К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА БАЗЕ ДОЛОМИТА

Ввиду актуальности вопроса получения доломитовых изделий и расширения сырьевой базы для производства основных огнеупоров, Институт проводит комплекс работ по данному вопросу в целях наиболее полного разрешения проблемы в целом.

Помещенные статьи освещают проделанную Институтом работу в разных направлениях.

Проф. А. В. ТЕРЕЩЕНКО и инж. О. М. МАРГУЛИС

А. ОГНЕУПОР ИЗ ДОЛОМИТА

Доломит по своему составу является двойной углекислой солью Ca и Mg. Его теоретический состав соответствует формуле $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Обожженный до спекания доломит очень огнеупорен и устойчив в отношении основных шлаков, в частности таких, как мартеновские. На основании диаграммы состояния системы $CaO + MgO$, построенной Ранкиным и Мервиным, эвтектическая смесь, состоящая из 58,2% CaO и 41,8% MgO, плавится при 2300° С. Таким образом, обожженный доломит имеет очень высокую температуру плавления, хотя и уступает магнезиту (равна 2800° С) в этом отношении. В отличие от магнезитовых месторождений, месторождения доломитов весьма распространены в СССР. Их месторождения находятся в Ленинградской области, Карелии, центральных районах Союза, Средневолжском крае, на Урале, Сухумском районе (Закавказье), УССР (Донбасс) и в ряде других местностей. Доломитовые месторождения Донбасса являются одними из наиболее мощных в Союзе. Залегания доломитов сосредоточены в двух котловинах: Артемовско-Славянской и Кальмиус-Торецкой. Последняя, однако, детально не исследована. Доломиты Артемовско-Славянской котловины залегают в гипсо-доломитовой толще пластами небольшой мощности, максимум до 5 *м*. В толще около 500—800 *м* имеется около 15 пластов доломитов и доломитовых известняков толщиной от 0,5 до 5 *м*, отделенных друг от друга сланцевыми глинами. Выход пластов доломита на поверхность наблюдается во многих местах гипсо-доломитовой толщи, обнаженной по окраинам котловины и тянущейся от ст. Краматорской до Северного Донца через Часов-Яр, Никитовку, с. Ныркова, ст. Яма. Известково-доломитовая толща Артемовско-Славянской котловины является источником доломитового сырья для южной металлургии. Среди разрабатываемых месторождений наибольшее значение имеют следующие: Никитовское при ст. Никитовка и Ямское при ст. Яма.

Никитовские разработки доломита расположены в юго-вос-

точном конце Артемовской котловины на пространстве между селениями Кадемой, Михайловкой 1-й и 2-й и Никитовкой. Запасы доломита в Никитовском районе при надземной добыче определяются в 6 млн. тонн. При переходе на подземную добычу запасы намечаются в 65 млн. тонн. В Артемовском районе запасы по надземной добыче определены в 4,5 млн. тонн.

В Ямском районе запасы доломита при надземной добыче определяются в 4,8 млн. тонн.

По имеющимся данным[1] запасы доломита в районе ст. Яма при переходе на подземную добычу достигают 25 млн. тонн. Генезис доломита является спорным, однако, следует считать достоверным его происхождение тем или иным путем из водных бассейнов.

Распространенность доломитового сырья, его дешевизна и высокие качества поставили на очередь разработку такого технологического процесса, который позволил бы использовать это сырье для производства основных высокоогнеупорных изделий, заменителей магнезитовых.

В СССР обожженный доломит применяется, главным образом, лишь для заправки подин мартеновских печей. Доломитовый кирпич у нас не производится. Заграницей производство доломитового кирпича охраняется патентами. Между тем, по литературным данным[2] доломитовый кирпич является не только хорошим заменителем магнезитового кирпича в мартеновских печах и томассовских конверторах, но с успехом применяется для футеровки электрочугунно-плавильных печей. Вследствие стойкости против воздействия мышьяка, основная доломитовая футеровка приобретает все большее значение в металлургии цветных металлов: меди, никеля и свинца.

