Structures*. – 2008. V. 45. P. 3122–3137.

3. Мінералогічний склад ситалів, отриманих з відходів рудозбагачення

Рентгенофазовий аналіз здійснювався на дифрактометрі ДРОН 3М. Рентгенівська трубка: CuKa. U = 30kV. Ідентифікацію фаз здійснювали за допомогою картотеки ICDD.

Рентгенофазовий аналіз був здійснений вибірково для двох складів, позначених на рис. 7 точками 2 і 5. Як витікає з рентгенограми (і це цілком очікувано), в продуктах кристалізації широко представлені мінерали на основі оксидів феруму; гематит – Fe_2O_3 ; магнетит – Fe_3O_4 ; феро-магнезіальна шпінель - $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Присутні також силікати кальцію і магнію: діопсид - $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$; кліноенстатит - $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. У висококремнеземистого складу №2 в продуктах кристалізації присутній також кристобаліт - SiO_2 ¹⁸.

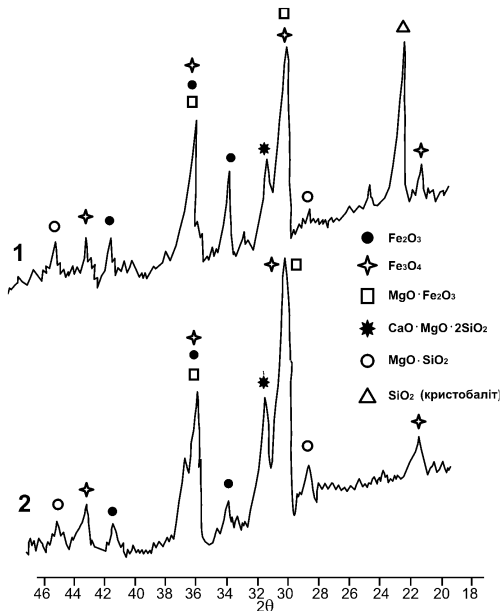


Рис. 7. Дифрактограми зразків системи $(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ 1- склад № 2; 2 - склад № 5

¹⁸ Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. Norwegian Journal of development of the International Science. 2020. № 42 (1). P. 51–58.

Проведені дослідження із системами, що мали підвищений вміст Al_2O_3 . Дослідження показали, що для всіх зразків характерні полімінеральність та високий ступінь закристалізованості. Розшифровка дифрактограм проводилася по домінуючим пікам, з метою пошуку та ідентифікації залізовмісних мінералів. В системі $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ при окисних умовах кристалізації в кристалічній фазі домінують гематит (Fe_2O_3) та егіриніт ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$). З алюмосилікатів – присутній нефелін ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). При відновлювальних умовах кристалізації в кристалічній фазі домінують вюстит (FeO) і фаяліт ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$). З алюмосилікатів присутній альбіт ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$).

Таким чином, к системі $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ при окисних умовах утворюються мінерали з Fe^{3+} , при відновлювальних – Fe^{2+} .

В системі $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ при окислювальних і відновних умовах кристалізації спостерігаються одні і ті ж кристалічні фази: олівіні $2(\text{Mg,Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, герцин $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, метасилікат заліза $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ та шпінель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Таким чином, при окисних та відновних умовах кристалізації утворюються тільки мінерали з іоном Fe^{2+} . Єдина відмінність полягає в тому, що у відновних умовах кристалізації рефлексі мінералів з іоном Fe^{2+} більш інтенсивні¹⁹.

Таким чином, внесення алюміній оксиду у систему $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-Na}_2\text{O}\text{-MgO}$ приводить до утворення наступних мінералів: нефелін ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), альбіт ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), герцин $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ та шпінель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

4. Оцінка технологічних і декоративних властивостей синтезованих стекел та склокристалічних матеріалів

Оцінку варильної здатності зразків, агресивності скломаси по відношенню до шамоту, оцінки рельєфу поверхні та декоративних властивостей отриманих матеріалів проводили візуально. Проводили оцінку Критерії оцінювання технологічних та декоративних властивостей описані у таблиці 2.

