

ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

Хенчик Інна Володимирівна

КРЕМНЕЗЕМИСТІ ВИРОБИ З ВИКОРИСТАННЯМ СУХИХ
МІНЕРАЛІЗАТОРІВ

05.17.11 - технологія силікатних і тугоплавких
неметалевих матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1994

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00801810 (I)

ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

Хенчик Інна Володимирівна

**КРЕМНЕЗЕМИСТІ ВИРОБИ З ВИКОРИСТАННЯМ СУХИХ
МІНЕРАЛІЗАТОРІВ**

**05.17.11 - технологія силікатних і тугоплавких
неметалевих матеріалів**

**Анотераферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Харків - 1994

IBP B. Stepanov
AN Ukraine

Дисертація в рукопис

Робота виконана в Українському Державному науково-дос. ідному інституті вогнетривів і на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Харківського політехнічного інституту

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор
Рищенко Михайло Іванович

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор
Бабускін Володимир Іванович,
- кандидат технічних наук
Мінасов Олександр Миколайович

Провідна організація - Червоноармійський динасовий завод

Захист відбудеться "26" травня 1994р. о 12 годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.39.04 у
Харківському політехнічному інституті / ЗІ0002, м.Харків, МСП,
вул. Фрунзе, 21 /.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського політехнічного інституту.

Автореферат розісланий "20" квітня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Гринь Г.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Важливе місце в загальному обсязі вогнетривів, що випускаються країнами СНД, належить динасу - близько 600 тис. т на рік, із них ~ 400 тис. т припадає на Вкраїну/.

Динасові вогнетриви широко використовуються в металургійній, скляній, хімічній, керамічній промисловості. Дуже важливе значення мають динасові вироби для коксохімічного виробництва - досі немає і принаймні десятиріччя не буде альтернативи динасу для кладіння коксових печей з високими службовими властивостями. Проте до цього часу не вирішено нікий ряд питань щодо технології виготовлення динасових виробів. Насамперед не стосується переділів готування мінералізуючих добавок, які вводяться у динасові маси з метою прискорення перетворення кварцу при згинанні динасу без значного зниження вогнетривкості та надмірного зростання і розпушення сирцю.

Як мінералізатор при виробництві динасу зараз найбільш широко використовується вапняно-залізна суміш /ВЗС/. Однак використання ВЗС має ряд недоліків. Так, випал вапняку, що здійснюється у шахтних печах і потребує значних енергетичних витрат, крім того, супроводжується значними викидами в атмосферу пилоподібного CaO , що погіршує екологічний стан у районах, прилеглих до заводів, на яких виготовляються динасові вироби.

Готування ВЗС здійснюється в спеціалізованих відділеннях і пов'язане з гашенням вапна, що створює труднощі при контролі та стабілізації густини вапняно-залізного додатка, з розтягнутими комунікаціями та тяжкими умовами праці. Крім того, використання при виробництві динасу ВЗС, з якою у динасову масу вводиться більша частина води, не дозволяє зменшити вологість маси, що робить

неможливим використанням сучасного пресового устаткування з високим тиском пресування.

Неодноразово уживалися спроби відмовитися від використання ВЗС при виробництві динесу. З цієї метою були запропоновані та випробовані складні мінералізатори у вигляді природних сполук або спеціально виготовлених фрит. Роботи у цьому напрямку здійснювалися В.Є.Грум-Гржимайлом, П.П.Будниковим, І.С.Кайнарським, П.С.Мамініним, І.С.Смелянським, В.А.Броном, В.Л.Циглером, Н.Ф.Лебедевим, А.А.Бічуриною, Г.Зальмангом, Б.Вентцем та ін. Проте більшість запропонованих сполук не знайшла практичного використання з різних обставин. Одні виявилися малоефективними, погіршували деякі властивості динесового сирцю або випалених виробів; при використанні інших виникали значні труднощі: малася потреба у додаткових операціях, підвищувалася тужавність маси і т.д.

Метою даної роботи було:

- вивчення можливості заміни при виробництві динесу звичайного вапняно-залізного мінералізатора іншими видами мінералізуючих добавок, дозволяючих спростити технологію шляхом ліквідації перелівів випаду вапняку і виготовлення ВЗС;

- дослідження впливу виду і кількості добавок, що вводяться, температури та тривалості випаду, газового середовища та інших технологічних параметрів на властивості та фазовий склад динесових виробів на сухих мінералізаторах;

- вивчення кінетики та механізму модифікаційних перетворень кремнезему, що відбуваються при випалі в такому динесі;

відпрацювання в заводських умовах основних технологічних параметрів виробництва динесу з новим видом мінералізуючих добавок.

Наукова новизна. Встановлено закономірності фазоутворення в кремнеземистих виробках на сухих мінералізаторах та вивчено кінети-

ку та механізм модифікаційних перетворень кремнезему. Досліджено фізико-хімічні процеси, що відбуваються при випалі динасу з новим видом мінералізуючої добушки. Вивчено вплив різних технологічних факторів на фізичні, керамічні, вогневі властивості та фазовий склад динасових вогнетривів; розглянуто вплив атмосфери випалу на властивості й ступінь переродження динасу.

Практична цінність роботи. Розроблено технологію виготовлення кремнеземистих виробів, яка базується на застосуванні за кальціймісну мінералізуючу добавку відсів вапняку, що дозволяє спростити технологічну схему виробництва динасу завдяки введенню мінералізаторів безпосередньо у динасову шихту при готуванні тонкомеленої складової шляхом подрібнення кварциту сумісно з добавками у трубному млинку. Така схема готування маси дозволить відмовитися від переділів випалу вапняку і виготовлення ВЗС, значно поліпшити екологію та умови праці. Крім того, добавка відсіву вапняку забезпечить одержання динасових виробів із високими показниками службових властивостей і високим ступенем переродження.

