

К. т. н. **А. С. Завёрткин** (✉), к. г.-м. н. **Р. В. Садовничий**

ФГБУН «Институт геологии Карельского НЦ РАН»,  
г. Петрозаводск, Россия

УДК 549.21.02(470.22):666.76

## ПРИМЕНЕНИЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД В ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО

Представлены результаты изучения эффективности использования шунгитовых пород в огнеупорных материалах в качестве связующего. Показано, что составы огнеупоров с шунгитовым связующим имеют лучшие показатели физико-химических свойств, чем составы с традиционной графитовой связкой.

**Ключевые слова:** шунгитовые породы, шунгитовый углерод (ШУ), углеродсодержащее связующее, антиоксиданты, карбид кремния, огнеупорные материалы, система оксид – углерод – азот.

**В** настоящее время основное требование металлургов к огнеупорам связано с повышением стойкости футеровки печей и улучшением качества выплавляемого металла. Для полного удовлетворения этих требований необходимо создание материалов нового поколения, представляющих собой класс огнеупоров системы оксид – углерод – азот, которые можно получать методом карботермического азотирования различных природных и техногенных материалов, в том числе ряда бескислородных соединений (боридов, карбидов, нитридов) [1]. В качестве углеродсодержащих компонентов в системе оксид – углерод – азот могут быть использованы графит, бой электродов, высокотемпературный пек и др.

Интерес огнеупорщиков и металлургов к углеродным материалам (графиту, саже, стеклоуглероду, древесному углю) имеет устойчивую тенденцию к росту, вследствие чего в настоящее время идет интенсивный поиск новых источников природного и техногенного углерода. Углерод обладает высокой температурой плавления, не смачивается большинством жидкостей и расплавов металла, инертен к шлаковым и другим агрессивным средам, кроме окислительной [2]. Углеродизация огнеупоров существенно повышает их шлакоустойчивость, если углерод защищен от окисления введением в состав огнеупоров антиоксидантов, в качестве которых используют азот или нитраты, нитриты, нитриды. В углеродсодержащих огнеупорах азот является одним из лучших антиоксидантов, он повышает также их

шлакоустойчивость, а переходя из огнеупора в металл, улучшает качество некоторых марок сталей.

В настоящее время в качестве основных источников углеродного сырья для металлургии и машиностроения используют металлургический и литейный кокс, мазут, природный газ, графит и др. Для устойчивого развития этих отраслей сырьевая база должна быть достаточно гибкой и основываться на применении различных видов взаимозаменяемого органического сырья. С этой точки зрения в Северо-Западном регионе России большую ценность представляют шунгитовые породы, значительные запасы которых сосредоточены в Республике Карелия.

Шунгитовые породы являются уникальными геологическими углеродсодержащими образованиями, широко распространенными в пределах Онежской структуры. Породы включают углеродистую (органическую) и минеральную составляющие. Углерод шунгитовых пород обладает специфической графеноподобной структурой [3] и рассматривается как особая природная аллотропная модификация углерода — шунгит или шунгитовый углерод (ШУ). Минеральный состав шунгитовых пород из разрабатываемых в настоящее время Зажогинского и Максовского месторождений представлен главным образом ШУ, кварцем (>75 об. %), серицитом, хлоритом, пиритом, в меньшей степени карбонатами, биотитом, альбитом и другими минералами. Размер минеральных зерен обычно не превышает 1 мкм. Главными химическими компонентами шунгитовых пород являются углерод (в форме шунгита), содержание которого колеблется от 21 до 45 мас. %, и кремнезем (преимущественно в форме кварца), содержание которого изменяется от 25 до 65 мас. % [4, 5]. В настоящее время существует ряд классификаций шунгитовых по-



А. С. Завёрткин  
E-mail: talanova@krc.karelia.ru

род, основными критериями которых являются содержание углерода, кремнезема и других химических компонентов, характер распределения ШУ, особенности залегания и минеральный состав шунгитовых пород. Одной из наиболее часто используемых является классификация, предложенная Л. П. Галдобиной с соавторами [6], согласно которой шунгитовые породы подразделяются на 12 групп по содержанию углерода, кварца и алюмосиликатов (рис. 1).

