

К. т. н. **В. А. Кукарцев**¹ (✉), к. т. н. **А. К. Абкарян**¹, к. т. н. **В. И. Темных**¹,
к. т. н. **В. В. Кукарцев**^{1,2}, к. т. н. **В. С. Тынченко**^{1,2}, к. э. н. **А. В. Кукарцев**²

¹ ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

УДК 544.223:666.363.3.046.4].017:548.734

ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПЕРВОУРАЛЬСКОГО КВАРЦИТА ПРИ НАГРЕВЕ ОТ 25 ДО 600 °С

Кварцит является горной магматической осадочной породой, образовавшейся сплавлением кварцевого песка с другими минералами. Объемы его потребления постоянно растут. По этой причине решение вопроса о целесообразности разработки нового месторождения или новой площадки (жилы) существующего месторождения кварцита напрямую зависит от его свойств. Особенно это касается применения кварцита в металлургической отрасли, где он подвергается воздействию высоких температур. Как правило, водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность кварцита исследуют при комнатной температуре, макро- и микроструктуру — до и после обжига при 1450 °С с использованием оптических микроскопов, которые позволяют провести также рентгенофазовый анализ.

Ключевые слова: кварцит, ячейка кристаллической решетки, межплоскостное расстояние, огнеупорные материалы, объем элементарной ячейки.

ВВЕДЕНИЕ

Кварцит является горной породой, которая состоит из нескольких минералов. Основой являются кварцит и примеси в виде корунда, топаза, серицита, талька, полевого шпата, топаза, гематита и алунита. Минеральный состав кварцита преимущественно кварцевый (количество кварца в породе достигает 88–98 %) с содержанием гидроксидов железа (2–3 %), кремния и халцедона (4–5 %).

Технологические свойства кварцита определяются его химическим составом и в еще большей степени структурой и минеральным составом. На сегодняшний день в России разрабатываются следующие месторождения кварцита, используемые для нужд металлургии [1]:

- *месторождение Гора Караульная* (Свердловская обл.) — разработчик Первоуральский динасовый завод;
- *Бобровское месторождение* (Южный Урал, Троицкий район) — разработчик предприятие «Бобровский кварцит»;

- *Антоновское месторождение* (Кемеровская обл.) — разработчик Антоновское рудоуправление (филиал «Кузнецкие ферросплавы»);
- *месторождение Черемшанское* (Бурятия) — разработчик Черемшанский рудник предприятия «Кремний».

К наиболее мощным месторождениям кварцитов относятся Гора Караульная и Бобровское.

Кварциты *месторождения Гора Караульная* представлены большим массивом горы Караульная, имеют кристаллическое строение, размер зерен кварца от 0,05 до 0,2 мм с извилистыми контурами. Зерна плотно соприкасаются между собой; цемент отсутствует. По перерождаемости кварца кварциты относятся к группе с замедленной скоростью перерождения. Применяются для производства динаса на Первоуральском динасовом заводе и в огнеупорных цехах металлургических предприятий Урала, а также в качестве основного материала для изготовления кислой футеровки индукционных печей.

Кварциты *Бобровского месторождения* залегают в виде пласта мощностью более 20 м, в котором широко распространены прожилки жильного белого кварца. Бобровские кварциты — кристаллические, с размерами зерен кварца от 0,03 до 0,34 мм, не содержат аморфного цемента. В кварцитах имеются включения серицита и углистых веществ, придающих породе слоистую структуру. По скорости перерождения кварциты относятся к весьма медленно пере-



В. А. Кукарцев
E-mail: sarabernar777@mail.ru

рождающимся структурам. Применяются для производства динаса в огнеупорном цехе Магнитогорского металлургического комбината и в качестве огнеупорного материала для изготовления кислой футеровки индукционных тигельных плавильных печей. Кварциты — криптокристаллические, состоят из мельчайших волокон халцедонового кремнезема. Из примесей в заметном количестве присутствуют глинистое вещество и оксиды железа, окрашивающие кварцит в желтоватый цвет.