Проведені промислові випробування по випусканню партій динасу на сухих мінералізаторах повністю підтвердили результати лабораторних досліджень і розрахунків, показали перспективність і доцільність використання нової технології. Технологію прийнято до впровадження на Червоногорівському вогнетривному заводі.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідалися і обговорювалися на II з'їзді Керамічного товариства СРСР /Москва, 1991 р./, Всесоюзній науково-технічній конференції "Фізико-хімічні проблеми матеріалознавства і нові технології" /Белгород, 1991 р./, науково-технічному семінарі "Вогнетривні 91: "Технологія і використання" /Челябінськ, 1991 р./, науково-технічній конференції "Економія ресурсів при виробництві й застосуванні вогнетривів та використан-

ня відходів" /Харків, 1992 р./.

Публікації. По матеріалах роботи є 9 публікацій, 1 авторське свідчення.

Об'єм і структура роботи. Дисертацію викладено на 196 сторінках машинописного тексту, вона складається із вступу, літературного огляду, експериментальної частини, списку літератури та додатків, містить 58 рисунків і 19 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність вирішуваної задачі щодо розроблення технології виготовлення кремнеземистих виробів на су-хих мінералізаторах і сформульовано мету роботи.

I. Огляд літератури та вибір напрямку дослідження

Розглянуто літературні джерела, присвячені технології виробництва кремнеземистих виробів. Встановлено:

- існуюча технологія виготовлення динесових виробів базується на використанні мінералізуючих добавок, які вводяться у динесову шихту з метою зв'язування кварцевих зерен у монолітну масу, а також для прискорення переродження кварцу у високотемпературні модифікації;

- зараз як мінералізатор при виробництві динесу найбільш широко застосовується ВЗС, використання якої має ряд недоліків. Неодноразові спроби відмовитися від застосування вапняного молока на чепі позитивних результатів;

- на основі викладеного викликає інтерес вивчення можливості заміни звичайного вапняно залізного мінералізатора іншими мінералізуючими добавками, які б забезпечували високі фізико-хімічні властивості динесу і ступінь переродження в ньому кварцу;

- у зв'язку з поставленою задачею необхідно провести дослід-

ження процесів фазоутворення у динасових виробках з новим видом мінералізатора і вивчити кінетику і механізм модифікаційних перетворень кремнезему;

- у літературних джерелах немає однозначної думки про те, в якому газовому середовищі необхідно проводити випал динасових виробів, тому в даній роботі доцільно провести дослідження впливу атмосфери випалу на властивості та фазовий склад динасових виробів;

- якість і більшість фізико-керамічних властивостей динасу визначаються його фазовим складом. У зв'язку з рослими вимогами до динасових виробів для кладіння коксових печей доцільно провести розроблення динасових вогнетривів із зниженим вмістом залишкового кварцу /до 7%/ і відповідно зі зниженим додатковим ростом /до 0,2%/.

2. Методи дослідження. Використання сировинних матеріалів

За основну вихідну сировину використано кварцит Обручського родовища різних фракцій.

За кальцій- і залізовмісні мінералізатори використано відходи різних галузей промисловості: відсів вапняку фракції 0-10 мм Комсомольського рудоправління /Донецька обл./, гранульований доменний шлак Донецького металургічного комбінату, фосфогіпсові відходи виробництва ортофосфорної кислоти Сумського виробничого об'єднання "Хімпром", конвертерний шлак Челябінського металургічного комбінату, піритні нелогерки відвалів Керченської області та залізу окалину Донецького металургічного комбінату.

Ключою добавкою служив лігносульфонат технічний марки А.

Готування сировинних матеріалів здійснювалось таким чином. Обручський кварцит дрібнився шоквою дробаркою до крупності не менше 3 мм і фракціонувався на ситах із розміром отворів 3; 2; 1 і 0,5 мм. Для приготування тонкомеленої складової шихти відказ

кварциту /більше 3 мм/ дрібнився у кульовому млину разом із кальцій- і залізовмісними добавками до проходу через сито 009 не менше 90%. Шихтування маси проводилося пофракційно в заданому співвідношенні. Кварцитні маси готувалися у лабораторних змішувальних бігунах. Зразки у формі циліндрів діаметром 36 мм і висотою 50 мм, призм 30x30x30 мм і кубів 40x40x40 мм пресувалися на гідравлічному пресі з питомим тиском 30, 50 і 80 Н/мм².

Після попереднього сушіння при 110-120⁰С зразки опалювалися у періодичній печі, опалюваній природним газом, при 1400, 1420 і 1450⁰С із видержкою при кінцевій температурі протягом 44 годин.

Дисперсність сумішей сумісних помелів кварциту з мінералізуючими добавками визначалася ситовим аналізом і оцінювалася по збільшенню відносної поверхні порошку.

Основні керамічні та термомеханічні властивості зразків: уявна густина, відкрита пористість, границя міцності при стисканні, температура початку деформування під навантаженням 0,2 Н/мм², додатковий ріст при 1450⁰С, визначалися стандартними методами, прийнятими у виробництві вогнетривів.

Теплопровідність вимірювалася з допомогою методу циліндра при температурі до 1300⁰С на гарячому боці.

Термічне розширення динасових виробів до 750⁰С визначалося на індикаторному dilatometrі з кварцевою коміркою.

Температура появи первинного розплаву при спіканні динасових зразків визначалася шляхом вимірювання їх електроопору.

Лінійні зміни динасових зразків у випаді вимірювалися оптичним методом.

Дериватограми динасу знімалися в інтервалі температур 20-1450⁰С на високотемпературному дериватографі системи Ф.Паулика, І.Паулика, М.Ердея.

Фазовий склад динасових зразків визначався рентгенографічним фазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-4-07 і методом ІК-спектрографії на інфрачервоному спектрофотометрі ІКС І4А. Суть методу рентгенографічного аналізу полягає у вимірянні інтегральних інтенсивностей аналітичних ліній компонентів, що визначаються, і послідовному розрахунку їх масових долей з використанням заздалегідь визначених за допомогою синтетичних сумішей коефіцієнтів, що зв'язують відношення інтенсивностей дифракційних ліній фаз із відношенням їх масових долей у пробі.

