

PhD **А. А. Эминов**, д. т. н. **Ш. С. Намазов**, д. х. н. **З. Р. Кадырова** (✉)

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент,
Республика Узбекистан*

УДК 666.762.2-492.2.043.1

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ДИНАСОВЫХ НАБИВНЫХ МАСС ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

Разработан оптимальный химический и фракционный состав динасовых набивных масс для футеровки тепловых агрегатов. Установлено, что наилучшими показателями вещественного состава и термомеханических свойств обладают опытные образцы масс на основе кварцита с содержанием кварцевого песка и каолина не более 20 мас. %. Показаны возможности частичной замены кварцита кварцевым песком при разработке новых составов динасовых набивных масс.

Ключевые слова: минерально-сырьевые ресурсы, природные высококремнеземистые породы, динасовые набивные массы, кварцит, каолин, кварцевый песок, известняк, термомеханические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что силикатная промышленность является крупнотоннажной отраслью экономики народного хозяйства, а выбор перспективных сырьевых компонентов для оптимального состава керамических и огнеупорных материалов является основным критерием для улучшения их технологических и эксплуатационных свойств. В связи с ускоренным развитием стекольного производства в Республике Узбекистан агрегаты для варки стекла в настоящее время футеруют в основном формованными (динасовые огнеупоры) и неформованными изделиями (набивные массы). Поэтому разработка динасовых огнеупорных материалов на основе перспективных природно-минеральных ресурсов Узбекистана для обеспечения стекольных предприятий высокотемпературными футеровочными материалами остается важной задачей.

Технологические и эксплуатационные характеристики разных материалов, используемых в народном хозяйстве, в том числе и огнеупорных, определяются исходным составом и свойствами сырьевых компонентов. Следует отметить, что в Республике Узбекистан имеется достаточное количество запасов разведанных нерудных месторождений природных высоко-

кремнеземистых пород в виде кварцитов, жильных кварцев, кварцевых песков, песчаников и ряда других минерально-сырьевых ресурсов, которые могут быть широко использованы для производства динасовых масс и изделий. В результате проведенного геологического разведывания в качестве потенциальных и перспективных сырьевых источников для производства динасовых огнеупорных материалов могут быть использованы месторождения жильных кварцев, распространенные в Султануиздаге, Кызылкумах, Нуратинских, а также в Кураминских и Зирабулак-Зиаэтдинских горах. Из этих месторождений для производства динасовых огнеупорных материалов наиболее перспективными являются кварциты Койташа, Кокпатаса, Джерданака, Кудука и Султануиздага [3–5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов использовали кварцитовые породы Джерданакского месторождения (Сурхандарьинская обл.), кварцевые пески Джеройского месторождения (Навоийская обл.), известняк Карахтайского месторождения (Ташкентская обл.) в качестве связующего и минерализующего компонентов, а также опытные образцы на их основе. Для исследования химико-минерального состава исходных материалов использовали химико-аналитический и рентгенофазовый (РФА) анализы, для определения основных физико-механических и технологических характеристик — классические методы анализа, используемые в огнеупорной технологии [6].



З. Р. Кадырова
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов ранее проведенных исследований [7–9] было установлено, что при проектировании оптимальной рецептуры огнеупорных масс большое значение имеют линейные изменения образцов масс при термообработке, механическая прочность в высушенном и обожженном состоянии, пористость обожженных образцов, огнеупорность масс и температура их размягчения под нагрузкой. Кроме того, известно [10, 11], что основными факторами, влияющими на физико-химические и термомеханические свойства динасовых набивных масс, являются: количество минерализующих и связующих добавок, а также добавляемого глинистого компонента, частичная замена кварцита кварцевым песком, введение боя динасовых изделий, фракционный состав (сырьевого кварцита, минерализующих и связующих компонентов). В этой связи в настоящей работе приведены результаты исследований спекания и оптимальных составов динасовых набивных масс на основе джерданакского кварцита, джеройского кварцевого песка и обогащенного ангреноского каолина марки АКС-30.

Известно [1, 10], что используемое высококремнеземистое сырье, в частности кварциты, должно иметь высокую химическую активность, которая необходима для взаимодействия с остальными компонентами огнеупорной шихты в процессе высокотемпературного твердофазного синтеза. Следовательно, частичная замена кварцита кварцевым песком обусловлена экономией кварцитового сырья, так как он является естественно измельченным, широко распространенным в природе и легко доступным материалом.

