

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук Л. А. Бабкина, канд. техн. наук И. В. Хончик,
Л. Н. Никулина, Р. А. Джоджуа¹, Е. В. Железняк¹, Т. И. Пере-
мей¹, В. Н. Дерлеменко², В. Т. Шайда², Г. Г. Григар²
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина;
¹ПАО «КРАСНОГОРОВСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЗАВОД»,
г. Красногоровка, Украина;
²ПАО «КРАСНОАРМЕЙСКИЙ ДИНАСОВЫЙ ЗАВОД»,
г. Красноармейск, Украина)*

Исследование кварцитов Кировоградского месторождения с целью установления их пригодности для производства динасовых огнеупоров

Введение

Сырьем для изготовления динаса, исходя из требований нормативной документации, может служить любая кварцевая или кремнеземистая порода, обеспечивающая хорошее перерождение кварца в обжиге и получение прочного огнеупорного изделия [1]. Основным сырьем для производства динасовых огнеупоров являются кварциты, т. е. плотные твердые мелкозернистые горные породы, состоящие в основном из зерен кварца [2].

В настоящее время огнеупорные заводы Украины в качестве основного сырьевого материала для производства динасовых изделий используют кварцит Овручского месторождения (ГОСТ 9854—81). Однако изыскание новых источников сырья в Украине (с целью расширения сырьевой базы изготовления динасовых огнеупоров и рационального использования недр) является весьма актуальной задачей.

В связи с этим представляло интерес исследование кварцитов Кировоградского месторождения с целью установления их пригодности для производства динасовых изделий. В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Исследования пробы (весом 10 кг) кварцита Кировоградского месторождения проводили в соответствии с методикой изучения и оценки качества кварцитов [3].

Были определены следующие физико-химические и технологические свойства кварцита.

Количество поверхностных загрязнений — от пробы были отобраны 3 куска кварцита весом ~ 1 кг каждый. Количество поверхностных загрязнений устанавливали путем отмыwania щеткой взвешенных кусков в воде с последующим высушиванием и взвешиванием.

Водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность кварцита — определяли согласно ГОСТ 2409—95 на двух отобранных кусках кварцита (по ~ 150 —200 г).

Плотность кварцита — определяли пикнометрическим методом в соответствии с ГОСТ 2211—65.

Отношение к обжигу — 2 отобранных куска кварцита (по ~ 150 —200 г) подвергали обжигу при 1450°C в лабораторной печи с силлитовыми нагревателями. Подъем температуры осуществляли в течение 23 ч, после чего при конечной температуре обжига производили выдержку в течение 1 ч. После остывания куски кварцита подвергали внешнему осмотру, а затем определяли их водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность, плотность по вышеуказанным стандартам.

Макро- и микроструктура кварцита до и после обжига — макроструктуру характеризовали путем рассмотрения излома разбитых кусков кварцита (сырых и обожженных), а микроструктуру изучали на полированных шлифах на оптическом микроскопе МИН-8¹.

Химический состав и огнеупорность кварцита — от пробы были отобраны 7 кг кварцита, которые измельчали до кусков величиной не более 25—30 мм. Из дробленого материала методом квартования отбирали средние пробы весом по 200 г каждая, которые отмагничивали от возможных металлических примесей. Пробы для проведения химического анализа и определения огнеупорности приготавливали измельчением указанных средних проб материала до необходимой степени крупности. Химический анализ проводили в соответствии с ГОСТ 2642.0—86, а огнеупорность определяли согласно ГОСТ 4069—69.

Размолоспособность кварцита — характеризовали увеличением относительной поверхности 2 кг зерен кварцита размерами 4—6 мм в результате помола их в лабораторной шаровой мельнице в течение 0,25 ч. Для измельчения использовали стальные шары диаметром 50 мм, взятые в соотношении к материалу, равном 5 : 1. После помола кварцит рассеивали на ситах с от-

¹ Петрографические исследования выполнены Т. Г. Тишиной.

верстями 5; 4; 3; 2; 1; 0,5; 0,2 и 0,1 мм. По полученным данным производили подсчет увеличения относительной поверхности на единицу материала.

В лабораторных условиях были изготовлены динасовые образцы опытных составов. При их изготовлении за основу была принята классическая технология производства динаса из кристаллических кварцитов, применяющаяся на динасовых заводах [4], а также разработанная институтом технология кремнеземистых изделий с использованием сухих минерализаторов [5—7].