Таблиця 2

¹⁹ Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. Питання хімії та хімічної технології. 2021, No. 2, pp. 95–103. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103

Критерії оцінки технологічних та декоративних властивостей отриманих матеріалів

Бали	Оцінка
Критерії оцінки варильної здатності скла	
0	гомогенний силікатний розплав не може бути отриманий при прийнятних температурах
1	гомогенний силікатний розплав імовірно може бути отриманий, але для цього необхідні більш високі температури і більш тривалий час
2	гомогенний силікатний розплав може бути отриманий при температурі 1500°C протягом 2-х годин
3	гомогенний силікатний розплав може бути отриманий при температурі 1400°C протягом 2-х годин
Критерії оцінки агресивності скломаси по відношенню до шамоту	
0	взаємодії немає
1	взаємодії розплаву з вогнетривом слабке
2	під час варіння відбувається потоншення тигля з ризиком витікання розплаву
3	скломасу зварити неможливо, відбувається роз'їдання тигля і витікання розплаву
Критерії оцінки рельєфу поверхні отриманих матеріалів (чисельник - скло, знаменник - зразок після кристалізації)	
0	поверхню ідеально вогненно-полірована
1	поверхню злегка хвиляста
2	поверхня має шорстку текстуру
3	дуже сильне викривлення поверхні
Оцінка декоративних властивостей отриманих матеріалів (чисельник - скло, знаменник - зразок після кристалізації)	
0	декоративних властивостей немає
1	декоративні властивості слабкі
2	декоративні властивості на рівні відомих
3	особливі декоративні властивості відрізняються новизною

Результати оцінки технологічних та декоративних властивостей отриманих матеріалів зведені в таблицю 3. Враховуючи всі характеристики зразків можна констатувати, що для виробництва лицовальних матеріалів можуть бути використані склади № 2, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 15. Оптимальними складами є 5, 6, 10 та 15²⁰.

Таблиця 3

²⁰ Племянников М.М., Жданюк Н.В. Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. Питання хімії та хімічної технології. 2021, No. 2, pp. 95–103. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103

Зведені результати оцінки технологічних та декоративних властивостей отриманих матеріалів

Номер точки	Склад, %			Варильна здатність	Агресивність розплаву	Рельєф поверхні	Декоративні властивості
	«Х»	Na ₂ O	MgO				
1	100	0	0	0	0	0/0	0/0
2	90	10	0	2	0	0/1	1/0
3	90	0	10	0	0	0/0	0/0
4	80	20	0	3	1	0/2	1/0
5	80	10	10	3	1	0/1	1/1
6	80	0	20	3	2	0/0	1/3
7	70	30	0	3	1	1/3	0/0
8	70	20	10	3	1	0/1	1/0
9	70	10	20	3	1	0/1	1/0
10	70	0	30	3	2	0/1	1/3
11	60	40	0	3	1	1/3	0/0
12	60	30	10	3	1	0/2	1/0
13	60	20	20	3	1	0/1	1/1
14	60	10	30	0	1	1/0	1/0
15	60	0	40	3	2	0/3	1/2

На рис. 8 приведені фотографії отриманих матеріалів, які можуть бути використані як лицювальна плитка.



Рис. 8. Зразки отриманих склокристалічних матеріалів

Макрохвиляста структура поверхні з градацією кольорності обумовлена високою схильністю складів системи ((Fe₂O₃-FeO)-SiO₂)-MgO-Na₂O до макроліквації.