Являясь двойной углекислой солью кальция и магния, доломит теряет при обжиге сначала углекислоту, связанную с MgO, в пределах температур 600 — 750° С, причем в период окончательного выделения CO_2 из $MgCO_3$ начинается диссоциация $CaCO_3$, заканчивающаяся при 1100° С. При дальнейшем повышении температуры происходит спекание доломита. В зависимости от степени загрязненности доломита посторонними окислами спекание его происходит в интервале 1400 — 1700° С (для чистых доломитов и выше). Потеря доломитом CO_2 и связанное с этой потерей и спеканием уменьшение его объема вдвое обусловливает необходимость применения двойного обжига при изготовлении из него изделий.

Одним из крупных недостатков обожженного до спекания доломита, как сырья для изготовления огнеупорных изделий, является его склонность к рассыпанию, вследствие гашения на воздухе присутствующей в нем свободной извести.

Рассматривая равновесные системы $CaO — MgO — SiO_2$, а так-

---

[1] Галака. „Доломіти та гіпси Донбасу". „Недра Украины", стр. 69.

[2] Progress in dolomite linings for furnaces. „British Clayworker" № 2. 1934.

же CaO — MgO с различными флюсующими типа R_2O_3, можно установить, что наиболее выгодно с точки зрения свойств получаемого продукта связывать CaO с SiO_2 в трикальциевый силикат. Силикат этот стабилен до 1900°С, в то время как более тугоплавкий ортосиликат окиси кальция (температура плавления 2130° С) претерпевает ряд аллотропических превращений, из которых одно превращение, а именно, β-формы в γ-форму, совершающееся при температуре 675°С, сопровождается увеличением объема на 10%, что вызывает рассыпание в порошок.

Поставив перед собой задачу использовать доломит для изготовления изделий с возможно высокой огнеупорностью, мы добавляли SiO_2 к сырому доломиту в количестве, недостаточном для связывания всего наличного CaO в $3CaO \cdot SiO_2$.

Для обеспечения образования кристаллического сростка $3CaO \cdot SiO_2$ и перекристаллизации MgO в периклаз вводились флюсы типа R_2O_3, однако, в количестве, не оказывающем значительного влияния на огнеупорность доломита.

Для опытов был применен доломит Никитовского месторождения разработки Большой и Малой Гольм, пласт „а".

Химический состав никитовского доломита (в процентах):

SiO_2	2,42
Al_2O_3	0,53
Fe_2O_3	0,37
CaO	30,15
MgO	21,11
Потери при прокаливании	45,42
	100,00%

Из приводимого химического анализа видно, что доломит сравнительно мало загрязнен посторонними примесями. Температура спекания его лежит выше 1650°С.

В качестве флюсов применялись:

1) Чистый положский каолин с содержанием Al_2O_3 — 36,8% и SiO_2 — 47,69%.

2) Железная руда с содержанием Fe_2O_3 — 91,20%.

3) Сварочный шлак химического состава (в процентах):

SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	S
28,35	1,07	0,35	1,45	14,70	53,8	1,0	3,25

4) Мартеновский шлак химического состава (в процентах):

SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	FeO	Cr_2O_3	S
24,56	35,13	11,55	5,80	2,07	11,76	6,0	2,95	0,42

Доломит и флюсы грубо дробились на дробилке „Блека", затем на вальцах. Окончательное дробление производилось в шаровой мельнице. Для обеспечения гомогенного смешения компонентов и создания возможно более благоприятных условий для реакции между составляющими шихты доломит измалывался до прохождения через сито № 40, а флюсы — № 100. Доломит

с флюсами смешивался всухую. Полученная смесь затворялась водой и из нее формовались валюшки. Валюшки выдерживали хорошо медленную и быструю сушку.

Для определения оптимальной температуры спекания обжиг валюшек проводился в интервале температур 1400—1700°С. Обожженный до спекания продукт носит название доломитового клинкера. Наилучший клинкер был получен из шихты, состоящей из 92,5% сырого доломита и 7,5% мартеновского шлака и обожженной при температуре 1650°С в окислительной атмосфере.

Испытания изготовленного клинкера показали, что клинкер:

1) Устойчив при кипячении в кусках в воде.

