

Д. А. Метленкин¹, Н. В. Киселев^{1,2}, к. т. н. Б. Б. Хайдаров² (✉),
Т. Б. Хайдаров^{1,2}, д. т. н. И. Н. Бурмистров^{1,2}, д. т. н. Ю. Т. Платов¹

¹ ФГБОУ ВО «Российский экономический университет
имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 669.162.275.2

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОСТАВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Проанализированы перспективы использования методов ИК-Фурье спектроскопии и многомерного анализа для идентификации и градации по составу доменных гранулированных шлаков основных российских производителей. Выявлены характеристические полосы поглощения, соответствующие содержанию в составе образцов кальцитов, силикатов, алюмосиликатов. Методом главных компонент выявлены характеристические полосы поглощения спектров шлака, вносящие наибольший вклад в градацию образцов в зависимости от их химического состава. Сформулированы обобщенные рекомендации по выбору сферы применения доменных гранулированных шлаков. Приведена обобщенная методика использования оптической спектроскопии и многомерного анализа для идентификации и классификации минерального сырья на примере доменного металлургического шлака.

Ключевые слова: металлургический шлак, оптическая спектроскопия, методы многомерного анализа, метод главных компонент.

ВВЕДЕНИЕ

Доменные шлаки являются одним из основных крупнотоннажных отходов металлургических производств, обладающих широким спектром потенциальных областей применения. Эффективность использования шлака для производства различных вторичных продуктов связана с необходимостью определения его характеристик, для чего может быть использован широкий спектр современных аналитических методов.

Металлургический шлак является неотделимым побочным продуктом при производстве черных и цветных металлов. Образование шлака происходит, когда флюсовый материал вступает в реакцию с минералами или с продуктами окисления растворенных элементов при добыче, плавке или очистке металлов [1]. При этом расплав сложных оксидов с низкой температурой плавления — шлак — не смешивается с металлической фазой и отделяется в виде побочного продукта, который может быть размещен на полигонах или использован для вторичной переработки.

Металлургический шлак является перспективным сырьем для производства широкого спектра строительных материалов, при этом его использование для производства товарной продукции не только обеспечивает улучшение экологического состояния доменного производства, но и создает благоприятный экономический эффект. Одним из наиболее важных экологических эффектов от применения металлургических шлаков в качестве строительного сырья является возможность снизить суммарные выбросы углекислого газа за счет использования шлака в последующих производственных циклах, что особенно актуально в связи с развитием трендов декарбонизации.

Технологические и эксплуатационные характеристики инженерных материалов, в частности металлургических шлаков, определяются в первую очередь их химическим составом, структурой и режимом переработки в изделия. В зависимости от состава металлургического шлака варьируются оптимальные сферы его потенциального применения: шлак с высоким содержанием кальция используется в производстве вяжущих для различных видов цемента, с низким — в производстве гравия, шлаковой ваты [2, 3]. Металлургический шлак также используют при производстве кислотоустойчивого бетона, шлакостеклокерамики, термостойкого бетона [3].

Исследование состава и структуры металлургических шлаков осуществляется с приме-



Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekozod1991@mail.ru

нением разных методов [4–13]. В большинстве исследовательских работ для характеристики металлургических шлаков применяется метод рентгеноструктурного анализа [1, 5, 10, 12], что связано с высокой неоднородностью химического состава в объеме шлака и присутствием кристаллических фаз разного состава. Данный метод позволяет выявить кристаллические фазы и оценить соотношение аморфной и кристаллических фаз в составе шлаков.

Спектральные методы позволяют быстро и точно определять состав не только органических, но и минеральных продуктов с минимальной пробоподготовкой и на месте (*in situ*). В ряде работ [7–11] показана возможность характеристики состава шлаков с помощью ИК-спектроскопии, включая процедуру деконволюции широких полос поглощения ИК-спектра для поиска дополнительных групп компонентов состава шлаков [7]. Классификация шлаков в зависимости от природы происхождения возможна методами многомерного анализа спектральных данных [4].

Цель настоящей работы — идентификация и градация по составу серии образцов гранулированных доменных шлаков основных российских производителей по ИК-спектрам методом многомерного анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования отобраны образцы гранулированного доменного шлака, различающиеся по месторождениям железной руды, на основе которой был произведен доменный шлак. Образцы имели следующие обозначения: С — Костомукшское месторождение, Россия (ПАО «Северсталь»), Н — Стойленское месторождение, Россия (ПАО НЛМК), М — Магнитогорское месторождение, Россия (ПАО «Ме-

чел»), К — Лисаковское месторождение, Казахстан (АО «АрселорМиттал Темиртау»).