Отримані матеріали з незвичайними декоративними властивостями, що обумовлені особливими фізико-оптичними властивостями найтоншої поверхневої плівки, яка утворюється в ході направленої кристалізації. Товщина отриманої плівки співрозмірна з довжинами хвиль видимого діапазону світла. Про це свідчить ефект ірizaції за рахунок інтерференції світла (рис. 9, а). У деяких випадках поверхня зразків мала металічний блиск. Такий ефект можна пояснити кристалізацією в поверхневому шарі гематиту, який має показник

заломлення $n \approx 3$, який обумовить високий коефіцієнт відбиття. Таким чином, хвилястість поверхні, колірна палітра і блиск обумовлює декоративні властивості отриманих матеріалів.

Після кристалізації отриманого скла поверхня зразка набуває виражених рельєфних форм. Явище можна пояснити попередньою макроліквідацією розплавів та різною розчинністю оксидів феруму в макрогетерогенному розплаві. В результаті на поверхні виробу можуть утворюватися рельєфні візерунки. Колірна гама отриманих матеріалів має відтінки чорного, сірого, червоно-бурого, зеленого, що свідчить про присутність у їх поверхневому шарі залізозмісних кристалічних фаз (рис. 5, б)²¹.

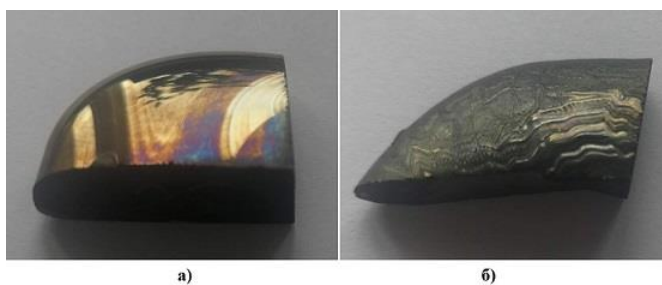


Рис. 9. Зразки скла (а) та склокристалічного матеріалу (б)

Таким чином, проведені дослідження підтвердили, що відходи рудозбагачення можуть бути утилізовані за скляною технологією для отримання облицювальних матеріалів з декоративним ефектом.

ВИСНОВКИ

Проведено комплексне дослідження склоутворення у системах $((\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$. Вивчено вплив хімічного складу на варильні та формувальні характеристики скляної маси. Встановлені оптимальні склади шихти, визначено температури відпалу і розм'якшення скла.

Вивчена кристалізаційна здатність складів у системах $((\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2)\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ та встановлені оптимальні режими термообробки з метою отримання склокристалічних матеріалів та вивчено вплив хімічного складу на властивості скла та склокристалічних матеріалів. Закристалізовані зразки

²¹ Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. Питання хімії та хімічної технології. 2021, No. 2, pp. 95–103. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103

покращували свої декоративні властивості у порівнянні з вихідними. Виключення складала зразки з високим вмістом Na_2O .

В продуктах кристалізації скла широко представлені мінерали на основі оксидів феруму: гематит, магнетит, фєро-магнезїальна шпїнель. Також присутні силїкати кальцїю і магнїю: дїопсид та клїноенстатит. У висококремнеземистих складах в продуктах кристалїзації пристунїй також кристобалїт.

Таким чином, проведенї дослідження пїдтвердили, що вїдходи рудозбагачення можуть бути утилізованї за скляною технологїєю для отримання облицювальних матерїалїв з декоративним ефектом.

АНОТАЦІЯ

У роботї досліджена можливїсть утилізації вїдходїв збагачення залїзних руд за скляною технологїєю. Розроблено склади нових склокристалїчних матерїалїв з високими технологїчними та декоративними властивостями. Вивчено вплив добавок MgO та Na_2O на технологїчні характеристики склоподїбних та склокристалїчних матерїалїв на основї хвостїв рудозбагачення.

Визначено оптимальнї температури синтезу, вїдпалу та кристалїзації зразкїв скла у системї $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-MgO-Na}_2\text{O}$. Вони складають 1450 ± 10 °C, $500\text{-}600$ °C та $700\text{-}800$ °C вїдповїдно.