2) Устойчив против действия пара под давлением (испытание в автоклаве).

3) Устойчив против действия пара при высокой температуре (испытание в печи).

4) Обладает огнеупорностью выше SK 40 (1920°С).

5) Начало деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* — 1500°С.

6) Конец деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* — 1750°С.

7) Пористость — 3,4% (плотен, хорошо спечен).

8) Объемный вес — 2,97.

9) Механическая прочность на холоду — 2200 *кг/см²*.

10) В течение $1^1/_2$-годичного лежания в кусках на воздухе показал полную устойчивость.

Клинкер указанного состава, обладающий приведенными выше свойствами, был применен для изготовления кирпича с применением разных связок.

Для получения доломитового кирпича клинкер дробился и рассевался на фракции. Гранулометрический состав шихты для изготовления кирпича был принят следующий:

зерна в *мм*	проценты
4—2	35
2—1	15
1—0,5	15
0,5—0,2	15
0,2—0,12	10
ниже 0,12	10

Этот состав, как было установлено, обеспечивал получение наиболее плотного кирпича. Кроме того, наличие мелких фракций обусловливало достаточную пластичность и хорошее прессование. Прессование кирпича производилось при давлении 400 *кг/см²*. Для затворения была применена вода. После формовки кирпич подвергался сушке. При этом было установлено, что в процессе сушки кирпич покрывался сеткой крупных трещин, несмотря на то, что клинкер, примененный для изготовления кирпича, был водоустойчив. Причиной этого явления следует считать: наличие свободной CaO, ранее заключенной в теле клинкера в виде зерен, обнажившейся в процессе его

дробления и способной вступать в реакцию с водой с увеличением объема.

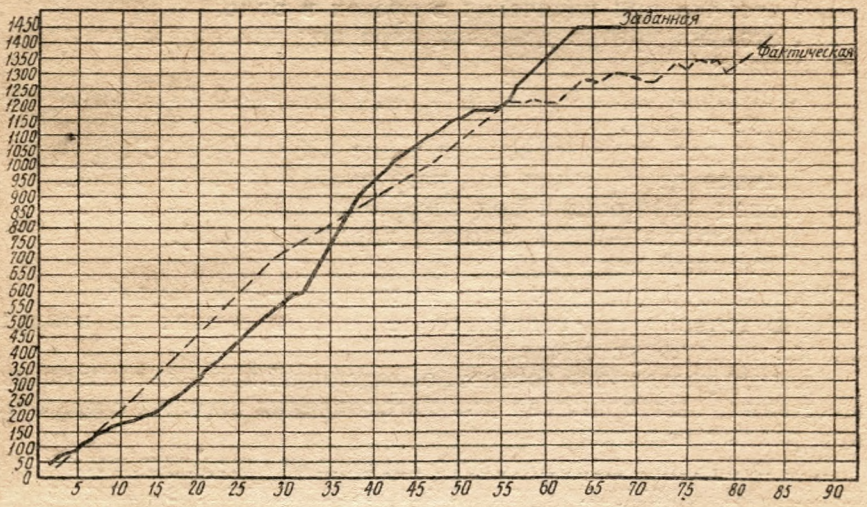
Для устранения образования трещин при сушке было намечено три пути:

1) связывать присутствующую активную окись кальция химическим путем,

2) гасить активную известь до формовки кирпича и

3) применять безводные жидкости.

Химический путь длителен и дорог. Применяя гашение активной извести, можно изготовить кирпич без трещин в сушке



Фиг. 1. Кривая обжига доломитового кирпича

и обжиге. Однако усадка кирпича так велика (12 — 18%), что он сильно деформируется. А потому пришлось остановиться на безводных связках. Было испытано свыше 24 безводных связок. Из них наилучшими оказались жирные кислоты растительных масел, которые применялись в количестве 5%.

Изготовленный с применением растительных масел в качестве связки кирпич подвергался после сушки (сушка либо естественная в течение 2 суток, либо искусственная в течение 3 часов) обжигу при температуре 1460° С (SK 16). Кривая обжига приведена на фиг. 1.