ИК-Фурье-спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker ALPNA с модулем ATR (нарушенного полного внутреннего отражения) в диапазоне 4000–400 см^{-1} (шаг сканирования 2 см^{-1}). Образцы шлака измельчали в агатовой ступке до получения порошка однородной дисперсности для увеличения точности регистрируемого сигнала и уменьшения влияния фоновых шумов при измерении ИК-спектров. В результате получены 25 спектров образцов, различающихся по производителям, которые преобразованы в матрицу данных X размерностью 25×1748 (25 — количество измерений спектров образцов, 1748 — коэффициенты интенсивности на волновых числах спектра). При интерпретации ИК-спектров шлака проводили процедуру усреднения спектров образцов каждого производителя в программном комплексе MS Excel (Microsoft corp.). Результаты получены на оборудовании Центра коллективного пользования ТГУ имени Г. Р. Державина.

Для идентификации и градации по составу образцов гранулированного доменного шлака использовали метод главных компонент (МГК): алгоритм — NIPALS, метод проверки — полная перекрестная валидация с использованием пакета программ STATISTICA 13 (StatSoft).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерпретация ИК-спектров. Перед применением многомерного метода осуществлен сравнительный анализ усредненных ИК-спектров каждой серии образцов гранулированных доменных шлаков (рис. 1). Назначение полос спектра по компонентам состава доменных шлаков проводили в соответствии с ранее опубликованными данными [5–13].

Сравнивая данные о положении максимумов и интенсивности полос поглощения ИК-спектров

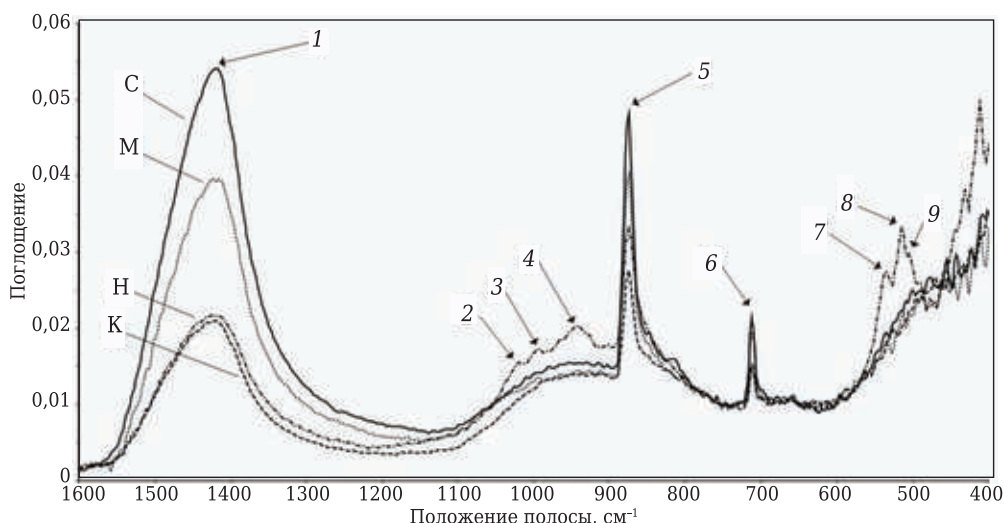


Рис. 1. Профиль ИК-спектров образцов гранулированного доменного шлака в диапазоне 1600–1200 см^{-1} : 1 — 1420 см^{-1} ; 2 — 1021 см^{-1} ; 3 — 992 см^{-1} ; 4 — 945 см^{-1} ; 5 — 875 см^{-1} ; 6 — 712 см^{-1} ; 7 — 535 см^{-1} ; 8 — 514 см^{-1} ; 9 — 504 см^{-1}

четырёх образцов, выявили расхождение между ними, что связано с различием составов гранулированных доменных шлаков (см. таблицу). В ИК-спектрах всех образцов, регистрируемых в области 4000–400 см⁻¹, отмечено основное различие интенсивности трех полос поглощения с максимумами при 1420, 875 и 712 см⁻¹, которые приписывают колебаниям ионов, составляющих карбонат кальция с решеткой кальцита [13]. Выявлен ряд полос поглощения в областях 1100–900 и 600–400 см⁻¹, характерных для силикатов и алюмосиликатов [5–11, 13, 14]. Для образца Н отмечено присутствие полос поглощения при 1021, 992 и 945 см⁻¹, соответствующих колебаниям Si–O, Si–O–M (M — металл), Si–O–Si и Si–O–Al [5–9, 13]. Также для образца Н обнаружен триплет в диапазоне 540–500 см⁻¹ с пиками поглощения при 535, 514 и 504 см⁻¹, которые согласно публикациям [10, 12, 14] соответствуют деформационным колебаниям Si–O–Al и Si–O (SiO₄). При охлаждении расплава возможно образование кристаллических структур силикатов благодаря присутствию (SiO₄)