В табл. 1 приведены результаты определения химического состава используемых сырьевых компонентов для разработки динасовых шихт. По результатам предыдущих исследований [12] в изученных образцах кварцитовых пород Джерданакского месторождения содержание SiO_2 колеблется от 93,3 до 96,5 %. Для приготовления динасовых масс высокого качества такого содержания SiO_2 недостаточно, поэтому его количество необходимо увеличивать. Образцы из кварцитов Джерданакского месторождения

подвергали предварительному дроблению и последующему обогащению методом декантации, промывая их для удаления примесей, в частности полевых шпатов, гидрослюд и кальцита. В результате этого содержание SiO_2 в кремнеземистых образцах увеличилось до 97,5–99,0 мас. %.

Результаты РФА необогащенного и обогащенного джерданакского кварцита показали, что разница между их рентгенограммами очень незначительна. На обеих рентгенограммах имеются ярко выраженные линии β -кварца (соответственно 0,165, 0,166, 0,181, 0,197, 0,212, 0,224, 0,227, 0,245, 0,279, 0,333, 0,422 нм и 0,425, 0,334, 0,245 нм) [13, 14]. На рентгенограмме джеройского кварцевого песка кроме кварца с незначительной интенсивностью присутствуют дифракционные линии, характерные для полевого шпата (0,324 и 0,223 нм). Рентгенограмма обогащенного каолина марки АКС-30 показывает в основном присутствие каолинита (0,255, 0,443 и 0,496 нм) и кварца, а также незначительного количества примесей гидрослюд, полевого шпата и кальцита. При этом вид и количество минерализующих добавок, а также предельные температуры обжига изменяются мало и могут незначительно повлиять на свойства динасовых набивных масс. В связи с этим наряду с механической прочностью, термостойкостью, пористостью и другими свойствами заполнителя фракционный состав исходных компонентов существенно влияет на структуру масс и, следовательно, на их технологические свойства. Кроме того, при необходимом фракционном составе в массе сохраняется принцип плотной укладки, когда между крупными зернами заполнителя располагаются зерна среднего размера, а пространство между этими зернами заполняется мелкой фракцией. В табл. 2 и 3 приведены фракционный и шихтовой составы с учетом дисперсности исходных компонентов для разработки рецептуры новых огнеупорных масс. При изготовлении опытных образцов для испытаний в качестве связующего использовали «известковое молоко» на основе карахтайского известняка в количестве 1,5 % (сверх 100 %).

При термообработке в интервале 1200–1400 °С непрочный конгломерат из слабо связанных частиц исходных компонентов превращается в

Таблица 1. Химический состав исходных сырьевых материалов

Сырье	Содержание оксида (в пересчете на воздушно-сухое вещество), мас. %								$\Delta t_{\text{прк}}^*$, мас. %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	
Джерданакский кварцит:									
необогащенный	93,30	2,41	0,72	1,05	0,11	0,14	0,18	0,06	2,03
обогащенный	98,71	0,12	0,19	0,11	0,03	0,05	0,08	Следы	0,71
Ангреноский каолин марки АКС-30	60,02	25,26	1,58	0,54	0,25	1,09	0,06	–	10,8
Джеройский кварцевый песок	97,64	0,53	0,11	0,62	Следы	0,09	0,13	0,26	0,62

* Включают гигроскопическую, конституционную, кристаллизованную воду, органические и летучие вещества и оксид углерода (IV).

Таблица 2. Фракционный состав исходных компонентов динасовых масс

Компонент	Содержание компонента, %, фракции, мм				
	1–0,5	0,5–0,2	0,2–0,16	0,16–0,08	< 0,08
Джерданакский кварцит	0,4	6,9	12,8	12,5	67,4
Джеройский кварцевый песок	0,1	0,40	20,1	26,2	53,2
Ангренский каолин марки АКС-30	16,8	40,1	13,5	3,2	26,4
Карахтайский известняк	–	1,6	2,6	3,2	92,6