Мікроструктуру динасу вивчали за допомогою поляризаційних мікроскопів МІН-8 і МІ-2е на полірованих шліфках.

Вплив атмосфери при випалі динасових зразків вивчали в установці для випробування вогнетривів конструкції УДНДІВ у струмі монооксида вуглецю.

Математичне оброблення експериментальних даних

Методом симплекс-гратчастого планування експерименту за планом Шеффе розроблено кубічні моделі апроксимації властивостей зразків.

Методом багатокрокового регресійного та кореляційного аналізу виведено рівняння, що описують процес переродження кремнезему в інтервалі температур 1200-1420⁰С, і кінетичні криві переродження кварцу і тридимітизації кремнезему в процесі видержки при кінцевій температурі випалу.

Математичне оброблення здійснювалося на ПЕОМ-І840.

3. Розроблення кремнеземистих виробів на сухих мінералізаторах

Із літературних джерел відомо, що окис кальцію мало знижує вогнетривкість кремнеземної сировини й достатньо інтенсивно мінералізує кварц. Тому за мінералізуючі добавки було випробовано різні кальціймісні матеріали - відсів вапняку, гранульований доменний шлак і фосфогіпсові відходи виробництва ортофосфорної кислоти.

Комплексним дослідженням вказаних матеріалів показано, що за властивостями, хімічним і мінералогічним складом вони придатні до використання за мінералізуючі добавки при виробництві динасу, тому що не містять домішок, які негативно впливають на фазовий склад і властивості динасових вогнетривів. Крім того, ці матеріали, будучи відходами різних галузей промисловості, стають дешевим, легкодоступним сировиною.

Вивчення кінетики здрібнювання кварциту разом з кальцій- і залізовмісними матеріалами показало, що розмельність їх практично не відрізняється від розмельності одного кварциту: після 4-х годинного здрібнювання у кульовому млину зміст фракції нижче 0,09 мм наближується до 100%. Указана обставина дозволяє вводити мінералізуючі добавки безпосередньо у трубний млин для тонкого здрібнювання кварциту, що спрощує технологію виготовлення динасу і підвищує ступінь гомогенізації тонкомеленої складової шихти і всієї кварцитної маси без збільшення тривалості здрібнювання кварциту та злищування маси.

При дослідженні впливу виду і кількості мінералізуючих добавок на фазовий склад і властивості кремнеземистих виробів використано метод симплекс-градчастого планування експерименту. Незалежні параметри: зміст кварциту у суміші X_1 , зміст кальцій- X_2 і залізовмісної X_3 добавок - варіювали відповідно у межах 96,5-98,0%; 2,0-3,5% $/CaO/$ і 0-1,5% $/Fe_2O_3/$. Мінералізатори вводили у шихту сумісним помелом із кварцитом. При виготовленні зразків вибрано такі параметри: вологість маси - 4,5%, тиск пресування - 50 H/mm^2 , температура випалу - 1420°C із видержкою 44 години. Фізико-керамічні властивості одержаних зразків наведено в табл. I.

Петрографічне і рентгенофазове дослідження випалених зразків показали високий ступінь переродження кремнезему в них /масова доля залишкового кварцу в дослідних зразках 0-2% замість 10-15% у зви-

Таблиця I

Властивості кременеземистих виробів у точках
ґраток симплексних*

Но- мер:	Властивості зразків, що містять відсів до-:вепняку			Властивості зразків, що містять доменний :шлак			Властивості зразків, що містять фосфоріст		
	додат- тивний	границя	порис- тість, %	додат- ковий	границя	порис- тість, %	додат- тивний	границя	порис- тість, %
сли:	Пв, %	міцно- сті	при- канні, σ _в , 2	Пш, %	міцно- сті	при- канні, σ _в , 2	Пф, %	міцно- сті	при- канні, σ _в , 2
	Н/мм ²	Дв, %	Н/мм ²	Дш, %	Н/мм ²	Дф, %	Н/мм ²	Н/мм ²	Н/мм ²
1	21,97	33,5	0,3	22,7	46,7	0,3	24,3	45,7	0,3
2	22,4	45,8	0,2	23,6	35,5	0,23	25,6	26,5	0,3
3	22,0	39,8	0,13	21,8	46,9	0,13	22,8	38,2	0,2
4	22,6	40,8	0,3	23,5	31,0	0,2	24,9	23,6	0,1
5	21,4	42,6	0,3	21,7	38,1	0,3	23,2	29,7	0,2
6	21,6	41,2	0,13	22,2	33,97	0,27	24,3	39,1	0,13
7	22,3	39,1	0,1	23,2	43,2	0,3	24,4	27,0	0,13
8	21,7	42,5	0,13	22,2	34,8	0,3	22,9	36,9	0,3
9	21,8	45,7	0,13	22,8	40,1	0,3	25,1	23,2	0,23
10	21,97	46,7	0,1	22,8	34,4	0,23	24,3	24,2	0,3

* Уявна густина зразків усіх складів була приблизно однакова і знаходилася у межах 2,35-2,37 г/см³, температура початку деформування під навантаженням 1640-1650°C.

чейному дивасі/.

Шляхом оброблення одержаних експериментальних даних на КОМ було розраховано кубічні моделі апроксимації властивостей зразків.