и (AlO₄) [15], что подтверждается тремя интенсивными узкими пиками в ИК-спектре образца Н, в отличие от трех других образцов. Следовательно, если в ИК-спектрах образца Н присутствует набор полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям Si–O–Si и Si–O–Al, характерным для кристаллической фазы, то для трех других образцов (С, М, К) отмечены широкие полосы в этих областях спектра без четких пиков, что свидетельствует об аморфном состоянии силикатов в этих образцах.

Многомерная модель взаимосвязи полос поглощения ИК-спектров образцов гранулированного доменного шлака и их грация по химическому составу

Методом главных компонент (МГК) проведена декомпозиция матрицы спектральных данных X на матрицу T счетов-координат образцов по главным компонентам (ГК) и матрицу P-факторных нагрузок интенсивности поглощения на волновых числах спектра по ГК. Число ГК определено по критерию Кеттела (Cattell, 1965 г.): выделены две ГК, которые совместно объясняют 95 % от общей дисперсии (73 и 22 % соответственно).

Проведена интерпретация ГК согласно знаку +/- и значению факторных нагрузок интенсивности поглощения на волновых числах спектра (рис. 2) следующим образом:

- по первой ГК максимальное значение факторных нагрузок со знаком – имеют полосы поглощения при 1420, 875, 712 см⁻¹, которые приписывают колебаниям ионов, составляющих карбонат кальция с решеткой кальцита [13];

- по второй ГК — факторные нагрузки со знаком + полосы поглощения при 1021, 992, 945, 535, 514 см⁻¹, которые приписывают колебаниям

Назначение полос спектра компонентов химического состава гранулированных доменных шлаков

Положение полосы, см ⁻¹	Назначение полосы*	Источник
1420	ν_s CO ₃	[10]
1021	ν_s, ν_{as} Si–O	[5–9, 13]
992	ν_{as} Si–O–M	[11]
945	ν_{as} Si–O–Si, ν_{as} Si–O–Al	[5–9]
875	ν_s CO ₃	[10]
712	ν_s CO ₃	[11]
535	δ Si–O–Al	[10]
514	δ Si–O–Al	[10, 14]
504	δ Si–O (SiO ₄)	[12, 15]

* ν_s — валентные симметричные колебания; ν_{as} — валентные асимметричные колебания; δ — деформационные колебания.

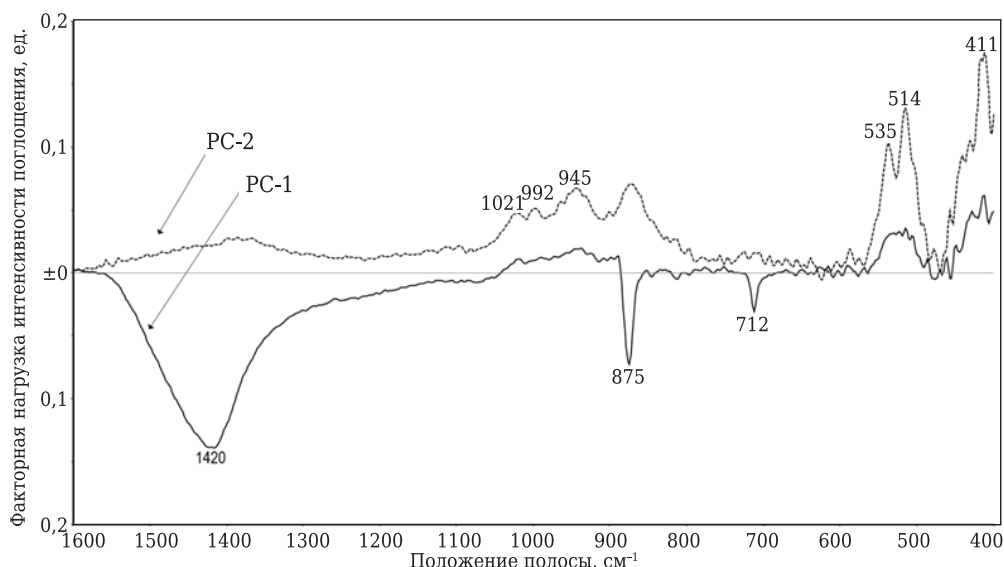


Рис. 2. Значение факторных нагрузок интенсивности поглощения на волновых числах ИК-спектра по первой и второй ГК

Si–O, Si–O–M, Si–O–Si, Si–O–Al в структуре силикатов, вероятно, как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии [14, 15].