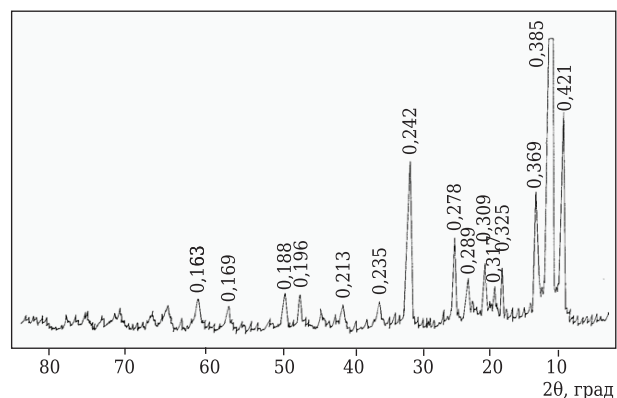
Таблица 3. Шихтовой состав опытных образцов динасовых масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в образце					
	НМ-1	НМ-2	НМ-3	НМ-4	НМ-5	НМ-6
Джерданакский кварцит	65	70	55	80	85	75
Джеройский кварцевый песок	15	25	20	10	5	10
Ангренский каолин марки АКС-30	20	5	25	10	10	15
Карахтайский известняк	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

прочную монолитную структуру с заданными свойствами. Так как происходящие сложные физико-химические процессы взаимодействия компонентов обжигаемой огнеупорной массы приводят к образованию кристаллических фаз новых соединений и расплава, в результате полуфабрикат уплотняется. Кроме того, изменение фазового состава огнеупорной массы в процессе высокотемпературной обработки, сопровождаемое изменением текстуры и структуры кристаллических составляющих, придают огнеупорной массе необходимые технологические и эксплуатационные свойства (механическую прочность, плотность, огнеупорность, термостойкость и др.).

Процессы спекания разработанной огнеупорной массы изучали также по результатам РФА (см. рисунок). Установлено, что при 1400 °С происходят полиморфные превращения низкотемпературного кварца и начинается образование его высокотемпературных форм (тридимита и кристобалита) с появлением межплоскостных расстояний (соответственно 0,421, 0,243, 0,166 нм и 0,289, 0,196, 0,136 нм), а также частично муллита (0,338, 0,220, 0,269 нм) [15], которые улучшают термомеханические свойства полученного продукта. Результаты исследования термомеханических свойств опытных образцов, обожженных при 1400 °С, приведены в табл. 4.

Из результатов предыдущих исследований [13, 14] установлено, что в области составов, со-



Рентгенограмма обожженного опытного образца НМ-6

держащих более 25 мас. % кварцевого песка и глинистого компонента, термомеханические свойства опытных образцов ухудшаются. Поэтому установлен предел оптимального состава для динасовых набивных масс на основе кварцита с содержанием кварцевого песка и каолина не более 20 мас. %. Из табл. 4 видно также, что удовлетворительными физико-механическими и технологическими показателями характеризуются все опытные образцы, кроме образца НМ-3, в котором содержание каолина составляет 25 мас. %. Исходя из этого, для дальнейших исследований был выбран образец НМ-6 следующего химического состава, мас. %: SiO₂ 91,37,

Таблица 4. Термомеханические свойства опытных образцов динасовых масс

Образец	Водопоглощение, %	Рост (+), усадка (–) при обжиге, %*	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Предел прочности, МПа	
					при изгибе	при сжатии
НМ-1	9,58	+0,07	2445	18,42	3,2	28,4
НМ-2	11,64	+1,0	2360	15,2	3,6	30,5
НМ-3	10,36	–0,25	2135	19,24	2,8	25,6
НМ-4	16,59	+1,62	2250	26,1	5,2	35,3
НМ-5	19,57	+2,10	2200	26,9	4,7	34,7
НМ-6	17,12	+1,46	2270	26,08	5,8	36,8

* От размеров сухого образца.

Таблица 5. Сравнение показателей опытной динасовой массы и кварцеглинистой массы по ТУ 14-8-229-77

Масса	Содержание основного оксида, мас. %				Огнеупорность, °С	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Зерновой состав, мас. %	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O			0,5–0,2 мм	< 0,09 мм
Кварцеглинистая по ТУ 14-8-229-77	Не менее 91,0	5–8	Не более 1,10	Не более 0,60	Не ниже 1580	Не менее 0,020	60–95	Не менее 30
Опытная динасовая (образец НМ-6)	91,4	5,02	0,70	0,39	1590	0,036	72,0	38,0

Al₂O₃ 5,02, Fe₂O₃ 0,70, CaO 0,53, MgO 0,03, TiO₂ 0,02, K₂O 0,18, Na₂O 0,15; Δm_{прк} 1,79. Сопоставление химического состава и технологических характеристик разработанной динасовой массы и кварцеглинистой массы по ТУ 14-8-229-77 приведено в табл. 5. Видно, что обе массы по химическому составу и технологическим характеристикам соответствуют друг другу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

♦ На основе исходных сырьевых компонентов выбраны оптимальные химические, шихтовые и фракционные составы для разработки

динасовых набивных масс. Установлено, что удовлетворительными результатами по вещественному составу и термомеханическим свойствам обладают опытные образцы на основе кварцита с содержанием кварцевого песка и каолина не более 20 мас. %.