Кварцит фракции ниже 3 мм использовали в качестве крупнозернистой составляющей шихт, а в качестве тонкозернистой составляющей применяли трубомельничный помол кварцита фракции < 0,09 мм или смесь трубпомола кварцита с молотым известняком и железной окалиной.

При изготовлении лабораторных образцов по традиционной технологии в качестве кальций- и железосодержащих минерализаторов и клеящей добавки использовали известково-железисто-сульфитный шликер (ИЖС), а для образцов с сухими минерализаторами применяли молотый известняк, железную окалину и раствор лигносульфоната технического (ЛСТ). Количество указанных минерализующих и клеящей добавок рассчитывали таким образом, чтобы содержание СаО в шихтах составляло ~ 2,5 %, Fe₂O₃ ~ 1,0 %, а ЛСТ (в пересчете на сухое вещество) ~ 0,7 %.

Вещественный состав шихт представлен в табл. 1.

Таблица 1

Вещественный состав шихт

Состав шихты, %	Номер шихты	
	1 (по традиционной технологии)	2 (с сухими минерализаторами)
Кварцит фракции 3—0 мм	+	+
Трубомельничный помол кварцита фракции < 0,09 мм	+	—
Смесь кварцита фракции < 0,09 мм, молотого известняка и железной окалины	—	+
ИЖС (включающий ЛСТ)	+	—
ЛСТ	—	+

По зерновому составу приготовленные кварцитные массы соответствовали требованиям технологических инструкций динасовых заводов, а их влажность составляла 5,7 и 4,7 % для шихт 1 и 2 соответственно.

Из приготовленных масс на гидравлическом прессе при удельном давлении 50 МПа были отпрессованы образцы в виде кубов с ребром 40 мм, цилиндров диаметром 36 и высотой 50 мм и призм 30×30×60 мм. Кажущаяся плотность свежеформованных образцов составляла 2,26—2,27 г/см³ для шихты 1 и 2,24—2,25 г/см³ для шихты 2.

Сушку образцов осуществляли в лабораторном сушильном шкафу при температуре 110±10 °С (2 ч), а обжиг — в 243-метровых туннельных печах ПАО «КРАСНОГОРОВСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЗАВОД» («КрОЗ») и ПАО «КРАСНОАРМЕЙСКИЙ ДИНАСОВЫЙ ЗАВОД» («КДЗ») по принятым на указанных заводах режимам (максимальная температура обжига 1410±10 °С при 7 прогонках в сутки и 1415±5 °С при 8 прогонках в сутки, соответственно).

После обжига были определены показатели физико-химических свойств образцов и их фазовый состав. Определение свойств осуществляли согласно стандартам Украины: химический состав по ГОСТ 2642.0—86; предел прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.1—94; открытую пористость — по ГОСТ 2409—95; плотность — по ГОСТ 2211—65; температуру начала размягчения — по ГОСТ 4070—2000; остаточные изменения размеров (рост) при температуре 1450 °С — по ГОСТ 5402.1—2000. Фазовый состав динасовых образцов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 согласно методической инструкции ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»¹.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения физико-химических и технологических свойств кварцита приведены в табл. 2—4.

Таблица 2

Химический состав, количество поверхностных загрязнений, огнеупорность и размолоспособность кварцита

Массовая доля компонентов, %, в пересчете на прокаленное вещество					Количество поверхностных загрязнений, %	Огнеупорность, °С	Увеличение относительной поверхности при стандартном размоле в течение 0,25 ч
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO + MgO	K ₂ O + Na ₂ O			
98,9	0,69	0,12	Сл.	0,13	0,22	1730	19,55

Как следует из представленных в табл. 2 данных, кварцит характеризуется высокой химической чистотой и малым коли-

¹ Рентгенофазовый анализ выполнен к.т.н. В. В. Варгановым.

чеством поверхностных загрязнений, что соответствует требованиям ГОСТ 9854—81 на кварциты для производства динаса.