Дїлатометричнї дослідження пїдтвердили, що найбїльш тугоплавкими є висомагнезїальнї склади. Фронт ізолїній T_g , і T_r знижуються в бїк зменшення вїмсту MgO , а далї вїд сторони трикутника «X»- MgO . Сильну флюсуючу дїю надає Na_2O . Величини ТКЛР отриманих зразкїв змїнюється в дїапазонї $(80\div 140) \cdot 10^{-7}$, K^{-1} .

В продуктах кристалїзації широко представленї мінерали на основї оксидїв феруму. В системї $((\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO})\text{-SiO}_2)\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ присутнї гематит, магнетит, фєро-магнезїальна шпїнель, а також силїкати кальцїю і магнїю: дїопсид та клїноенстатит. У висококремнеземистих складах в продуктах кристалїзації пристунїй також кристобалїт.

Вїдходи рудозбагачення можуть бути утилізованї за скляною технологїєю для отримання облицювальних матерїалїв з декоративним ефектом.

Лїтература

1. Calas G., Petiau J. Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: information from the pre-edge. *Solid state communications*. 1982. 48(7). P. 625–629.
2. Chen S.H., Soh A.K. The capillary force in micro- and nano-indentation with different indenter shapes. *International Journal of Solids and Structures*. – 2008. V.45. P. 3122–3137.

3. Martins, N. P., Srivastava, S., Simão, F. V., Niu, H., Perumal, P., Snellings, R., Habert, G. Exploring the potential for utilization of medium and highly sulfidic mine tailings in construction materials: A review. *Sustainability*. 2021. 13(21). P. 12150.
4. Matinde, E., Simate, G.S., Ndlovu, S. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2018. 118(8). P. 825-844. <https://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>
5. Moosavi-Khoonsari, E., Jung, IH. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. 47. P. 291–308. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0504-x>
6. Nabarro F-R-N., Shrivastava S., Luyckx S-B. The size effect in microindentation. *Philosophical Magazine*. 2006. Vol. 86. No. 25–26. P. 4173–4180.
7. Piatak N. M., Parsons M. B., Seal II R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Applied Geochemistry*. 2015. Vol. 57. P. 236–266.
8. Plemiannikov M., Zhdaniuk N. Determination of the influence of temperature, concentration of ferric oxides and oxidative conditions of glass boiling on the displacement of the equilibrium of ferric oxides $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{FeO}$. *Technology Audit and Production Reserves*, 2023. 3(1(71)). С. 10–14. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283267>
9. Губіна В.Г., Кадошніков В.М., Заборовський В.С., Кузенко С.В., Горлицький Б.О, Бондаренко Г.М. Вивчення можливості використання відходів збагачення залізистих кварцитів в народному господарстві. 36. наук. пр. ІГНС НАН України «Геохімія та екологія». Вип.14. К. 2007. С. 156–165.
10. Жданюк Н.В., Племянніков М.М. Новий склокристалічний матеріал на основі відходів металургійних виробництв. Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : праці міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова (Харків, 7–8 листоп. 2019 р.) Харків, 2019. С. 126.
11. Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. *Norwegian Journal of development of the International Science*. 2020. № 42 (1). P. 51–58.
12. Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021. No. 2. С. 95–103. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103

13. Племянніков М.М., Жданюк Н.В. Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : підручник для студентів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів». Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка». 2022. 152 с.

Information about the authors:

Zhdaniuk Nataliia Vasylivna,

Candidate of Technical Sciences,

Senior Lecturer at the Department of Chemical Technology
of Ceramics and Glass

National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

37, Beresteiskyi Ave., Kyiv, 03100, Ukraine

Plemiannikov Mykola Mykolaiovych,

Candidate of Technical Sciences,

Associate Professor at of the Department
of Chemical Technology of Ceramics and Glass

National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

37, Beresteiskyi Ave., Kyiv, 03100, Ukraine