Рівняння регресії у кодованих значеннях факторів для відсіву вапняку мають вид:

$$\begin{aligned}
 Пв = & 21,97\tilde{x}_1 + 22,4\tilde{x}_2 + 22\tilde{x}_3 + 1,1925\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - 1,9575\tilde{x}_1\tilde{x}_3 - \\
 & - 2,25\tilde{x}_2\tilde{x}_3 - 1,0575\tilde{x}_1\tilde{x}_2/\tilde{x}_1 - \tilde{x}_2/ + 2,0925\tilde{x}_1\tilde{x}_3/\tilde{x}_1 - \tilde{x}_3/ +
 \end{aligned}$$

$$+ 0,45\tilde{x}_2\tilde{x}_3/\tilde{x}_2-\tilde{x}_3/ + 4,905\tilde{x}_1\tilde{x}_2\tilde{x}_3; \quad /1/$$

$$\begin{aligned} \text{б в} : & 33,5\tilde{x}_1 + 45,8\tilde{x}_2 + 39,8\tilde{x}_3 + 1,35\tilde{x}_1\tilde{x}_2 + 26,55\tilde{x}_1\tilde{x}_3 + 2,92\tilde{x}_2\tilde{x}_3 + \\ & + 16,2\tilde{x}_1\tilde{x}_2/\tilde{x}_1-\tilde{x}_2/ + 13,5\tilde{x}_1\tilde{x}_3/\tilde{x}_1-\tilde{x}_3/ + 16,875\tilde{x}_2\tilde{x}_3/\tilde{x}_2-\tilde{x}_3/ + \\ & 96,525\tilde{x}_1\tilde{x}_2\tilde{x}_3; \quad /2/ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Дв} = & 0,3\tilde{x}_1 + 0,2\tilde{x}_2 + 0,13\tilde{x}_3 - 0,225\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - 0,1575\tilde{x}_2\tilde{x}_3 - \\ & - 1,575\tilde{x}_1\tilde{x}_2/\tilde{x}_1-\tilde{x}_2/ - 1,53\tilde{x}_1\tilde{x}_3/\tilde{x}_1-\tilde{x}_3/ - 0,1575\tilde{x}_2\tilde{x}_3/\tilde{x}_2-\tilde{x}_3/ - \\ & - 3,24\tilde{x}_1\tilde{x}_2\tilde{x}_3 \quad /3/ \end{aligned}$$

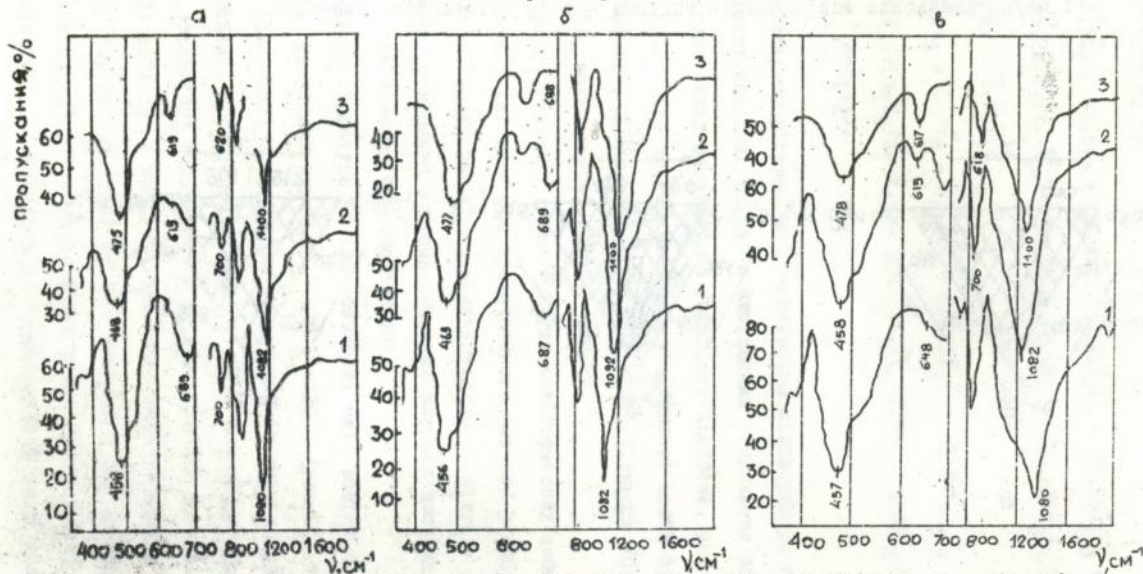
Перевіркою рівнянь за χ^2 -критерієм підтверджено адекватність побудованих моделей. Згідно з одержаними рівняннями збудовано контурні криві склад-властивість /симплекс-діаграма, рис.1/, збіг яких свідчить про те, що найкращі властивості мають зразки з відсотком вапняку, в яких кальціймісні мінералізатори /СаО/ становлять 2,5%, залізовмісні /Fe₂O₃/ - 0,7%.

З метою вивчення впливу різних залізовмісних добовок /із превалюванням у них дво- або тривалентного заліза/ у комбінації з новим видом кальціймісного мінералізатора - відсіву вапняку - на процес фазоутворення в кремнеземистих виробках дослідні зразки пройшли ІК-спектроскопічні дослідження.

Аналіз структури та інтенсивності смуг вбирання ІК-спектрів зразків, випалених при 1100, 1300 і 1420⁰С /рис.2/, показав, що при використанні мінералізуючих добовок із різною валентністю заліза /окалина, конвертерний шлам, піритні недогарки/ фазові перетворення кремнезему відбуваються за аналогічними схемами.

Це зв'язане з процесом окислення оксидів заліза при температурному обробленні, який відрізняє різницю в дії вказаних добовок у початковий період /закрема, більш ранню появу рідкої фази при використанні мінералізаторів із превалюванням дво-валентного заліза/.

ІК-спектри вибирання диносових зразків



Залізовмісні? мінералізатор: а - скалина; б - конвертерний шлам; в - піритні
 відогарки. Температуре випелу ІІ00/1/; І300/2/ і І420/3/°С.

Рис.2

Проте при використанні піритних недогарків декілька знижується зміст залишкового кверцу та підвищується ступінь триміттизації динасу /на $\sim 10\%$ /. Це пояснюється особливостями структури піриту та розплаву, що утворюється піритом із кремнеземом, тобто наближення зв'язку у піриті до металового, шаруватість піриту, близькою до шаруватості тримітиту, а також більш інтенсивним насиченням розплаву оксидом заліза при підвищенні температури випалу, що приводить до більшого у порівнянні з іншими залізовмісними добавками зниження в'язкості та підвищення кристалізаційної, міграційної й змочувальної здатності.