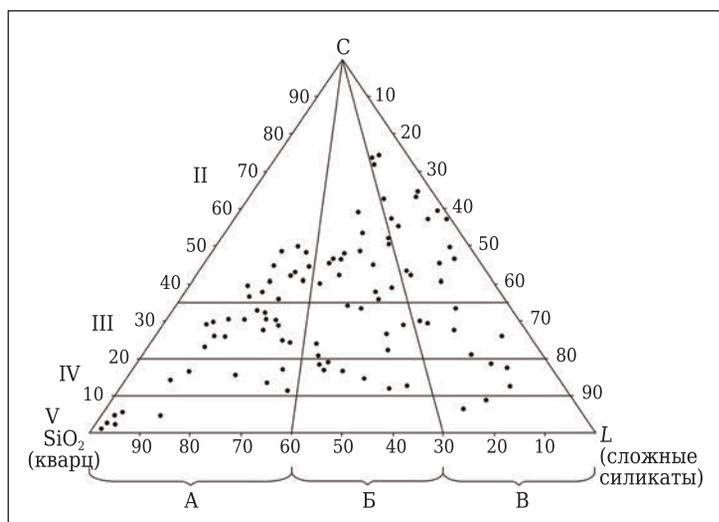
В шунгитовых породах наблюдается прочная связь ШУ с силикатами, на что указывает тот факт, что породы не поддаются обогащению механическим способом [7]. ШУ равномерно покрывает поверхность минеральных зерен пленкой в виде чешуек. Вследствие этого основным отличием шунгитового порошка от графитового является то, что в первом нет зерен кварца и силикатов без ШУ даже при содержании углерода в породе 20–30 мас. %. В графитовом порошке даже при содержании углерода более 80 мас. % материал дифференцирован и некоторые части его зерен представлены чистой минеральной фазой [7, 8].

Высокая химическая активность ШУ в окислительно-восстановительных процессах близка к реакционной способности кокса, как, например, в металлургических процессах получения литейного и передельного доменного чугуна. Шунгитовые породы обладают также исключительной стойкостью по отношению к агрессивным средам, высокой электропроводностью, значительной механической прочностью, термостойкостью и малой теплопроводностью. Тонкая дисперсность минеральной составляющей шунгитовых пород и ее равномерное распределение создают исключительно развитую контактную поверхность с ШУ, которая достигает нескольких квадратных метров на 1 г породы. Равномерное распределение в шун-

гитовых породах минеральной и углеродной фаз обеспечивает биполярность свойств получаемых из них порошков-наполнителей, что имеет определенное значение при использовании их в производстве высокопрочных композиционных материалов [5].

Результаты комплексного изучения шунгитовых пород показали высокую перспективность их использования в электротермических процессах, в частности при выплавке ферросилиция, силикомарганца, карбида кремния, в качестве карбюризатора при получении синтетического чугуна. Наиболее перспективным сырьем для производства ферросплавов являются шунгитовые породы группы IIIA (см. рис. 1) с содержанием кремнезема 52–58 мас. %, углерода 30–33 мас. % и плотностью 2300–2400 кг/м<sup>3</sup> [9]. Шунгитовые породы этой группы характеризуются стабильным отношением доли сложных силикатов к углероду, которое не превышает 0,85; остальную долю занимает кварц, содержание которого не менее 56 мас. %, или, по данным, приведенным в работе [5], 100–1,85С.

Цель настоящей работы — изучение эффективности использования шунгитовых пород в огнеупорных материалах в качестве связующего. Для получения связующего была применена смесь шунгитовых пород разновидности IIIA Зажогинского месторождения с содержанием углерода от 28 до 37 мас. % и отходов графитации электродного производства (С 72 мас. %, SiO<sub>2</sub> 13,46 мас. %, SiC 10,04 мас. %) с добавкой в некоторых случаях графита. Для повышения огнеупорности связующего в его состав вводили также SiC, кристаллы которого имеют температуру плавления 2700 °С, металлический кремний, аммониевый лигносульфонат. В качестве антиоксиданта применяли газообразный азот. Карбидкремниевые изделия в производстве могут быть изготовлены на органической или глиняной связке. Недостатком первых (на органической связке) служит высокая пористость от 30 до 35 об. %, для ее снижения в качестве уплотнителя применяют Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, который отличается высокой стойкостью к коррозии [10]. Связующее получали путем тонкого помола шихт в вибромельнице до размера зерен менее 0,05 мм; для сравнения свойств полученного материала одну часть образцов готовили с добавкой шунгитовой породы, другую — без добавки. Состав связующего, мас. %: SiC 10–15, кристаллический кремний 80–90, смесь шунгитовой составляющей и отходов графитации электродного производства 0,5–2,0, отходы моноэтаноламина 0,2–0,4, технический аммониевый лигносульфонат 1,0–1,5.