Таблица 3

Водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность и плотность кварцита (до и после обжига)

Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плотность, г/см ³
До обжига			
0,3—0,4	0,8—1,0	2,62—2,63	2,646
После обжига			
2,2—2,4	5,3—5,8	2,42—2,44	2,544

Таблица 4

Петрографическое описание кварцита (до и после обжига)

До обжига	После обжига
<p style="text-align: center;"><i>Макроскопически:</i></p> <p>Образец светло-серого цвета, явнокристаллический, равномерно-крупнозернистый с неровным зернистым изломом.</p> <p style="text-align: center;"><i>Под микроскопом:</i></p> <p>Кварцит состоит из изометричных и несколько удлинённых неправильной формы зерен кварца с извилистыми зазубренными краями, с волнистым, нормальным, реже — мозаичным погасанием. Показатели светопреломления (нормальные) — $N_o = 1,544$; $N_e = 1,553$. Размер зерен до 5 мм, в среднем 1,0—2,0 мм, отмечаются зерна размером 0,05—0,2 мм (до 10—15 %). Вокруг зерен кварца наблюдаются каемки вторичного кварца шириной до 0,05 мм (цемент нарастания). Образец микротрещиноватый. Трещины отмечаются как в зернах кварца, так и между ними. Ширина трещин ≤ 10 мкм. Трещины часто пересекаются, образуя сетку. Заполнены они, как правило, мусковитом, пиррофиллитом, гидроокислами железа. Количество их до 1—2 %.</p> <p>Таким образом, установлено, что исследуемая кремнеземистая порода представляет собой кристаллический кварцит с включениями вторичного кварца в виде каемок шириной до 0,05 мм, содержащий до 10—15 % мелких зерен кварца размером 0,05—0,2 мм (образовавшихся в породе в результате процессов, происходящих в земной коре).</p>	<p style="text-align: center;"><i>Макроскопически:</i></p> <p>Образец белого цвета, слабо-остеклованный. На поверхности образца наблюдаются единичные трещины и выплавки бурого цвета.</p> <p style="text-align: center;"><i>Под микроскопом:</i></p> <p>В процессе обжига образец кварцита изменился незначительно: на крупных зернах кварца образовались трещины, а мелкие зерна (размером 0,02—0,1 мм) покрылись густой сетью трещин. Зерна кварца окружены, а трещины в них заполнены метастабильным кристобалитом (не более 5 %). Ширина трещин в среднем $< 4—10$ мкм, максимально — 20 мкм.</p> <p>Бурые выплавки состоят из бесцветного стекла, пронизанного мелкими бурыми, иногда отчетливо игловидными анизотропными включениями. Таким образом, установлено, что исследуемая кремнеземистая порода относится к медленно перерождающимся кварцитами.</p>

Однако данные табл. 2 свидетельствуют о том, что огнеупорность исследуемого кварцита (1730 °С) является несколько более низкой по сравнению с огнеупорностью высококачественных кварцитов, применяющихся в производстве динаса (более 1750 °С) [8, с. 199].

Согласно классификации кварцитов по механическим свойствам [3], исследуемый кварцит относится к мягким (т. е. увеличение его относительной поверхности при стандартном размоле в течение 0,25 ч превышает 13). Указанное обстоятельство необходимо учитывать при получении требующегося для производства динаса гранулометрического состава массы.

По данным табл. 3, в соответствии с классификацией кварцитов по степени пористости, сырой исследуемый кварцит относится к очень плотным (открытая пористость до обжига < 1,2 %, водопоглощение < 0,5 %). В процессе обжига кварцит разрыхляется (его открытая пористость увеличивается ~ в 6 раз), однако, остается достаточно плотным (открытая пористость после обжига < 7 %, водопоглощение < 3 %).

По скорости перерождения в обжиге исследуемый кварцит относится к медленно перерождающимся (так как его плотность после обжига превышает 2,50 г/см³).

Таким образом, проведенные исследования показали, что кварцит Кировоградского месторождения характеризуется высокой химической чистотой, является плотным и медленно перерождающимся. Также следует отметить его относительно высокую размолоспособность и несколько пониженную огнеупорность.

Свойства обожженных образцов, изготовленных из кварцита Кировоградского месторождения, представлены в табл. 5 и 6.

Из приведенных данных следует, что лабораторные динасовые образцы обоих составов, обожженные в различных условиях, характеризуются высокой степенью перерождения кварца в обжиге (содержание остаточного кварца в образцах составляет 2,8—3,9 %) и показателями служебных свойств, соответствующими требованиям технических условий ТУ У 322-7-00190503-125-97 для динасовых огнеупоров марки ДК-2, предназначенных для кладки различных зон коксовых печей.

Таким образом, проведенными исследованиями показана возможность использования кварцитов Кировоградского месторождения для изготовления динасовых изделий. Однако для окончательного вывода о пригодности указанного кварцита для производства динасовых изделий огнеупорным заводам

следует продолжить работу в направлении выпуска опытно-промышленных партий динаса на основе данного вида кремнеземсодержащего сырья с целью наработки статистических данных по свойствам динасовых изделий, а также отработки оптимальных технологических параметров их производства.

