

В. А. Бугаенко, д. х. н. З. Р. Кадырова (✉), А. А. Эминов

Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент,  
Республика Узбекистан

УДК 666.368.2(575.1)

## МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Приведены результаты химического, химико-минерального, рентгенофазового и петрографического анализов и определены значения магнезиально-силикатного и магнезиально-железистого модулей сырьевых и обожженных образцов серпентинитовых пород для разработки состава магнезиальных, в частности форстеритовых, огнеупорных материалов.

**Ключевые слова:** магнезиальные огнеупоры, форстерит, серпентинит, магнезиально-силикатный модуль, магнезиально-железистый модуль.

**В** настоящее время промышленность Республики Узбекистан испытывает высокую потребность в огнеупорных материалах огнеупорностью выше 1600 °С. Одними из таких материалов являются магнезиальные, которые широко применяются в керамических газовых и подогревательных печах, в печах для плавки черных и цветных металлов, для футеровки цементных вращающихся печей и т. д. Известно [1, 2], что магнезиальные, в частности форстеритовые, огнеупоры служат в несколько раз дольше, чем другие огнеупорные материалы. Следовательно, они среди многих других видов огнеупорных изделий и материалов занимают особое место в связи с их высокими техническими показателями. С кристаллохимической точки зрения по структуре они относятся к магнезиально-силикатной группе, по огнеупорности — к высокоогнеупорным материалам.

На основе проведенных исследований [3, 4] установлено, что для получения форстеритовых материалов одним из источников минеральных сырьевых ресурсов являются природные силикаты магния, которые используют для изготовления огнеупоров начиная с 20-х годов прошлого века. Серпентиниты в том числе использовали в качестве подделочного и облицовочного материала, в частности для каменного литья, и как сырье для производства огнеупоров. Серпентинитовые минералы являются водными силикатами магния, образованными гидротермально-метасоматическим замещением гипербазитов. Общих требований к качеству серпентинитовых

сырьевых ресурсов нет. При этом для каждого случая разрабатываются свои технические условия и кондиции. Однако для оценки сырья важное значение имеют магнезиально-силикатный ( $MgO/SiO_2$ ) и магнезиально-железистый модули ( $MgO/Fe_2O_3$ ). Чем выше значения этих модулей, тем выше качество магнезиального сырья, так как при этом породы будут высокоогнеупорными и потребуют меньшего количества периклаза для связывания кремнезема в огнеупорный форстерит. Для чистого форстеритового огнеупора значение  $MgO/SiO_2$  составляет 1,34, для серпентинита 1,0 [5]. Кроме того, исходное сырье должно удовлетворять следующим требованиям по содержанию оксидов:  $Al_2O_3$  не более 2,3 %, ( $Fe_2O_3 + FeO$ ) не более 6 % для изделий 1-го сорта и 12–15 % для изделий 2-го сорта, CaO не более 2 %, MgO не менее 37 %.

В настоящей статье приведены результаты исследований серпентинитов Кутчинского месторождения Джизакской обл. для возможности получения из них магнезиальных, в частности форстеритовых, материалов. Месторождение расположено на северных склонах Зирабулакских гор, на восточном окончании Северного гранитоидного интрузива, рядом с кишлаком Кутчи. Наиболее крупное обнажение серпентинитов наблюдается на восточном окончании рудного тела в виде холма, имеющего форму равностороннего треугольника со сторонами порядка 200 м и высотой 30–35 м. Далее в западном направлении серпентиниты наблюдаются в виде небольших выходов. Кутчинское месторождение серпентинитов включает породу зеленого или зеленовато-серого цвета, состоит преимущественно из минералов серпентина —  $H_4Mg_3Si_2O_9$ , антигорита и хризотила [6, 7]; в небольшом количестве обнаружены магнезит, кальцит, доломит, хлорит и др. Исследуемые серпентиниты Кутчинского месторождения образовались преимущественно в результате



З. Р. Кадырова

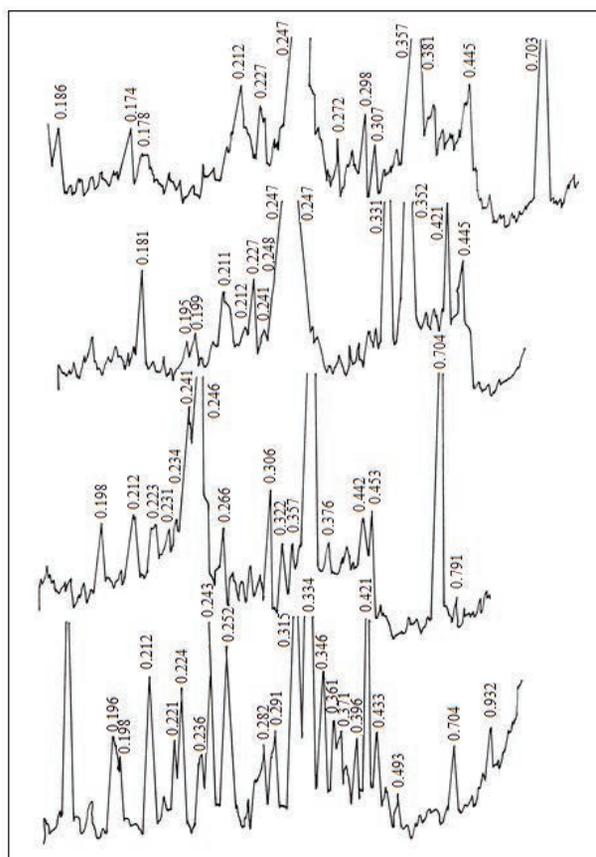
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