Кварциты *Антоновского месторождения* отличаются постоянством минерального и химического составов. Содержание кремнезема в них составляет 96–99,5 %, в товарной руде 97,1 %. Применяются в металлургии, при производстве огнеупорных изделий, в том числе динасовых, стекла, керамики, силикосплавов, абразивов, а также при изготовлении фильтров для воды и др. Месторождение разрабатывается открытым способом. Негативным фактором при эксплуатации и использовании руды является повышенная трещиноватость кварцитов, что резко (до 50 %) снижает выход высокоценной товарной руды. Малотрещиноватые плотные кварциты характеризуются низким содержанием железа (Fe_2O_3 0,05–0,15 %).

Кварциты *Черемшанского месторождения* пригодны в качестве сырья для цветной и черной металлургии, в производстве стекла, керамики и в других отраслях. Наиболее эффективно получение из них технического кремния высших марок, карбида кремния, ферросилиция и огнеупорных материалов. Основной потребитель кускового кварцита в настоящее время — предприятие «Кремний» (г. Шелехов Иркутской обл.), входящее в состав Сибирско-Уральской алюминиевой компании. Небольшая часть продукции (15–20 %) отгружается Братскому алюминиевому заводу.

Одна из основных потребителей кислых огнеупорных материалов — металлургия, в которой они применяются в качестве флюса, а также как огнеупорный кислотостойкий материал (динас), в производстве ферросплавов. Кроме того, из кварцитов производят неформованные огнеупоры для футеровки индукционных печей, чугуноплавильных и сталеразливочных ковшей. Химический состав кварцитов приведен в табл. 1.

Объемы потребления кварцита постоянно растут. По этой причине решение вопроса о целесообразности разработки нового месторождения или новой площадки (жилы) существующего месторождения кварцита напрямую зависит от его свойств. Особенно это касается применения кварцита в металлургии, где он подвергается воздействию высоких температур. Как правило, водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность кварцита исследуют при комнатной температуре, макро- и микроструктуру — до и после обжига при температуре 1550 °С с использованием оптических микроскопов. Наименее изучены изменения, происходящие в кварците, при его нагреве от 25 до 600 °С. При исследованиях кварцита используется диаграмма С. Н. Феннера (рис. 1) [2]. На основании этой диаграммы считалось, что изменения, происходящие в кварците при его нагреве до 870 °С, незначительны и на технологию его дальнейшего использования не влияют. Это было отмечено также в последующих публикациях [3, 4].

В настоящей работе исследовали изменения в кристаллической ячейке кварцита (месторождение Гора Караульная) при его нагреве от 25 до 600 °С с использованием рентгенофазового анализа (РФА) [5, 6], обладающего рядом преимуществ по сравнению с другими методами исследований. С его применением можно исследовать фазовый состав непосредственно в конкретных условиях (температура, давление, газовая среда), а также получить по дифрактограмме материала наряду с данными о его фазовом составе структурные характеристики отдельных фаз; последнее имеет особое значение, так как позволяет получать разностороннюю информацию из одной дифракционной картины. Другие дифракционные методы (электронография, нейтронография) в силу своей специфики не могут быть массовыми; в отдельных случаях они могут только дополнять данные РФА и больше используются как структурные методы.

Для исследований использовали дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с фокусировкой по Брэггу – Brentano, с высокотемпературной камерой НТК 16, с рентгеновской трубкой с медным анодом. Регистрацию дифракционного спектра осуществляли с помощью высокоскоростного позиционно-чувствительного детектора VANTEC-1. Съемку проводили при $2\theta = 10 \div 90$ град с шагом 0,007 град [7]. Исследовали средние значения параметров решетки кварцита: межплоскостное расстояние $d_{ср}$, объем элементарной ячейки $V_{ср}$, плотность элементарной ячейки $D_{ср}$, молекулярную массу $M_{ср}$. Результаты исследований приведены в табл. 2; все

Для исследований использовали дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с фокусировкой по Брэггу – Brentano, с высокотемпературной камерой НТК 16, с рентгеновской трубкой с медным анодом. Регистрацию дифракционного спектра осуществляли с помощью высокоскоростного позиционно-чувствительного детектора VANTEC-1. Съемку проводили при $2\theta = 10 \div 90$ град с шагом 0,007 град [7]. Исследовали средние значения параметров решетки кварцита: межплоскостное расстояние $d_{ср}$, объем элементарной ячейки $V_{ср}$, плотность элементарной ячейки $D_{ср}$, молекулярную массу $M_{ср}$. Результаты исследований приведены в табл. 2; все