Изготовленный кирпич был подвергнут испытаниям в лабораториях Института. Испытания показали, что кирпич обладает следующими свойствами:

1) Огнеупорность — выше SK 40 (1920°С).

2) Начало деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* — в пределах 1500 — 1550°С.

3) Конец деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* — в пределах 1640° — 1750°С.

4) Механическая прочность на холоде — 200 — 250 *кг/см²*.

5) Устойчив против действия основных шлаков при температурах 1550°С.

6) Пористость объемная — 15 — 23%.

7) Объемный вес — 2,52 — 2,8.

8) Удельный вес — 3,3.

9) Дополнительная усадка при температуре 1550°С — 0,0%.

10) Минералогический состав (в процентах):

периклаза (MgO)	40
трикальциевого силиката ($3CaO \cdot SiO_2$)	25
окиси кальция (CaO)	20
ферритов кальция ($2FeO \cdot CaO$)	8
стекловидной массы	7

11) Химический состав (в процентах):

SiO_2	8,50
Al_2O_3	3,70
Fe_2O_3	2,07
CaO	50,50
MgO	32,15
Cr_2O_3	0,35
MnO	1,76
потери при прокаливании	1,46
	100,49%

12) Термическая устойчивость — первая потеря в весе после 8-й теплосмены.

После получения кирпича из клинкера, изготовляемого из доломита с добавкой к нему мартеновского шлака из общего расчета R_2O_3 в готовом продукте 7—8% на безводной связке (жирные кислоты растительных масел в количестве 5%), была изготовлена партия кирпича на Опытном заводе Института с целью проверки полученных результатов, уточнения технологической схемы производства и испытания кирпича в производственных условиях.

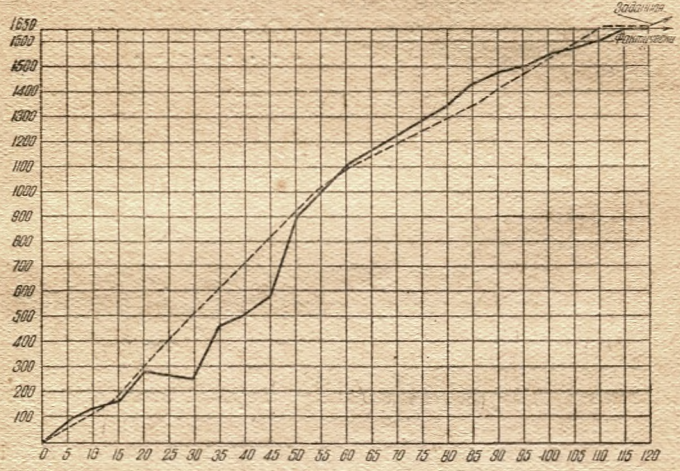
В настоящее время эта партия кирпича доставлена на завод № 183, где одна часть кирпича испытывается в газо-воздушном канале, а другая часть кирпича испытывается в задней стенке той же мартеновской печи и выдержала уже свыше 300 плавок.

Опуская описание изготовления доломитового кирпича в условиях Опытного завода, укажем лишь, что по данным ОТК Опытного завода выход кирпича 1-го сорта составлял 65%, и что все свойства кирпича, изготовленного на Опытном заводе, оказались идентичными со свойствами кирпичей, изготовленных в лабораториях Института, за исключением пористости, которая у кирпича, изготовленного на заводе, была меньше на 5—7%.

После разрешения задачи изготовления доломитового огнеупора без специального введения SiO_2 для связывания всего наличного в доломите CaO в трикальциевый силикат, было приступлено в лабораториях Института к установлению оптималь-

ных шихт для изготовления клинкера и кирпича из него при условии связывания всего наличного в доломите CaO в трикальциевый силикат с целью замены органических безводных связок водными связками.

Исходя из изложенного выше, были составлены шихты из доломита с введением SiO_2 из расчета связывания всего наличного CaO в трикальциевый силикат с применением в качестве флюсов Fe_2O_3, Al_2O_3, хромита, а также мартеновских шлаков для изготовления клинкера, пригодного для изготовления кирпича на водной связке.