гидратации оливина, пироксенов и других магнезиальных минералов; месторождение приурочено к выходам ультраосновных и основных пород. По данным рентгеноспектрального анализа отмечено присутствие 16 химических элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, %: Si >1, Al 0,04–0,58, Ca 0,02–0,14, Fe >1, Mg >1, Be >0,001, Sn 0,001, Mn 0,01–0,03, V >1, Ti 0,002–0,004, Cr 0,10–0,20, Cu >0,01, Pb 0,001, Ni 0,007, Zn 0,006–0,007, Ga 0,001–0,005. Из них к основным породообразующим элементам относятся кремний, кальций, алюминий, железо; остальные элементы не превышают кларкового содержания.

Известно [8], что технологическое поведение огнеупорных материалов существенно определяется химико-минеральным составом и свойствами сырьевых компонентов. В табл. 1 приведены результаты химического анализа серпентинитов Кутчинского месторождения и для сравнения серпентинитов других месторождений СНГ, на основе которых в настоящее время производят магнезиальные материалы. Как видно из табл. 1, содержание основных оксидов в кутчинских серпентинитах и серпентинитах других месторождений СНГ аналогично; наблюдаются также близкие значения магнезиально-силикатного и магнезиально-железистого модулей. В целом, судя по результатам химического анализа проб образцов серпентинитов Кутчинского месторождения, а также значениям их магнезиально-силикатного и магнезиально-железистого модулей можно предполагать возможности разработки составов магнезиальных, в частности форстеритовых, материалов.

Результаты рентгенографических исследований (см. рисунок) проб образцов серпентинитов Кутчинского месторождения показали, что в породах присутствуют следующие минералы: апогарцбургитовые серпентиниты (0,373, 0,251, 0,244 нм), серпентинизированный гарцбургит — оливин (0,277, 0,246, 0,175 нм), серпентин до 65 % (0,366, 0,153, 0,738 нм), актинолит (0,271, 0,143, 0,842 нм), мелкозернистый магнетит (0,252, 0,148, 0,295 нм). Кажущаяся плотность серпентинитов 2600–2760 кг/м<sup>3</sup>. Температура плавления серпентинитов колеблется от 1550 до 1560 °С, что, вероятно, связано с неоднородностью природной породы.

Термообработку и обжиг образцов серпентинитовых пород Кутчинского месторождения про-



Рентгенограммы серпентинитов из различных участков Кутчинского месторождения

водили в лабораторных печах с силитовыми нагревателями в интервале 900–1350 °С через каждые 100 °С. При этом в образцах в процессе обжига жидкая фаза появляется при 1200–1350 °С. Следовательно, процессы, происходящие при более низких температурах, в основном будут обуславливаться твердофазными реакциями. В результате высокотемпературного взаимодействия минералов серпентинитовых пород при твердофазном спекании происходят значительные изменения в составе. При этом появляются новообразования в виде минералов клиноэнстатита, форстерита, которые влияют на физико-механические характеристики готового огнеупорного материала. При обжиге темно-зеленая окраска серпентинита начинает изменяться уже при 900 °С, приобретая коричневатую-красную окраску сначала на поверхности образца, а затем при 1200 °С полностью переходит в коричневатый цвет.

Таблица 1. Результаты химического анализа проб кутчинских серпентинитов и серпентинитов месторождений СНГ

Проба серпентинита месторождения	Содержание, мас. %									Δm <sub>прк</sub> , %	MgO/SiO <sub>2</sub>	MgO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>			
Кутчинского	41,13	34,90	6,50	2,59	1,91	0,13	0,06	0,20	0,55	12,43	0,85	5,57
Шоржинского, Армения	38,20	36,40	6,72	1,96	3,40	0,09	0,08	0,25	0,65	12,58	0,95	5,42
Белореченского, Россия	37,60–42,80	37,44–42,25	1,68–8,39	2,23	0,15–0,29	0,01	0,11	0,14	0,54	12,67–14,70	0,99	5,04–22,3
Баженовского, Россия	40,44	40,58	2,80	1,40	Следы	0,14	0,22	0,13	0,37	13,53	1,00	14,50

**Таблица 2. Результаты химического анализа обожженных образцов проб кутчинских серпентинитов**

Температура обжига, °С	Содержание основного оксида, мас. %										Δ <sub>тпрк</sub> , %
	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
1000	45,90	38,93	8,21	0,50	2,11	1,90	0,13	0,06	0,16	0,74	0,80
1100	45,11	39,17	7,91	0,80	2,14	2,00	0,13	0,04	0,16	0,70	0,60
1200	44,56	39,98	6,90	1,31	2,02	2,31	0,13	0,04	0,22	0,65	0,20
1300	43,85	40,38	6,12	1,62	2,01	2,61	0,15	0,09	0,24	0,51	0,06
1400	43,20	41,25	5,92	1,80	1,92	2,72	0,15	0,09	0,25	0,48	0,01