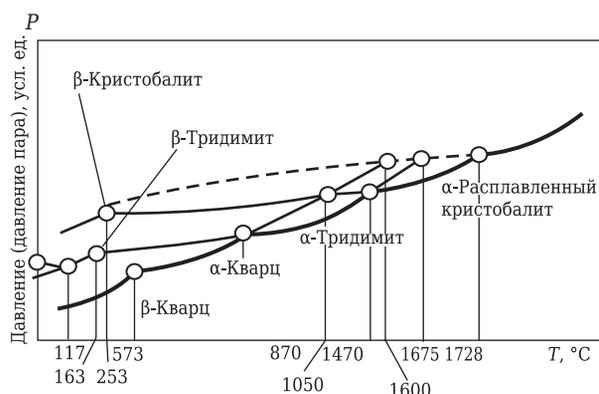


Рис. 1. Диаграмма однокомпонентной системы SiO₂ [2]

Таблица 1. Химический состав разработанных месторождений кварцита, используемого в промышленности России, %

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Гора Караульная	99,0–99,4	0,5–0,86	0,01–0,3	0,01–0,02	0,01–0,09	0,15–0,4	0,015–0,025
Бобровское	98,7	0,02	0,16	–	–	0,78	–
Антоновское	98,4	0,53	0,45	0,6	0,025	0,45	0,008
Черемшанское	99,3	0,3	0,6	0,3	0,06	0,55	0,02

данные получены из дифрактограмм и карточек ячеек кварцита.

На рис. 2, а, б показаны дифрактограмма кварцита при 25 °С и фрагменты карточек ячеек кварцита. Судя по дифрактограмме (см. рис. 2, а), кварцит состоит из ячеек, характеризующихся карточками 012–0708 и 070–7344. Фрагменты ячеек (см. рис. 2, б) показывают, что ячейка 012–0708 имеет следующие параметры: $a = b = 4,994 \text{ \AA}$, $c = 5,438 \text{ \AA}$, $M = 60,08 \text{ г/моль}$, $V = 117,45 \text{ \AA}^3$ и $D_x = 2,548 \text{ г/см}^3$, а ячейка 070–7344 – $a = b = 4,91458 \text{ \AA}$, $c = 5,40649 \text{ \AA}$, $M = 60,08 \text{ г/моль}$, $V = 113,09 \text{ \AA}^3$ и $D_x = 2,647 \text{ г/см}^3$ (D_x – плотность элементарной ячейки).

При 70 °С решетка также состоит из двух разновидностей ячеек кварцита (карточка 012–0708 68,4 %, карточка 070–7344 31,6 %), при 100 °С продолжает меняться содержание ячеек,

характеризующихся теми же карточками (карточка 012–0708 66,9 %, карточка 070–7344 33,1 %), при 120 °С содержание ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, составляет 68,35 %, а карточкой 070–344 31,65 %. Нагрев кварцита до 130 °С приводит к увеличению содержания ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, до 69,39 %, а карточкой 070–7344 до 30,61 %. Характеристики решетки кварцита при нагреве при 25, 70, 100, 120 и 130 °С приведены в табл. 2.

При 200 °С содержание ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, составляет 4,75 %, а карточкой 070–7344 10,3 %. Появляются ячейки, характеризующиеся карточкой 083–2187 в количестве 74,84 % и карточкой 071–0911 с $M = 59,4 \text{ г/моль}$ в количестве 10,11 %. Характеристики решетки приведены в табл. 2. Дифрактограмма кварцита при 200 °С и фрагменты карто-