Для вивчення протікання поліморфних перетворень кремнезему в динасі на сухих мінералізаторах у процесі випалу дослідні зразки, виготовлені з використанням відсіву вапняку і піритних недогарків за описаною технологією, випалювалися при температурах від 1050 до 1420°C з інтервалом у 50°C і послідовним різким охолодженням та при 1420°C з відтермом протягом 6, 12, 20 і 44 годин. Динасові зразки на сухих мінералізаторах і з добавкою ВЗС, виготовлені для порівняння, досліджувалися під мікроскопом.

Петрографічні дослідження показали, що з підвищенням температури випалу і тривалості відтермування у зразках відбуваються такі процеси.

Спочатку зерна кверцу і частки кверциту покриваються сіткою тріщин, кількість і ширина яких згодом збільшуються. Тріщини заповнюються метастабільним зовні безструктурним кристобалітом. Останній спостерігається також у облямівці навколо зерен кверцу, ширина яких збільшується з підвищенням температури. Метастабільний кристобаліт, взаємодіючи з мінералізаторами, переходить у скловидну речовину, із якої виділяється триміт. При використанні сухих мінералізаторів слабка кристалізація тримітиту спостеріга-

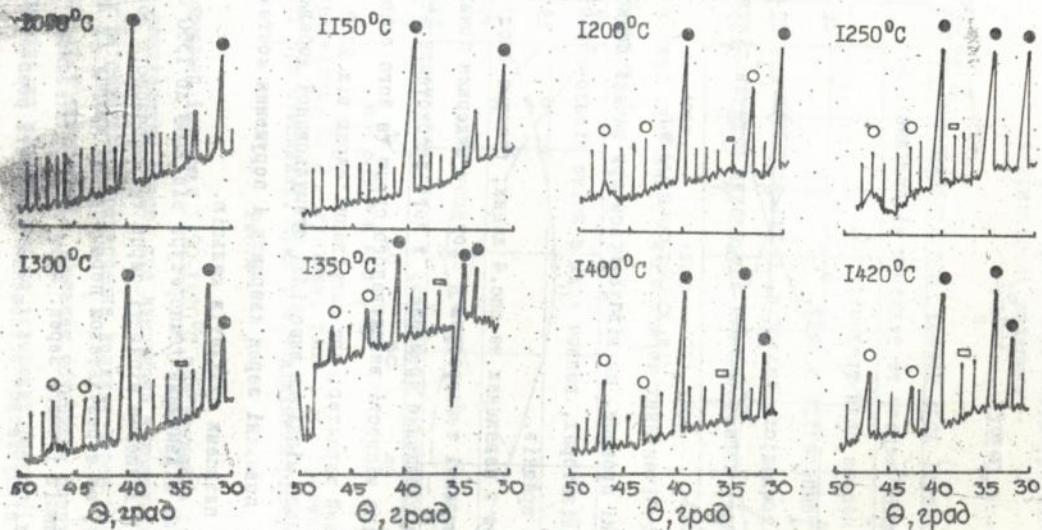
ється вже при 1100°C, потім кількість і розмір кристалів тридиміту зростають. При випаді зменшується зміст залишкового кварцу; він залишається лише у центральних частинах великих часток кварциту, куди доступ мінералізаторів затруднений, і перетворюється спочатку на метастабільний зовні безструктурний кристобаліт, а потім на метастабільний лускатий. При цьому процеси перетворення кварцу у високотемпературні модифікації кремнезему відбуваються інтенсивніше при використанні відсіву вапняку та піритних недогарків змість ВЗС. Це обумовлено зниженням температури утворення первинного розплаву /з 1100 до 1000-1050°C/ в результаті підвищення кількості компонентів у складі мінералізаторів, що рекомендуються, більшою реакційною здатністю CaO, що утворюється при декарбонізації відсіву вапняку, ніж при дегідратації Ca(OH)₂, переходом тривалентного заліза у двовалентну форму в результаті утворення при декарбонізації буферних сумішей CO/CO₂.

Випалені дослідні зразки вивчалися також методом рентгенографічного фазового аналізу. Методом РФА можна досить точно визначити фазовий склад динасу не тільки в якісному, але й у кількісному відношенні вимірюванням інтегральних інтенсивностей аналітичних ліній компонентів, що визначаються /рис.3/, з послідовним розрахунком їх масових долей. Дані графічного аналізу дозволяють встановити температуру залежність і кінетичні криві переродження кремнезему у високотемпературні модифікації в інтервалі температур 1200-1420°C і протягом видержки при кінцевій температурі випаді, а також розрехувати рівняння, що описують вказані процеси:

$$K_T = 397,68 - 0,2656t + \frac{61,00258^*}{t}; \quad /4/$$

* Рівняння одержано при масштабі $t = 10^{-1}$.

Рентгенограми динасових зразків на сухих мінералізаторах,
випалених при різних температурах із послідуємим гартуванням



● - кварц; ○ - кристобеліт; □ - тридиміт

Рис. 3

$$K_2 = 31,695 - 1,173\tau + 0,0133\tau^2 \quad /5/$$

$$T = 25,44 + 0,0939\tau - \frac{124,96}{\tau} \quad /6/$$

де K_1 і K_2 - масові долі кварцу /для переродження кварцу в процесі випалу та видержки відповідно/, %;

T - масова доля тримітиту, %;

t - температура випалу, °С;

τ - тривалість видержки, годин.