При изготовлении магниезиальных огнеупоров вследствие высоких потерь массы при прокаливании проводили предварительный обжиг магниезиального сырья. Следует отметить, что изделия из необожженного серпентинита обладают более высокой пористостью, чем из предварительно обожженного, и имеют низкую температуру деформации под нагрузкой. При этом из необожженного серпентинита можно разработать состав магниезиальных материалов пористостью 15–16 %, кажущейся плотностью 2,71–2,75 кг/м<sup>3</sup> с пределом прочности при сжатии 100–135 МПа. После обжига в результате чрезвычайно большой усадки (например, 11,7–12,7 %) образцы имеют трещины. В связи с этим проводили предварительный обжиг сырьевых серпентинитов при 1100–1200 °С с выдержкой 1 ч для достижения максимального уплотнения огнеупорного материала.

Для идентификации фазового состава обожженных образцов кутчинского серпентинита в интервале 1000–1300 °С использовали химический и рентгенофазовый анализы. Результаты химического анализа обожженных в интервале 1000–1400 °С образцов серпентинитовых пород приведены в табл. 2.

Результаты рентгенографического анализа образцов, обожженных в интервале 1000–1400 °С, показывают высокотемпературные фазовые изменения, происходящие в материале при повышении температуры обжига. В интервале 1150–1300 °С образуется клиноэнстатит (0,287, 0,297, 0,161 нм), количество которого достигает максимума при 1350–1450 °С. При дальнейшем повышении темпе-

ратуры до 1350–1500 °С начинается образование форстерита (0,247, 0,242, 0,385, 0,274 нм), количество которого достигает максимума в обожженном при 1400 °С и выше серпентините. Клиноэнстатит также претерпевает фазовые превращения и постепенно переходит в форстерит. В целом фазовый состав хорошо обожженного спеченного серпентинита Кутчинского месторождения в основном включает кристаллические фазы форстерита, клиноэнстатита, а также незначительное количество пиррофиллита (0,310, 0,494, 0,242 нм) и фаялита (0,250, 0,282, 0,360 нм).

Петрографическое исследование проб на основе кутчинских серпентинитовых пород в виде сырьевых и спеченных образцов выполняли с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 в проходящем свете. Под микроскопом наблюдали петельчатую структуру серпентинизированных гарцбургитов, а также минералы хлорита, талька, карбоната в качестве второстепенных. Результаты петрографического анализа показали, что кутчинский серпентинит сложен обломками размерами от 0,1 до 2,0 см светло-зеленовато-серого цвета, имеющими преимущественно мелкочешуйчатую морфологию и гребенчатую морфологию голубовато-серого цвета.

Таким образом, установлено, что кутчинские серпентиниты по химико-минеральному составу, значениям магниезиально-силикатного и магниезиально-железистого модулей и физико-химическим характеристикам пригодны для разработки состава магниезиальных, в частности форстеритовых, материалов.

**Библиографический список**

1. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
2. **Бабин, П. Н.** Огнеупорные изделия из магниезиального сырья / П. Н. Бабин А. Г. Щеглов. — Алма-Ата : Наука, 1971. — С. 151–175.
3. **Дягтярева, Э. В.** Магниезиально-силикатные и шпинельные огнеупоры / Э. В. Дягтярева, И. С. Кайнарский. — М. : Металлургия, 1977. — С. 39–45.
4. **Кочеткова, Т. В.** Магниезиальные огнеупоры из концентратов тальк-карбонатных руд массива Падостундра : сб. трудов конференции «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности» / Т. В. Кочеткова, Н. Н. Гришин, А. И. Ракаев, В. Т. Мамонтов. — СПб., 2000. — 371 с.
5. **Гришин, Н. Н.** Экспериментально-теоретическое изучение теплопроводности и ее влияние на термостойкость форстеритовых огнеупоров / Н. Н. Гришин,

- О. А. Белогурова, А. Г. Иванова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 12. — С. 4–15.
6. **Кищинская, О. В.** Опытные-методические работы по изучению возможности применения талькового и магниезиально-силикатного сырья для переработки концентратов с целью использования в качестве огнеупоров : отчет Магнитовой ОМП за 1996–1998 гг. / О. В. Кищинская. — Ташкент : ГГФ, 1998. — С. 130–150.
7. **Кадырова, З. Р.** Исследование сырьевых ресурсов и отхода промышленности Узбекистана для производства огнеупорных материалов / З. Р. Кадырова, В. А. Бугаенко, А. А. Эминов, Б. Т. Сабиров // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4. — С. 64–67.
8. **Гончаров, Ю. И.** Сырьевые материалы силикатной промышленности / Ю. И. Гончаров. — М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. — 123 с. ■

Получено 05.03.18

© В. А. Бугаенко, З. Р. Кадырова, А. А. Эминов, 2018 г.