**Рис. 1.** Химико-генетическая классификация шунгитовых пород [6]

Образцы для определения физико-керамических свойств огнеупоров готовили из шихты, состоящей из 80 мас. % SiC и 20 мас. % связующего. Образцы диаметром 36 и высотой 50 мм получали прессованием под давлением 80 МПа. Для увлажнения сухого порошка перед прессованием образцов применяли аммониевый лигносульфонат. При выборе составов и методики исследования учитывали данные, представленные в работе [11].

Высушенные и обожженные в муфеле в среде азота при 1450 °С с выдержкой 25 ч образцы с шунгитовым связующим имели окисляемость 2,0–2,5 %, предел прочности при сжатии 210–260 МПа и термостойкость (1300 °С – вода) более 25 теплосмен; у образцов без шунгитового связующего аналогичные показатели составляли 5 %, 120 МПа и 20 теплосмен. Таким образом, связующее с добавкой шунгитового порошка имеет лучшие показатели свойств. Разрабатываемое связующее может быть пригодным для получения огнеупорных материалов, изготовленных на основе SiC, для футеровки обжиговых печей. Высокоогнеупорные материалы на шунгитосодержащей связке с матрицей из зернистых высокоогнеупорных компонентов могут быть использованы также при производстве композиционных газонепроницаемых плотных огнеупорных изделий.

Как показали исследования и опытно-промышленные испытания масс для желобов доменных печей с добавкой шунгитового связующего, в футеровке происходит образование карбида кремния, увеличивающего ее стойкость [12]. В ряде случаев в футеровке с шунгитовым связующим наблюдались также специфические трубчато-волоконистые микроскопические образования (по данным сканирующей электронной микроскопии — СЭМ), показанные на рис. 2. Образование  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в связке, в состав которой входит шунгитовый наполнитель, содержащий активный углерод и  $\text{SiO}_2$  в пропорциях, близких к требуемым, происходит за счет продувки образцов и технических изделий азотом.

Таким образом, введение измельченной шунгитовой породы в состав огнеупорного связующего способствовало снижению окисляемости, повышению прочности и термостойкости огнеупорных изделий, а также обеспечивало диффузию азота вглубь образцов за счет создания дополнительных пор, которые образовывались при

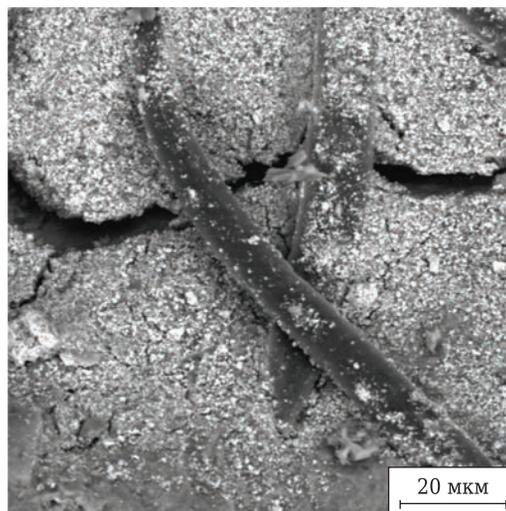


Рис. 2. Трубчато-волоконистые образования в футеровке с шунгитовым связующим (СЭМ, BSE-детектор)