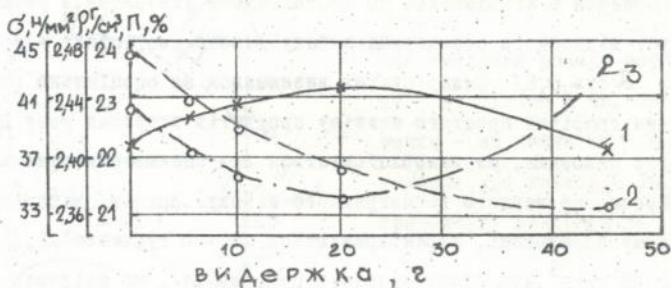
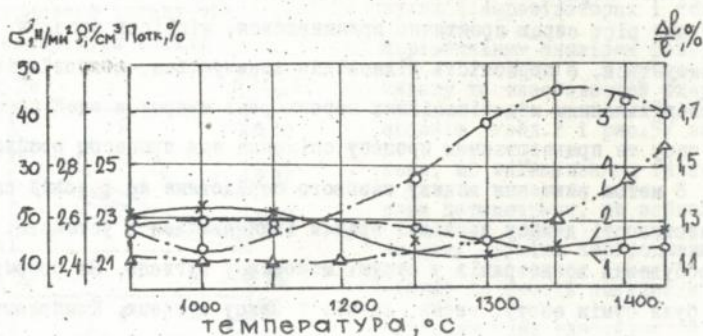
Статистичні характеристики збудованих рівнянь підтверджують їх адекватність.

Крім модифікаційних перетворень кремнезему, було вивчено фізико-хімічні процеси, що відбуваються при випалі динесу на сухих мінералізаторах, виявом яких є зміни фізико-керамічних властивостей зразків.

Як видно з наведених на рис.4 даних, густина дослідних зразків при підвищенні температури й протягом видержки понижується внаслідок переродження кремнезему з його високотемпературні модифікації. Зміна міцності випалюваного сирцю та його розмірів носить більш складний характер: при нагріванні сирцю від 1050 до 1100°С знижується його міцність внаслідок стимульованої добавками кристобалітизації поверхні зерен кварциту і порушення контактів між останніми і плівками силікатів кальцію.

Подальше підвищення температури від 1100 до 1350°С приводить до різкого підвищення міцності сирцю та одночасного збільшення його об'єму, що є результатом перетворення кварцу /у дрібних зернах/ у триміт і росту зерен. Крім того, у вказаному інтервалі температур відбувається збільшення кількості розплаву, що призводить до інтенсифікації процесів спікання і, отже, до зміцнення та зменшення пористості випалюваної маси.

Залежність фізико-керемічних властивостей диясусу на сухих мінералізаторах від температури випалу і тривалості видержки



1 - пористість, %; 2 - густина, г/см³; 3 - границя міцності при стисненні, Н/мм²; 4 - лінійний ріст, %

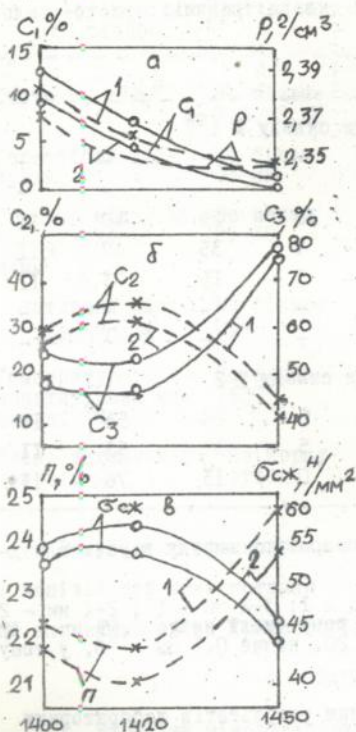
Рис. 4

Температурний інтервал 1350-1420⁰С пов'язаний з найбільш інтенсивним розширенням сирцю, яке викликано підсиленням виділення тримітиту та початком перетворення великих зерен кверциту в усьому їх об'ємі у кристобаліт. Останнє обумовлює розпушення сирцю і приводить до розриву раніше утворених контактів між зернами та до зменшення міцності. Розпушення, крім того, виявляється у помітному збільшенні пористості диясусу.

Процеси, аналогічні описаним в інтервалі температур 1350-1420°C, спостерігаються і під час видержки при температурі випалу на протязі перших 20 годин. З підвищенням тривалості видержки до 44 годин ріст сирцю практично припиняється, міцність зразків підвищується, а пористість відповідно зменшується, що пов'язане зі сповільненням модифікаційних перетворень кварцу в одній проміжок часу та переважанням процесу спікання над процесом розлушення.

З метою вивчення впливу газового середовища на фазовий склад і властивості динасу дослідні зразки випалювалися в установці для випробування вогнетривів у струмі монооксида вуглецю. За робочий газ було суміш азоту, кисню, закису й окису вуглецю. Компоненти суміші бралися в кількостях, що забезпечують утворення в реакційній трубі відносного середовища випалу /тобто коефіцієнт витрат повітря λ був 0,8/. Склад суміші визначався за спеціально розрахованим графіком простого аналізу продуктів згоряння газу Давидського родовища, що використовується для опалювання тунельних печей Красногорівського вогнетривного заводу. Зразки, випалені у відновному середовищі, характеризуються меншою густиною /2,33 замість 2,36 г/см³ для окислювального середовища/, що свідчить про більш високий ступінь переродження кремнезему в них. Це підтверджується даними петрографічних і рентгенофазових досліджень: вміст залишкового кварцу для відновного і окислювального випалів становить 1 і 6 %мас. відповідно. Крім того, при випалі у відновному середовищі збільшується кількість тридиміту, який розвивається навіть по великих ділянках "колишнього кварциту".

Залежність фазового складу та основних властивостей динасових зразків різного зернового складу від температури випалу



C_1, C_2, C_3 - вміст кварцу, тридиміту і кристобаліту відповідно;

1 - зразки із шихти складу № 1; 2 - складу № 2

Рис.5

Варіюванням технологічних факторів виготовлення динасу на сухих мінералізаторах і подальшим порівняльним аналізом фазового складу та властивостей одержаних зразків /табл.2 і рис.5/ встановлено, що оптимальними технологічними параметрами, що забезпечують високий ступінь переродження кварцу та високі показники фізико-керемічних властивостей, є такі:

максимальний розмір зерен кварциту - не більше 2 мм, тиск пресування - не нижче 50 Н/мм^2 , температура випалу - 1420°C при тривалості видержки 44 години.

