

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. И. КАРЯКИН и И. С. КАЙНАРСКИЙ

**О МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ В КИСЛЫХ НАВАРКАХ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 5 IV 1950)

Под и откосы кислой мартеновской печи навариваются при температуре около 1700° кварцевым песком; нами исследовались наварки из люберецкого и миллеровского кварцевых песков до и после их службы.

До воздействия металла и шлака оплавленные наварки состоят из бесцветной, местами буроватой, полупрозрачной стекловидной массы, пронизанной огромным количеством мелких закрытых, так называемых «структурных» пор<sup>(1)</sup>, имеющих округлую и овальную форму и размеры от 0,01 до 0,3 мм. Поры расположены в виде вытянутых в одном направлении потоков и цепочек, придающих наварке флюидальное, иногда слоистое сложение. Устоявшиеся наварки состоят в основном из чешуйчатого и небольшого количества игольчатого кристобалита<sup>(2, 3)</sup>, промежутки между которыми заполнены стеклом и небольшим количеством силикатов и магнетита. С поверхности наварки покрыты тонкой, темной пленкой или пористой корочкой, состоящей из буроватого стекла и магнетита.

В отработанной наварке можно выделить четыре зоны: ошлакованную, серую, черную и неизмененную.

Неизмененная зона, напоминая устоявшуюся наварку, состоит, главным образом, из чешуйчатого кристобалита и стекла; иногда в ней в незначительном количестве присутствуют игольчатый и метастабильный<sup>(4)</sup> кристобалит, сильно измененные зерна кварца, тридимит, силикаты и магнетит.

Черная зона состоит из тридимита, магнетита, небольшого количества стекла и силикатов. При переходе черной зоны в примыкающую к ней серую зону постепенно увеличивается количество чешуйчатого кристобалита, который в серой зоне составляет главную ее массу и иногда образует параметрофозы по тридимиту. В меньшем количестве присутствуют стекло, вкраплины металлического железа и в небольшом количестве силикаты.

Ошлакованная зона отличается от серой накоплением магнетита и силикатов и уменьшением количества кристобалита.

Из приведенных химических составов видно, что в отработанной и весьма ошлакованной наварках значительно уменьшается содержание  $\text{SiO}_2$  за счет увеличения содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MnO}$ , что находится в соответствии с их минералогическим составом.

Таким образом, кислые наварки состоят из кристобалита, тридимита, стекла, силикатов и магнетита, а в отработанных наварках, кроме того, присутствует металлическое железо.

Кристобалит чешуйчатый, реже игольчатый и изредка метастабильный, является основным минералом большинства наварок; более

детально эти формы кристобалита в наварках описаны нами в другой работе (3).

Тридимит встречен в черной зоне отработанных наварок в виде призматических и таблитчатых кристаллов и копьевидных двойников, иногда достигающих большого размера — до 0,7 мм; погасание кристаллов тридимита большей частью волнистое.

Кварц встречен в незначительном количестве в некоторых отработанных наварках. Зерна кварца сильно изменены, оплавлены, трещиноваты и окружены каемками метастабильного кристобалита (4). Кроме того, кварц наблюдался в виде отдельных оплавленных и вплавленных зерен на ошлакованной поверхности наварок.

Таблица 1  
Химический состав наварок  
в %

| Компонент                            | Оплавленная | Отработанная | Весьма ошлакованная |
|--------------------------------------|-------------|--------------|---------------------|
| SiO <sub>2</sub> . . .               | 97,20       | 86,78        | 71,06               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . | 0,73        | 1,85         | 2,10                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . | 0,45        | 1,92         | 10,00               |
| FeO . . .                            | 0,25        | 5,48         | 11,25               |
| MnO . . .                            | 0,83        | 0,55         | 3,70                |
| CaO . . .                            | 0,36        | 0,60         | 2,00                |
| MgO . . .                            | 0,23        | следы        | 2,20                |
| П. п. п. . .                         | 0,06        | нет          | нет                 |

Силикаты присутствуют в количестве от 1 до 7%, преимущественно в отработанных наварках. Из метасиликатов встречен бустамит и в одном образце в ничтожном количестве обнаружен  $\alpha$ -псевдоволластонит. Бустамит присутствует в виде бесцветных, реже желтоватых, блестящих шестоватых, иногда дендритовидных агрегатов с  $N_g = 1,703 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,686 \pm 0,002$ , косым погасанием и положительным знаком главной зоны; бустамит обычно находится в буроватом стекле.

Из ортосиликатов в отработанных наварках присутствует

фаялит в виде зеленовато-желтых и буроватых мелких зерен с  $N_g > 1,780$  и  $N_p = 1,780$ , в количестве от 1 до 3%. В наварках из люберецкого песка встречены в количестве до 2% желтоватые зерна с ясной спайностью, прямым погасанием с  $N_g = 1,733 \pm 0,003$ ,  $N_p = 1,705 \pm 0,003$ , принадлежащие, повидимому, CaFeSiO<sub>4</sub>, возможно, содержащему примесь MnO.