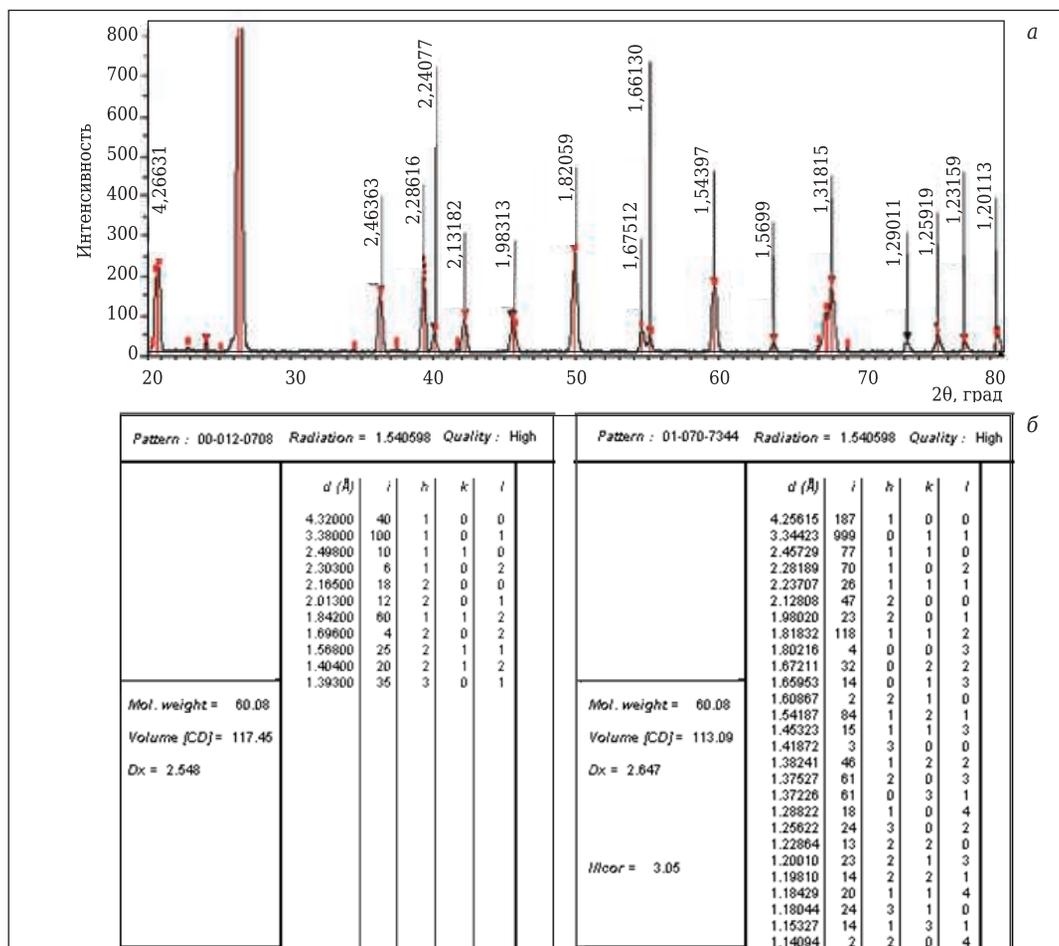


Рис. 2. Дифрактограмма кварцита при 25 °С (а) и фрагменты карточек ячеек кварцита 012–0708 и 070–7344 (б)

Таблица 2. Изменения параметров решетки кварцита при нагреве от 25 до 600 °С

Параметр решетки*	Значение параметра при температуре, °С							
	25	70	100	120	130	200	400	600
$d_{ср}$, Å	2,6763 [8]	2,77037	2,82132	2,84001	2,85237	2,90864	2,98305	2,9888
$V_{ср}$, Å ³	–	(3,5)	(5,6)	(6,1)	(6,6)	(8,68)	(11,5)	(11,68)
$D_{ср}$, г/см ³	115,4	116,074	116,007	116,07	116,11	116,55	116,82	118,53
$M_{ср}$, г/моль	–	(0,58)	(0,52)	(0,58)	(0,61)	(0,99)	(1,23)	(2,7)
	2,590	2,579	2,581	2,5794	2,578	2,5523	2,547	2,2394
	–	(0,43)	(0,45)	(0,46)	(0,47)	(1,5)	(1,69)	(15,66)
	60,08	60,08	60,08	60,08	60,08	59,4	59,2	53,9
	–	–	–	–	–	(1,15)	(1,49)	(11,47)

*В скобках указано изменение параметра в %.

чек показаны на рис. 3, а, б. Из дифрактограммы (см. рис. 3, а) видно, что в решетке появилась ячейка 083–2187, характеризующаяся следующими параметрами: $a = b = 4,9650$ Å, $c = 5,4340$ Å, $M = 60,08$ г/моль, $V = 115,79$ Å³ и $D_x = 2,585$ г/см³, и ячейка 01–071–0911 с параметрами $a = b = 5,0000$ Å, $c = 5,4900$ Å, $M = 52,87$ г/моль, $V = 118,86$ Å³ и $D_x = 2,216$ г/см³.