1450 °С. В плотноспрессованном сырце одновременно с азотированием кремния, увеличением объема и образованием  $\text{Si}_3\text{N}_4$  происходит формирование сети новых каналов за счет преобразования шунгитовой составляющей и отходов графитации. В этих условиях диффузия азота в центральную зону прессовки не тормозится и азотирование происходит равномерно по всему сечению, а содержание остаточного кремния становится минимальным. Составы огнеупоров с шунгитовой связкой имеют лучшие показатели, чем составы с традиционной графитовой связкой. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать карельские шунгитовые породы третьей разновидности в качестве углеродсодержащего связующего для производства высокоогнеупорных материалов системы оксид – углерод – азот. Кроме того, можно сделать вывод о меньшем окислении углерода в составе футеровочных масс при введении в них графитовой или шунгитовой составляющей более мелкозернистого состава. В качестве рекомендации можно также предложить использование для производства углеродсодержащих футеровочных масс электроплавленных материалов. Эти материалы наряду с введением в систему антиоксидантов уменьшают степень окисления углерода в футеровке благодаря более высокой плотности зерен огнеупорного компонента, таких как электроплавленный кварц, периклаз и др.

#### Библиографический список

1. Швейкин, Г. П. Окниты — новый класс огнеупоров системы оксид – углерод – азот / Г. П. Швейкин, Л. Б. Хоршавин // Новые огнеупоры. — 2002. — № 6. — С. 25–28.
2. Борисов, В. Г. Исследования нестандартного графита Завальевского и Кыштымского месторождений / В. Г. Борисов, И. Я. Прохорова, Ю. С. Родгольц [и др.] // Огнеупоры. — 1990. — № 1. — С. 30–34.

3. Борисов, В. Г. Investigations of nonstandard graphite of Zavale and Kyshtym deposits / V. G. Borisov, I. Ya. Prokhorova, Yu. S. Rodgol'ts // Refractories. — 1990. — Vol. 31, № 1/2. — P. 38–42.
4. Рожкова, Н. Н. Наногуглерод шунгитов / Н. Н. Рожкова. — Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2011. — 100 с.
5. Шупцов, В. В. Перспективы производства огнеупорных материалов на основе минерально-сырьевых

ресурсов Республики Карелия / В. В. Шунцов, А. С. Завёрткин, В. И. Соколов // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 27–29.

5. **Калинин, Ю. К.** Шунгиты Карелии — для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине / Ю. К. Калинин, А. И. Калинин, Г. А. Скоробогатов. — СПб. : УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008. — 219 с.

6. **Галдобина, Л. П.** Типы и свойства шунгитовых и шунгитсодержащих пород // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Л. П. Галдобина, В. И. Горлов, Ю. К. Калинин ; под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. — Петрозаводск : Карелия, 1975. — С. 20–29.

7. **Глебащев, С. Г.** Минералогия шунгитоносных пород СНГ (Карелия, Казахстан) // Углерод: минералогия, геохимия, космохимия : материалы международного совещания / С. Г. Глебащев [и др.]. Сыктывкар, 2003. — С. 123–125.

8. **Завёрткин, А. С.** Применение реагентов и техногенного сырья для обогащения шунгитовых пород / А. С. Завёрткин, В. И. Тяганова, А. Г. Туполев // Проблемы рационального использования в технологии строительных и технических материалов природного и техногенного сырья Баренцева региона : материалы

второй международной конференции, Петрозаводск, 2005. — С. 71–73.

9. **Тяганова, В. И.** Количественная оценка термостойкости шунгитовых пород / В. И. Тяганова, А. С. Завёрткин // Материалы первого Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. — С. 134–138.

10. **Будников, П. П.** Технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, А. С. Бережной, И. А. Булавин [и др.]. — М. : Госстройиздат, 1962. — 707 с.

11. **А. с. 1514740 СССР.** Связующее для получения огнеупорных изделий / Федорук Р. М., Питак Н. В., Хмеленко Т. П. и др. ; Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров. — № 4360417/23-33 ; заявл. 06.01.88 ; опубл. 15.10.89, Бюл. № 38.

12. **Завёрткин, А. С.** Высокоэффективная футеровка с шунгитом для желобов доменных печей // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии (оперативно-информационные материалы) / А. С. Завёрткин, В. И. Тяганова, И. Ш. Туктамышев ; отв. ред. Е. Ф. Дюккиев. — Петрозаводск : изд. Карельского филиала АН СССР, 1986. — С. 43–45. ■

Получено 17.10.17

© А. С. Завёрткин, Р. В. Садовничий, 2018 г.

*Предлагаю брошюры*

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20, 8 916 827 96 86  
Электронная почта: 06051961@yandex.ru