Фиг. 2. Кривая обжига доломитового брикета на клинкер

В результате проведенной работы удалось получить доломитовый клинкер, в котором отсутствует свободная известь, MgO находится в форме периклаза, а CaO связан в трикальциевый силикат и, кроме того, в незначительном количестве присутствуют ферраты кальция и стекло, а также имеется около 2% ди-кальциевого силиката. Последний, однако, присутствуя в столь незначительном количестве, не переходит при остывании в γ-форму и вредного влияния на качество клинкера не оказывает.

Наилучшие показатели в отношении температуры деформации под нагрузкой и механической прочности дал кирпич на водной связке из клинкера, изготовленного из следующей шихты:

доломита никитовского 87,1%,
шлака мартеновского 7,0%,
песка часов-ярского . . . . . 5,9%.

Подготовка материалов для шихты производилась точно так, как это было выше описано. Отформованные валюшки после сушки обжигались при температуре 1650° С по установленному режиму (фиг. 2).

Из дробленного клинкера той же гранулометрии были отформованы на водной связке нормальные кирпичи, высушены и обожжены по установленному режиму.

Испытания показали, что кирпич обладал следующими свойствами:

1) Огнеупорность — выше SK 40 (1920° С).
2) Начало деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* — 1490° С.
3) Конец деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* — 1550° С.
4) Механическая прочность — 150 *кг/см²*.
5) Удельный вес — 3,341.

Более низкие показатели деформации под нагрузкой этого кирпича, сравнительно с ранее приведенными, могут быть приписаны присутствию R_2O_3, содержание которых при повышении содержания SiO_2 в клинкере должно быть снижено.

Для установления оптимальных количеств вводимых в шихту R_2O_3, а также и SiO_2, нами проводятся дополнительные опыты.

Материал о влиянии отдельных окислов на характеристики клинкера, как представляющий самостоятельный интерес, будет освещен в специальной статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Robson and Withrow.* The dead—burning of dolomite. „Journal of the American Ceramic Society" стр. 51 — 73, 141 — 150, 207 — 221, 300 — 311 и 397 — 410. 1924.
2. *Hartmann.* Über die Herstellung und Verwendung von Dolomitsteinen. „Ber. d. Deut. ker. Ges." № 2. 1930.
3. Dolomite clinker as a stable basic Refractory. „Rock Products". July, 1929.
4. *Holmes.* The dead—burned dolomite as a stable basic fire brick. „Rock Products" № 15, стр. 59 — 67. 1929.
5. *H. zur Strassen.* Neuere Forschungen über Mehrstoffsysteme mit Eisenoxyden. „Veröffentlichungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin — Dahlem", стр. 75 — 114. 1937.
6. *H. E. Schwiete und H. zur Strassen.* Über die Eigenschaften magnesiareicher Zemente. „Veröffentlichung aus dem Kaiser Wilhelm Institut für Silikatforschung in Berlin—Dahlem", стр. 138—149. 1937.
7. *Anrew, Bole and outhers.* The making of dolomite brick and a study of their properties. „Journal of the Amer. Cer. Soc." № 2 - 3. 1925.
8. Der Einfluss des Eisenoxyds auf sinterung und einige praktisch wichtige Eigenschaften bei stahlwerksdolomiten. „Feuerfest" № 9, стр. 129 — 136. 1931.
9. *Hansen.* Further studies an Portland-Cement Compaunds by the X-ray Diffraction Method. „Journal ot the Amer. Cer. Soc." № 2. 1928.
10. Les dolomies et la magnesie. „Revue de Materiaux et de Construction" № 22, стр. 68 — 69. 1928.

Инж. А. А. ГРЕБЕНЮК

Б. ВЫСОКООГНЕУПОРНЫЙ УСТОЙЧИВЫЙ ДОЛОМИТОВЫЙ КЛИНКЕР И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НЕГО

Широкое распространение доломита в природе и высокая огнеупорность издавна привлекают внимание металлургов и огнеупорщиков для применения его в качестве футеровки основных сталеплавильных агрегатов.