Нагрев кварцита до 400 °С приводит к изменению содержания ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708 до 6,75 % и карточкой 070–7344 до 14,73 %. Появляются ячейки, характеризующиеся карточкой 074–1811 в количестве 66,41 % и карточкой 071–0911 с $M = 52,87$ г/моль

в количестве 12,11 %; остальные характеристики решетки приведены в табл. 2. Дифрактограмма кварцита при 400 °С и фрагмент карточки показаны на рис. 4, а, б. На дифрактограмме (см. рис. 4, а) фиксируется появление новой ячейки 074–1811 с параметрами: $a = b = 4,9650$ Å, $c = 5,4240$ Å, $M = 60,08$ г/моль, $V = 115,79$ Å³ и $D_x = 2,585$ г/см³.

При 600 °С содержание ячеек, характеризующихся карточкой 012–0708, составило 8,8 %, карточкой 083–2187 6,5 %, карточкой 071–0911 с $M = 52,87$ г/моль в количестве 84,7 %. Решетка имеет характеристики, приведенные в табл. 2. Дифрактограмма (рис. 5) показывает значительное уве-

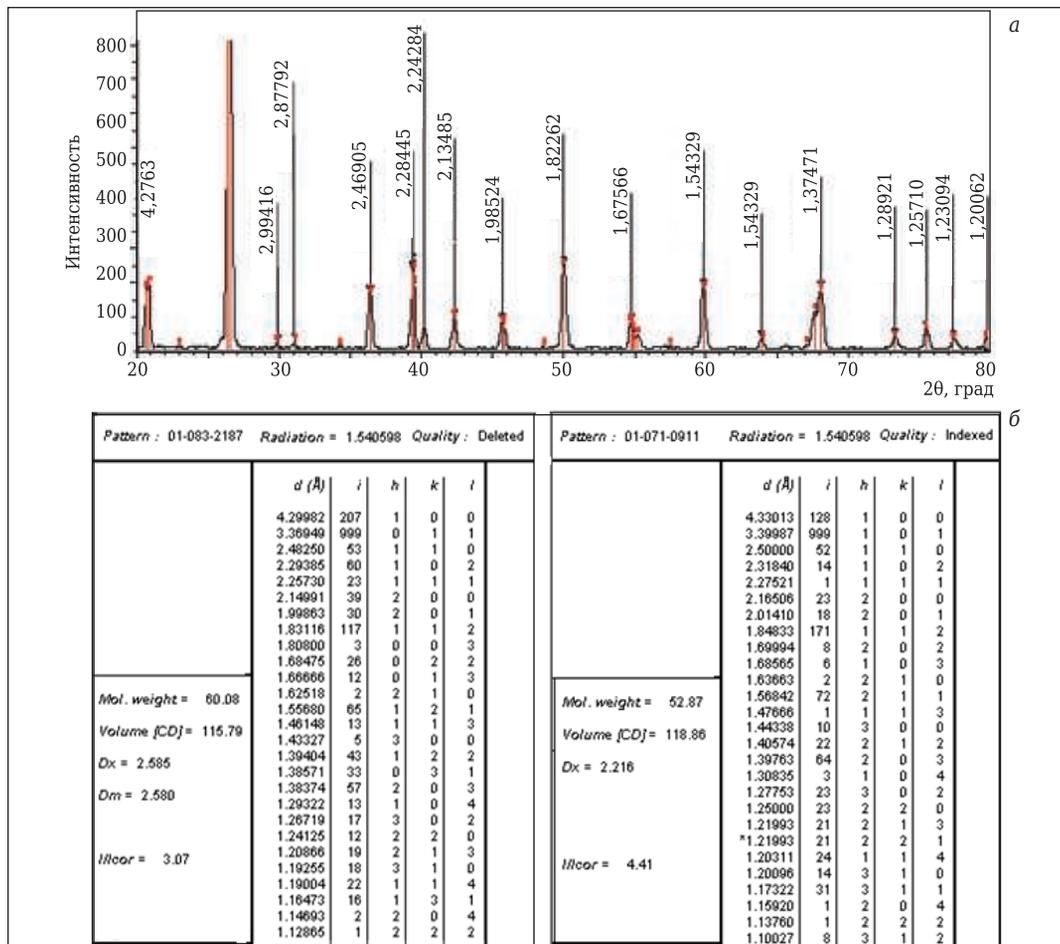


Рис. 3. Дифрактограмма кварцита при 200 °С (а) и фрагменты карточек ячеек кварцита 083–2187 и 071–0911 (б)