Согласно критериям Hotelling's T^2 и F-residuals все образцы описываются многомерной моделью и отсутствуют выбросы. На рис. 3 показано расположение точек, соответствующих образцам гранулированного доменного шлака, в координатах двух ГК. Образцы из каждой серии четко разделяются на группы. Вдоль первой ГК происходит разделение образцов на группы от серии образцов С, М (со знаком –) до серии образцов Н, К (со знаком +). По второй ГК происходит разделение образцов из серий Н и К по знаку +/-: образцы из серии Н со знаком +, образцы из серии К со знаком –. Вторая ГК, согласно ее интерпретации, взаимосвязана с колебаниями Si–O, Si–O–M, Si–O–Si, Si–O–Al в структуре силикатов, находящихся в аморфном и кристаллическом состоянии. Поэтому можно предположить, что образцы из серии Н имеют в своем составе силикатные соединения в кристаллическом состоянии. Образцы из серии С также имеют знак + по второй ГК, что может говорить о присутствии кристаллических структур силикатов в данном шлаке.

Градиация образцов гранулированных доменных шлаков по ИК-спектрам с использованием МГК позволяет использовать этот метод как экспресс-метод определения относительно содержания основных компонентов состава шлаков разных производителей. Сравнительный анализ полученных результатов и сопоставление с рекомендациями на основе работ [2, 3] позволяют сформулировать обобщенные рекомендации по направлениям использования выбранных отходов. Образцы шлаков С и М в связи с высоким содержанием кальцитов могут быть использованы в производстве вяжущих для цемента, заполнителя для бетона [2, 3]. Образцы шлаков К и Н за счет низкого содержания каль-

цитов могут быть рекомендованы для производства гравия или шлаковой ваты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена интерпретация ИК-спектров серии образцов гранулированных доменных шлаков и выявлены полосы поглощения, вносящие наибольший вклад в их градиацию по химическому составу.

Методом главных компонент проведена градиация серии образцов, различающихся по месторождениям железной руды и производителям гранулированного доменного шлака. Показано, что основной вклад в разделение образцов на группы вносят два основных компонента их состава: карбонат кальция с решеткой кальцита (73 % от общей дисперсии) и силикатные соединения, находящиеся в аморфном и кристаллическом состоянии (22 % от общей дисперсии).

Сформулированы обобщенные рекомендации по выбору сферы применения доменных гранулированных шлаков с помощью ИК-Фурье спектроскопии и метода главных компонент.

Приведена обобщенная методика по применению ИК-Фурье спектроскопии для характеристики и классификации минерального сырья на примере доменного металлургического шлака, полученного при переработке рудного сырья из четырех различных российских и зарубежных месторождений.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ имени Г. В. Плеханова».

Библиографический список

1. **Gaskell, D. R.** The determination of phase diagrams for slag systems / D. R. Gaskell // *Methods for Phase Diagram Determination*. — Elsevier Science Ltd, 2007. — P. 442–458.
2. **Goncharova, M.** Application of slag from ferrous metal industry in asphalt concrete / M. Goncharova // *Proceeding of International Conference in «Modernisation and Researches in Transport System»*, Perm., 2014.
3. **Kozhukhova, N.** Reasonability of application of slags from metallurgy industry in road construction / N. Kozhukhova, N. Kadyshev, A. Cherevatova [et al.] // *Energy Management of Municipal Transportation Facilities and Transport*. — Springer, Cham, 2017. — P. 776–782.
4. **Stumpe, B.** Application of PCA and SIMCA statistical analysis of FT-IR spectra for the classification and identification of different slag types with environmental origin / B. Stumpe, T. Engel, B. Steinweg [et al.] // *Environmental Science & Technology*. — 2012. — Vol. 46, № 7. — P. 3964–3972.
5. **Rovnanik, P.** Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures / P. Rovnanik, P. Bayer, P. Rovnaniková // *Construction and Building Materials*. — 2013. — Vol. 47. — P. 1479–1487.
6. **Lodeiro, I. G.** Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis / I. G. Lodeiro, D. E. Macphree, A. Palomo [et al.] // *Cement and Concrete Research*. — 2009. — Vol. 39, № 3. — P. 147–153.
7. **García-Lodeiro, I.** FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H / I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco [et al.] //