Таблиця 2

Характеристика динасових зразків після випалу.

Тиск сувен- ня, $\frac{H}{mm^2}$	Макси- мальна темпе- ратура випалу, °C*	Густи- на, г/см ³	Порис- тість, %	Границя: міцнос- ті при стис- канні, H/mm ²	Фазовий склад, %			
					кварц:	тридиміт:	кристо- баліт:	скло

Зразки із шихти складу № 1**

80	I400	2,37	21,5	54,0	-	-	-	-
	I450	2,36	23,6	45,9	-	-	-	-
50	I400	2,38	22,2	52,4	12	29	48	II
	I420	2,36	21,7	53,6	7	35	47	II
	I450	2,25	24,6	44,5	0,4	15	73,6	II
30	I400	2,38	23,4	48,5	-	-	-	-
	I450	2,37	26,1	37,7	-	-	-	-

Зразки із шихти складу № 2

50	I400	2,37	21,7	53,7	9	26	54	II
	I420	2,35	21,0	58,5	5	31	53	II
	I450	2,35	23,6	46,3	0	13	76	II

* Видержка при максимальній температурі випалу в усіх випадках 44 години.

** Вміст фракцій, % мас.: склад № 1: 3-2 мм - 15; 2-1 мм - 25; 1-0,5 мм - 10; нижче 0,5 мм - 50, у тому числі нижче 0,09 мм - 30; склад № 2: 2-1 мм - 25; 1-0,5 мм - 20; нижче 0,5 мм - 55, у тому числі нижче 0,09 мм - 35.

З метою промислового випробування результатів лабораторних досліджень на Красногорівському вогнетривному заводі було випущено послідні партії динасових виробів на сухих мінералізаторах. Як бачимо з наведених у табл.3 даних, одержані вироби мали знижені динасовий ріст і вміст залізного кварцу /до 6% замість 10-15% у промислових виробках/.

Таблиця 3

Фізико-керамічні властивості динасових виробів

Найменування показників	Норми згідно з 00-78 із зміною: № 4	Фактичні показники				
		партія I		партія II		
		склад №1: 2I174		склад №2: 3I07I:3I085:3I102 :DC-I		
Густина, г/см ³	Не більше 2,36-2,38	2,35-2,36	2,34-2,35	2,37	2,37	2,36
Пористість відкрита, %	Не більше 23-25	19,3-22,4	22,0-22,6	21,2-22,8	21,6-22,6	22,5
Границя міцності при стисканні, Н/мм ²	Не менше 25-30	36,08-43,45	32,38-56,01	30,1-33,9	30,0-40,7	32,1
Тетковий ріст при 1450°C, %	Не більше 0,4	0,2-0,3	0,2-0,3	0,05-0,2	0,05-0,15	0,05
Температура початку розм'якшення, °C	Не нижче 1620	1630	1650	Не визначалася		
Вміст залишкового кварцу, %	Не нормується	1,5-6,0	1-5	4-5	3-5	3

Результати промислових випробувань показали перспективність і доцільність використання нової технології. Технологію прийнято до впровадження на Красногорівському вогнетривному заводі.

ЗАГАЛЬНІ ВИВОДИ

1. Зараз як мінералізуючі добавки для виготовлення динасових виробів широко використовується вапняно-залізна суміш /ВЗС/. Однак використання її визиває необхідність у таких переділах, як випал вапняку та готування суміші, які потребують значних енергетичних затрат і погіршують екологію та умови праці.

2. Аналіз літератури показав, що запропоновані раніше варіанти заміни вапняного молочка іншими видами мінералізуючих добавок

не дали позитивних результатів.

3. Проведено наукові й технологічні дослідження, спрямовані на розроблення технології виготовлення крменеземистих виробів із використанням сухих мінералізаторів замість традиційно використовуваної зарез вапняно-залізистої суміші.

4. Із використанням різноманітних сучасних і взаємодоповнюючих методів досліджено фізико-хімічні властивості відходів різних галузей промисловості, рекомендованих за кальціймісний мінералізатори. Встановлено, що ці матеріали не містять домішок, які негативно впливають на фазовий склад і властивості динасових вогнетривів, є легкодоступною і дешевою сировиною, придатні для використання при виробництві динасу.

5. Встановлено, що розмельність сумішей із кварциту, кальцій- і залізовмісних відходів практично не відрізняється від розмельності одного кварциту. Це дозволяє спростити технологію виготовлення динасу в результаті введення мінералізаторів безпосередньо у трубний млин, підвищити ступінь гомогенізації тонкомеленої складової шихти і всієї кварцитної маси без збільшення тривалості здрібнювання кварциту та змішування маси.

6. Методом симплекс-гратчастого планування експерименту розраховано кубічні моделі апроксимації властивостей зразків на сухих мінералізаторах і побудовано контурні криві склад-властивість /симплекс-діаграми/, збіг яких свідчать, що найкращі властивості мають зразки, у склад яких за кальціймісний мінералізатор входить відсів вапняку. При цьому оптимальне кількість кальцій- і залізовмісних добавок становить 2,5% мас. /CaO/ і 0,7 % мас. /Fe₂O₃/.

7. Вивчено вплив нових комбінацій мінералізуючих добавок, що мають різну валентність заліза, з відсівом вапняку на процес фазоутворення і властивості динасових виробів. Установлено, що при використанні пірєтних недогарків у порівнянні з іншими видами ва-

лізовмісних мінералізаторів знижується зміст залишкового кварцу і підвищується ступінь триміттизації динасу /на $\sim 10\%$ /, отож поліпшуються його властивості /зменшується густина і підвищується гранична міцності при стисканні/. Декілька більша триміттизуюча здатність вказаної добавки пояснюється властивостями структури піриту та розплаву, що утворюється піритом із кремнеземом: наближенням зв'язків у піриті до металевих; її шаруватість, близькою до шаруватості тримітиту; інтенсивним насиченням розплаву оксидом заліза при підвищенні температури, що приводить до зниження в'язкості та підвищення кристалізаційної, міграційної й змочувальної здатності.