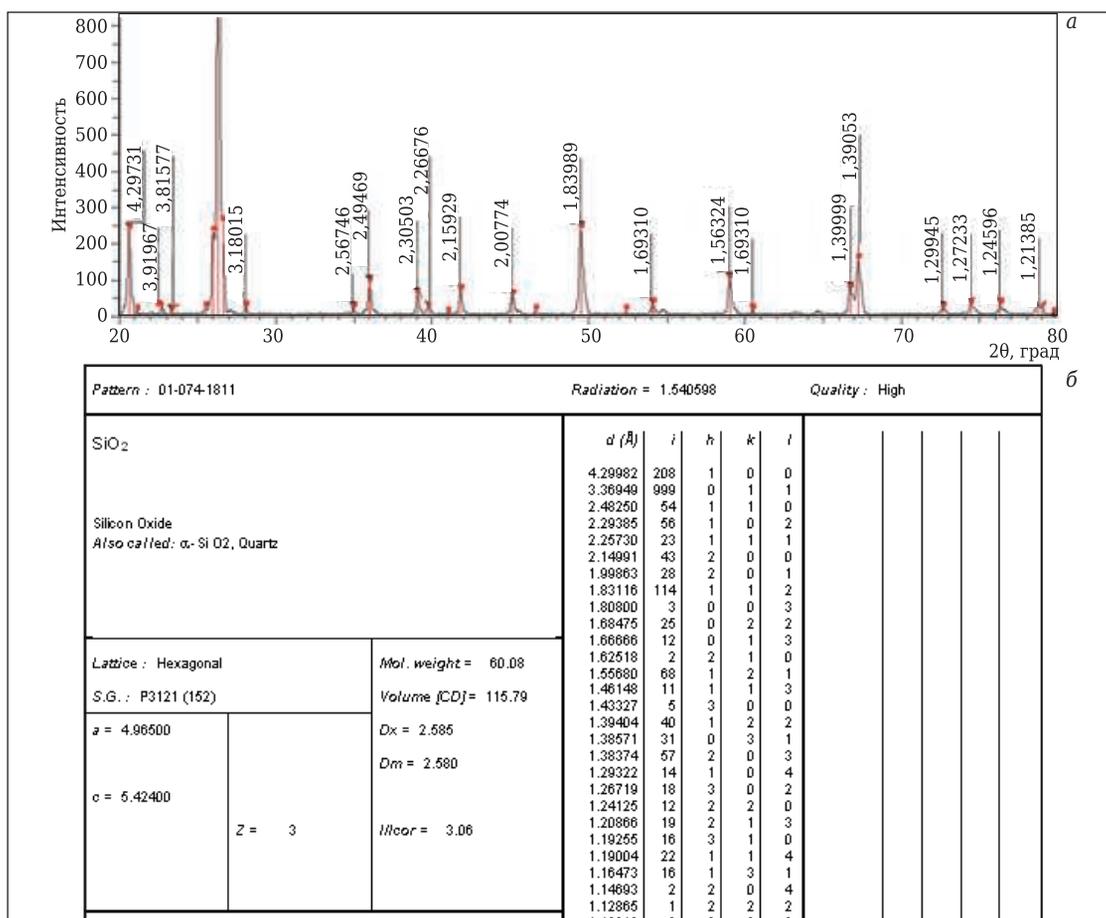


Рис. 4. Дифрактограмма кварцита при 400 °С (а) и фрагмент карточки ячеек кварцита 074–1811 (б)