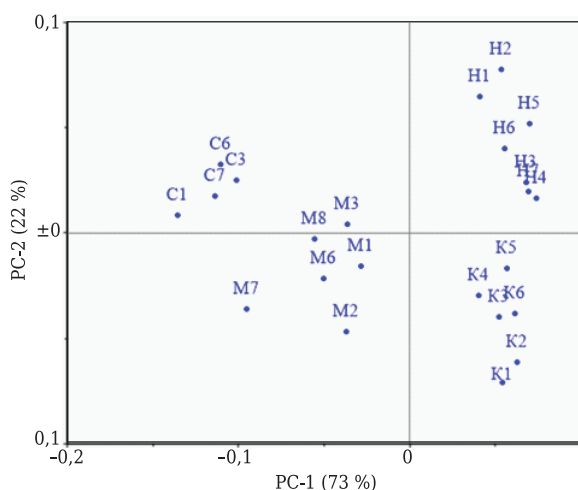


Рис. 3. Расположение точек, соответствующих образцам гранулированного доменного шлака, в координатах первой и второй ГК

Journal of Sol-Gel Science and Technology. — 2008. — Vol. 45, № 1. — P. 63–72.

8. **Puertas, F.** Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes / *F. Puertas, A. Fernández-Jiménez* // Cement and Concrete Composites. — 2003. — Vol. 25, № 3. — P. 287–292.

9. **Puertas, F.** Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate / *F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco-Varela* // Cement and Concrete Research. — 2004. — Vol. 34, № 1. — P. 139–148.

10. **Sowmya, T.** Spectroscopic analysis of slags—preliminary observations / *T. Sowmya, S. R. Sankaranarayanan* // VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, South Africa. — 2004. — P. 693–697.

11. **Mohassab, Y.** Analysis of slag chemistry by FTIR–RAS and Raman spectroscopy: effect of water vapor content in H_2 – H_2O – CO – CO_2 mixtures relevant to a novel green ironmaking technology / *Y. Mohassab, H. Y. Sohn* // Steel Research International. — 2015. — Vol. 86, № 7. — P. 740–752.

12. **Bitay, E.** Spectroscopic characterization of iron slags from the archaeological sites of Brâncovenesti, Călugăreni and Vătava located on the mureş county (Romania) sector of the Roman limes / *E. Bitay, I. Kacsó, C. Tănăsescu* [et al.] // Applied Sciences. — 2020. — Vol. 10, № 15. — Article 5373.

13. **Коровкин, М. В.** Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов : уч. пособие / *М. В. Коровкин*. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. — 96 с.

14. **Платов, Ю. Т.** Использование декомпозиции ИК-спектров при анализе структурно-фазовых превращений каолинита / *Ю. Т. Платов, Р. А. Платова, П. Г. Молодкина* // Журнал прикладной спектроскопии. — 2020. — Т. 87, № 6. — С. 897–904.

15. **Ptáček, P.** Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin / *P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil* [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2011. — Vol. 184, № 10. — P. 2661–2667. ■

Получено 29.11.21

© Д. А. Метленкин, Н. В. Киселев,

Б. Б. Хайдаров, Т. Б. Хайдаров,

И. Н. Бурмистров, Ю. Т. Платов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Тесна 2022 — 27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности

27–30 сентября 2022 г.

г. Римини, Италия

Tecnargilla будет проходить в выставочном центре Римини в соответствии с традицией, которая существовала ранее. Принимая во внимание текущую международную ситуацию, единственный способ обеспечить высокий уровень ведущей мировой выставкой керамических технологий — это поддержание ее обычного двухгодичного формата. По этой причине было принято решение не изменять двухгодичную периодичность выставки, которая традиционно проводится в Римини в четные годы. **Tecnargilla**, организованная Итальянской выставочной группой в сотрудничестве с Acimas, меняет свое название на **Tecna**.



Секторы выставки:

- Сырье и массы, химические изделия и добавки
- Добыча сырья и подготовка, взвешивание и дозирование
- Прессование, формование и литье
- Сушка, обжиг и тепловые системы
- Сортировка, упаковка и паллетизация
- Качество и управление производственным процессом
- Обработка поверхности, инструменты для окончательной обработки и принадлежности
- Лабораторное и измерительное оборудование
- Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
- Огнеупорные материалы, ролики, печная фурнитура и плиты
- Инструменты, запасные части и принадлежности
- Разное: проектирование, консультационные услуги издательства, торговые ассоциации, разные организации и т. д.

<https://en.tecnaexpo.com/>