8. Результати рентгенографічного, петрографічного та інших досліджень дозволили встановити послідовність фазоутворення у динасі на сухих мінералізаторах. Процеси перетворення кварцу у високотемпературні модифікації кремнезему відбуваються більш інтенсивно при використанні відсіву і піритних недогарків замість ВЗС. Це обумовлено зниженням температури утворення первинного розплаву в результаті підвищення кількості компонентів у мінералізаторах, що рекомендуються, більшою реакційною здатністю CaO при дегарбонізації, ніж при дегідратації, переходом тривалентного заліза у двовалентний в результаті утворення при дегарбонізації бурбурних сумішей CO/CO_2 .

9. Встановлено температурну залежність і кінетику переродження кремнезему у високотемпературні модифікації в інтервалі температур $1200\text{--}1420^\circ\text{C}$ і протягом видержки при кінцевій температурі випалу динасу на сухих мінералізаторах і розраховано рівняння, що описують вказані процеси. Показаний взаємозв'язок біенко-керамічних властивостей дослідних зразків з процесами фазоутворення в них.

10. За допомогою порівняльного аналізу фазового складу і властивостей дослідних зразків установлено оптимальні технологічні параметри виготовлення динасу з новими видами мінералізаторних добавок, що забезпечують високий ступінь переродження кварцу і високі показ-

ники фізико-керамічних властивостей. Так, розмір зерен кварциту не повинен перевищувати 2 мм, тиск пресування - не нижче 50 Н/мм², температура випалу - 1420°C при тривалості видержки 44 години, атмосфера випалу - відновна /коєфіцієнт витрат повітря $\alpha = 0,8/$.

II. В умовах Красногорівського вогнетривного заводу проведено промислові випробування по виготовленню партій динасових виробів на сухих мінералізаторах. Вироби характеризувалися комплексом високих експлуатаційних властивостей, у тому числі знизженими додатковим ростом /0,2 проти 0,4% у промислових виробках/ і змістом залишкового кварцу /до 6 замість 15% у даний час/. Розроблена технологія дозволяє спростити виготовлення динасу в результаті виключення переділів випалу вапняку і виготовлення ВЗС, а також забезпечує екологічну чистіть виробництва завдяки ліквідації викидів в атмосферу пилоподібного CaO при випалі вапняку в шахтних печах.

12. Розроблену технологію виробництва кремнеземистих виробів із рекомендаціями по проектуванню лінії подачі сухих мінералізаторів у трубний млин для помелу кварциту прийнято до впровадження у динасовому цеху Красногорівського вогнетривного заводу.

Основні положення дисертації опубліковано у таких роботах:

1. Романенко С.Н., Дрозд В.И., Хончик И.В. Влияние технологических параметров на характеристики динаса для кладки коксовых печей // Огнеупоры. - 1990. - № 4. - С.14-15.

2. Дрозд В.И., Рудь Р.Ф., Хончик И.В. Влияние вида железосодержащих добавок на фазовый состав динаса и выход готовой продукции // Огнеупоры. - 1990. - № 6. - С.31-33.

3. Кремнеземистые изделия с использованием новых видов кальцийсодержащих минерализаторов / И.И.Рыщенко, В.Л.Булах, В.И.Дрозд, И.В.Хончик // Тезисы докл. Всесоюз. конф. "Физико-химические проблемы металлургии и новые технологии". - Белгород, 1991. - С.153.

4. Кремнеземистые изделия с использованием сухих минерализаторов / М.И. Рыщенко, В.И. Дрозд, В.Л. Булах, И.В. Хончик // Тезисы докл. II съезда Керамического общества СССР. - Москва, 1991. - С. 126.

5. Булах В.Л., Хончик И.В. Технология изготовления динасовых изделий для кладки коксовых печей с использованием сухих минерализаторов // Тезисы докл. науч.-техн. семинара "Огнеупоры-91: Технология и применение". - Челябинск, 1991. - С. 33-34.

6. Новые виды кальцийсодержащих минерализаторов для производства динасовых изделий / И.В. Хончик, В.И. Дрозд, Б.Г. Алапин, Э.Л. Карякина, М.И. Рыщенко // Огнеупоры. - 1991. - № 7. - С. 7-10.

7. Булах В.Л., Хончик И.В., Романенко С.Н. Разработка технологии динаса с использованием сухих минерализаторов // Огнеупоры. - 1991. - № 8. - С. 19-21.

8. Оптимизация физико-керамических свойств кремнеземистых изделий методом симплекс-решетчатого планирования / И.В. Хончик, Н.М. Квасман, В.Л. Булах, В.И. Дрозд, М.И. Рыщенко // Огнеупоры. - 1991. - № 10. - С. 17-19.

9. Использование отходов различных отраслей промышленности в качестве минерализующих добавок при производстве динаса / В.Л. Булах, И.В. Хончик, В.И. Дрозд, А.Ф. Тонкушин, Т.П. Пушко // Тезисы докл. науч.-техн. конф. "Экономия ресурсов при производстве и применении огнеупоров и использование отходов". - Харьков. - 1992. - С. 54.

10. А.С. № 1742267 / СССР/. Способ производства динаса / В.Л. Булах, И.В. Хончик, А.Ф. Тонкушин и др. // ИЗР. - 1992. - № 9. - С. 21.

В.Л. Булах

Формат 60 X 84 1/16. Заказ № 7 Тираж 100 экз.

Ротапринт УкрНИИметс, 310002, Харьков, ул. Дарвина, 20.

AB 29.769

AB 29.769