Таблица 5

Свойства обожженных динасовых образцов

Наименование свойств	Требования по ТУ У 322-7-00190503-125-97 для изделий марки ДК-2 (стеновых, головочных, для зоны вертикалов и перекрытий вертикалов, истираемых коксом)	Показатели свойств для состава №			
		1 (по традиционной технологии)		2 (с сухими минерализаторами)	
		Условия обжига			
		«КрОЗ»	«КДЗ»	«КрОЗ»	«КДЗ»
Массовая доля SiO ₂ , %	Не менее 94	95,3		94,2	
Плотность, г/см ³	Не более 2,35	2,33	2,33	2,34	2,34
Пористость открытая, %	В пределах 19—23	20,3	20,4	22,4	22,2
Предел прочности при сжатии, МПа	Не менее 30	52,0	50,8	34,9	37,1
Температура начала размягчения, °С	Не менее 1620	1640	1660	1620	1620
Остаточные изменения размеров (рост) при температуре 1450 °С, %	Не более 0,3	±0,0	±0,0	±0,0	±0,0

Таблица 6

Фазовый состав динасовых образцов

Номер состава	Условия обжига	Содержание фазы, %			
		остаточный кварц	кристобалит	тридимит	стекло
1 (по традиционной технологии)	«КрОЗ»	3,4	38,9	47,5	10,2
	«КДЗ»	3,9	41,9	45,1	9,1
2 (с сухими минерализаторами)	«КрОЗ»	2,8	39,4	46,8	11,0
	«КДЗ»	3,4	41,1	44,9	10,6

Заключение

Выполнены исследования физико-химических и технологических свойств кварцита Кировоградского месторождения. В результате проведенных исследований установлено, что

указанный кварцит характеризуется высокой химической чистотой, является плотным и медленно перерождающимся.

Изготовлены лабораторные динасовые образцы, которые обожжены в туннельных печах ПАО «КРАСНОГОРОВСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЗАВОД» и ПАО «КРАСНОАРМЕЙСКИЙ ДИНАСОВЫЙ ЗАВОД», и определены их свойства.

Установлено, что изготовленные образцы характеризуются хорошим перерождением кварца в обжиге (содержание остаточного кварца в образцах составляет 2,8—3,9 %) и высокими показателями служебных свойств, соответствующими требованиям технических условий ТУ У 322-7-00190503-125-97 для динасовых огнеупоров марки ДК-2, предназначенных для кладки различных зон коксовых печей.

Для окончательного установления пригодности кварцита Кировоградского месторождения для производства динасовых изделий огнеупорным заводам следует продолжить работу в направлении выпуска опытно-промышленных партий динаса на основе данного вида кремнеземсодержащего сырья с целью наработки статистических данных по свойствам динасовых изделий, а также отработки оптимальных технологических параметров их производства.

Библиографический список

1. Циглер В. Д. Производство динаса / В. Д. Циглер. — М. : Metallurgizdat, 1959. — 226 с.
2. Карякин Л. И. Альбом макро- и микрофотографий огнеупоров и сырья, применяемого для их изготовления / Л. И. Карякин. — М. : Metallurgizdat, 1960. — 116 с.
3. Куколев Г. В. Технологическая классификация, методы исследования и оценки кварцитов для производства динаса / Г. В. Куколев. — Х. : ДНТВУ, 1934. — 53 с.
4. Кайнарский И. С. Динас / И. С. Кайнарский. — М. : Metallurgizdat, 1961. — 469 с.
5. Новые виды кальцийсодержащих минерализаторов для производства динасовых изделий / И. В. Хончик, В. И. Дрозд, Б. Г. Алапин [и др.] // Огнеупоры. — 1991. — № 7. — С. 7—10.
6. Булах В. Л. Разработка технологии динаса с использованием сухих минерализаторов / В. Л. Булах, И. В. Хончик, С. Н. Романенко // Огнеупоры. — 1991. — № 8. — С. 19—21.
7. Изготовление динасовых изделий с использованием сухих минерализаторов / [В. Л. Булах, И. В. Хончик, А. Ф. Тонкушин, Т. П. Пушко] // Огнеупоры. — 1993. — № 10. — С. 15—16.
8. Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной [и др.]; под общ. ред. П. П. Будникова и Д. Н. Полюбринова. — М. : Стройиздат, 1972. — 552 с.

Рецензент к. т. н. Костырко И. Ю.