♦ Проведено сравнение показателей опытной динасовой массы (образец НМ-6, см. табл. 4) при соотношении кварцит : кварцевый песок : каолин = 75 : 10 : 15 и кварцеглинистой набивной массы по ТУ 14-8-229-77.

♦ Показана возможность частичной замены кварцита кварцевым песком для разработки новых составов динасовых набивных масс.

Библиографический список

1. **Кайнарский, И. С.** Динас / И. С. Кайнарский. — М. : Metallurgy, 1961. — 469 с.
2. **Папко, Л. Ф.** Огнеупоры для стекловаренных печей / Л. Ф. Папко, Ю. Г. Павлюкевич. — Минск : БГТУ, 2008. — 100 с.
3. **Хамидов, Р. А.** Определение направлений геологоразведочных и научно-исследовательских работ на алюмосиликатное, кремнеземистое и углеродистое огнеупорное сырье с учетом потребности промышленности и имеющихся геологических предпосылок / Р. А. Хамидов, Н. Т. Ходжаев, Т. А. Вировец [и др.]. — Ташкент : Фонды ИМР, 2002. — 650 с.
4. **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. — № 4/5. — С. 54–57.
5. **Niyazova, S. M.** Chemical and mineralogical studies of magmatic rocks of Uzbekistan for obtaining heat-insulating materials / S. M. Niyazova, Z. R. Kadyrova, K. L. Usmanov, F. G. Khomidov // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 11/12. — P. 491–495.
6. **Полубояринов, Д. Н.** Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. — М. : Стройиздат, 1972. — 354 с.
7. **Sabirov, B. T.** Development of optimal compositions of ceramic tiles using dune sand / B. T. Sabirov, Z. R. Kadyrova, S. S. Tairov // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 363–365.
8. **Khomidov, F. G.** Peculiarities of sol-gel synthesis of aluminum-magnesium spinel / F. G. Khomidov, Z. R. Kadyrova, K. L. Usmanov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2021. — Vol. 78, № 5/6. — P. 251–254.
9. **Eminov, A. A.** Dzherdanakskoe quartz rock for ceramic and refractory materials production / A. A. Eminov, R. I. Abdullaeva, Z. R. Kadyrova // Glass and Ceramics. — 2017. — Vol. 74, № 1/2. — P. 64–66.

10. Химическая технология керамики и огнеупоров ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.

11. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgy, 1985. — 480 с.

12. **Eminov, A. A.** Development of composition of dinas refractory mass based on local resources of Uzbekistan / A. A. Eminov, Z. R. Kadyrova, R. I. Abdullaeva // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaria, Sofia. — 2017. — Vol. 52, № 1. — P. 93–97.

13. **Эминов, А. А.** Влияние дисперсности кварцитов на свойства динасовых огнеупорных масс / А. А. Эминов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 8. — С. 5–7.

14. **Kadyrova, Z. R.** Study of Karakalpakstan bentonite clay for producing ceramic heat-insulating materials / Z. R. Kadyrova, A. P. Purkhanatdinov, Sh. M. Niyazova // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 61, № 4. — P. 478–480.

15. **Кадырова, З. Р.** Физико-химическое исследование бентонитовых глин Каракалпакстана для получения керамических теплоизоляционных материалов / З. Р. Кадырова, А. П. Пурханатдинов, Ш. М. Ниязова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 8. — С. 3–5.

16. **Eminov, A. M.** Study of synthesis kinetics and features of mullite solid-phase formation / A. M. Eminov, Z. R. Kadyrova, Azizjon A. Eminov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 4. — P. 394–398.

17. **Эминов, А. М.** Исследование кинетики синтеза и особенности твердофазного образования муллита / А. М. Эминов, З. Р. Кадырова, А. Азизжон Эминов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2021. — № 7. — С. 16–20. ■

Получено 21.02.22

© А. А. Эминов, Ш. С. Намазов,
З. Р. Кадырова, 2022 г.