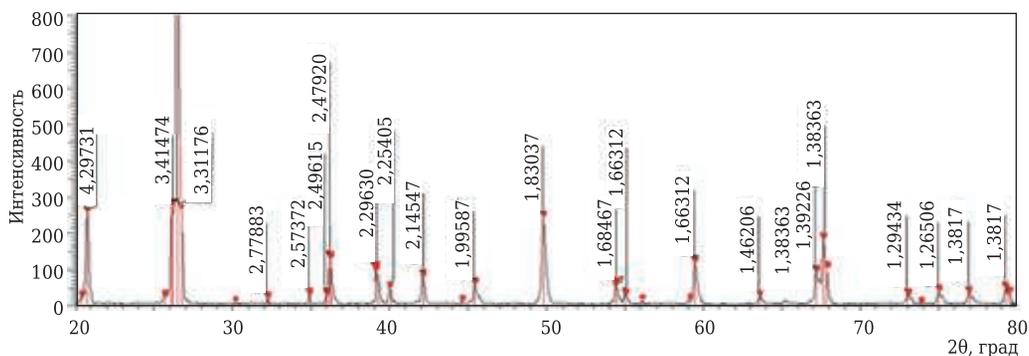


Рис. 5. Дифрактограмма кварцита при 600 °С

личение содержания ячеек 071–0911 с $M = 52,87$ г/моль (84,7 %) и величину M_{cp} , равную 53,9 г/моль.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при нагреве кварцита от 25 до 600 °С происходят изменения его кристаллической решетки. При этом d_{cp} изменяется от 2,6763 при 25 °С до 2,9888 Å при 600 °С. Причем эти изменения наблюдаются уже при 70 °С, а при 400 и 600 °С они практически одинаковы (увеличение составляет соответственно 11,5 и 11,68 %). Кроме того, происходят изменения V_{cp} от 115,4 до 118,53 Å³; максимальные изменения (2,7 %) наблюдаются при 600 °С. D_{cp} уменьшается от 2,590

до 2,2394 г/см³ (на 15,66 %). Основная причина этих изменений — появление в решетке кварцита ячеек 071–0911 с $M_{cp} = 52,87$ г/моль.

Знание всех этих процессов, а также предварительные исследования новых месторождений (или жил) имеют большое значение для разработки технологии сушки кварцита [8, 9] при его подготовке к дальнейшему использованию.

Библиографический список

1. Обзор рынка технического кремния в СНГ. — 6-е изд., доп. и перераб. — М.: ИнфоМайн (на основе данных CRU, Asian Metal), 2015, сентябрь. — 16 с.

2. **Fenner, C. N.** The various forms of silica and their mutual relations / *C. N. Fenner* // *J. Wash. Acad. Sci.* — 1912. — Vol. 2. — P. 471–480.
3. **Thompson, Alan Bruce.** Heat capacities and inversions in tridymite, cristobalite, and tridymite-cristobalite mixed phases / *Alan Bruce Thompson, Mechthild Wennemer* // *American Mineralogist.* — 1979. — Vol. 64. — P. 1013–1026.
4. **Wenk, H. R.** Dauphiné twinning and texture memory in polycrystalline quartz. Part 3. Texture memory during phase transformation / *H. R. Wenk, N. Barton, M. Bortolotti* [et al.] // *Physics and Chemistry of Minerals.* — 2009. — Vol. 36, № 10. — P. 567–583.
5. **Jung, L.** High purity natural quartz / *L. Jung.* — *Qua Technology, Inc., New Jersey, 1992.* — 550 p.
6. **Benmore, C. J.** A review of high-energy X-ray diffraction from glasses and liquids / *C. J. Benmore* // *ISRN Materials Science.* — 2012. — № 11. — P. 1–19. DOI: 10.5402/2012/852905.
7. **Kukartsev, V. A.** Study by X-ray methods of the effect of temperature on crystal lattice interplanar distances of pervoural'sk quartzite used for induction furnace lining / *V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 413–415.

Кукарцев, В. А. Исследование рентгеновскими методами влияния температуры на межплоскостные расстояния кристаллической решетки первоуральского кварцита, используемого для футеровки индукционных печей / *В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян* // *Новые огнеупоры.* — 2013. — № 10. — С. 44–46.

8. **Kukartsev, V. A.** Effect of the temperature treatment of quartzite on the lining resistance of commercial-frequency induction crucible furnaces / *V. A. Kukartsev, V. V. Kukartsev, A. V. Kukartsev* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 252–256.

Кукарцев, В. А. Влияние температурной обработки кварцита на стойкость футеровки индукционных тигельных печей промышленной частоты / *В. А. Кукарцев, В. В. Кукарцев, А. В. Кукарцев* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 5. — С. 28–33.

9. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с. ■

Получено 06.02.21

© В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян,
В. И. Темных, В. В. Кукарцев,
В. С. Тынченко, А. В. Кукарцев, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.
г. Чикаго, США

Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
 - для черной металлургии
 - для цветной металлургии
 - для цементной промышленности
 - для стекольной промышленности
 - для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей



www.Unitecr2021.org