Магнетит встречен во всех исследованных наварках, за исключением некоторых свежих наварок. Его количество колеблется от следов до 18%, причем в наибольшем количестве он наблюдается в черной зоне. Магнетит присутствует в виде пылеватых включений (в стекле, реже в кристобалите и тридимите), отдельных зерен октаэдрической формы и скелетных, иногда как бы решетчатых агрегатов.

Металлическое железо встречено в отработанных наварках в виде корольков и, реже, скоплений неправильной формы.

Кремнеземистое и силикатное стекло присутствуют во всех исследованных наварках. Их количество колеблется от 5—10 до 100% (оплавленная свежая наварка). Стекло в зависимости от состава имеет различную окраску от бесцветного до темнобурого и мало прозрачного. С изменением интенсивности окраски меняется и показатель преломления от 1,460 до 1,685.

При изготовлении наварок из кварцевого песка образуется стекло, которое в процессе девитрификации превращается в чешуйчатый кристобалит, а участки, обогащенные окислами железа, иногда переходят в игольчатый кристобалит (3). Часть бурого стекла сохраняется или полностью переходит в силикаты, причем выделяется магнетит. В некоторых случаях сохраняется в небольшом количестве кварц.

Установившиеся наварки по внешнему виду похожи на «серую» зону отработанного марганцовского сводового динаса и состоят в основном из чешуйчатого и иногда игольчатого кристобалита: промежутки

между ними заполнены стеклом, в котором иногда встречаются силикаты.

В процессе службы, при высоких температурах, под воздействием расплавленных металла и шлака происходит растворение кристобалита с образованием силикатного стекла; развитие этого процесса наблюдается в шлифах. Сначала шлак в виде бурого стекла проникает в наварку по трещинам в кристобалите, разъедая и растворяя последний (см. рис. 1). В дальнейшем ширина и длина трещин увеличивается, вследствие чего наварка, состоящая из кристобалита, во всех направлениях пронизывается вытянутыми участками бурого стекла неправильной формы. По мере развития процесса количество стекла увеличивается, а кристобалит сохраняется лишь в виде мелких, изолированных



1. Проникновение бурого стекла по трещинам в чешуйчатый кристобалит.  
Николи  $\perp$ .  $\times 80$ . Репрод. 4:5

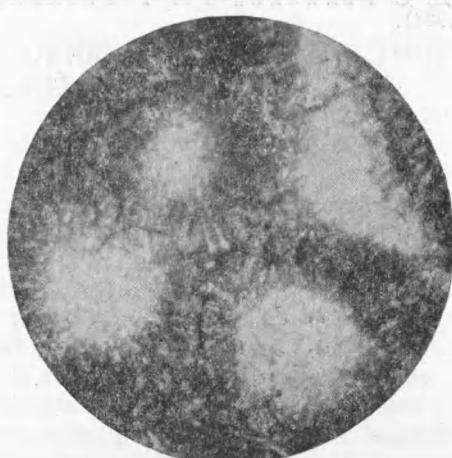


Рис. 2. Каемки игольчатого кристобалита вокруг участков чешуйчатого кристобалита. Николи  $\perp$ .  $\times 150$ . Репрод. 4:5

и корродированных участков в стекле (см. рис. 2) и, наконец, весь кристобалит переходит в стекло. При этом процессе происходит обогащение стекла кремнеземом и из него начинает выделяться игольчатый кристобалит в силу температурных колебаний в наварках и, возможно, меньшей растворимости <sup>(3)</sup>. После частичного выделения кремнезема в твердой фазе стекло становится более основным, а следовательно, менее вязким и проникает далее в толщу наварки, где снова идут процессы растворения чешуйчатого кристобалита, причем происходит обогащение нижележащих слоев наварки окислами железа и другими.

Выделившийся игольчатый кристобалит переходит в чешуйчатый, о чем свидетельствуют параморфозы чешуйчатого кристобалита по игольчатому. Железисто-марганцово-известково-кремнеземное стекло в некоторых случаях кристаллизуется в силикаты.

Процессы растворения и кристаллизации вновь чешуйчатого кристобалита идут в наварке в процессе службы непрерывно; так как в толще наварки имеет место температурный градиент, то на некотором расстоянии от ее горячей поверхности из бурого, обогащенного кремнеземом стекла вследствие понижения его температуры выделяется не кристобалит, а тридимит. При этом часть бурого стекла превращается в силикаты и в большом количестве выделяется магнетит; в результате этого процесса в наварке образуется черная зона.

Таким образом, в работающей наварке под черной ошлакованной юрочкой залегает серая кристобалитовая зона, а под ней черная, в основном тридимитовая. Если процесс тридимитизации не дошел до нижних горизонтов наварки, то под тридимитовой зоной лежит первично

образовавшаяся кристобалитовая зона. В процессе службы происходит износ наварки, вследствие чего серая зона перемещается в глубь наварки, замещая черную зону; об этом свидетельствует обильное количество параморфоз чешуйчатого кристобалита по тридимиту.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт огнеупоров  
Министерства metallurgической промышленности

Поступило  
3 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Андреев, Наварка и стойкость подины кислой мартеновской печи, Свердловск — М., 1943. <sup>2</sup> И. С. Кайнарский и Л. И. Каракин, ДАН, 64, № 6 (1949). <sup>3</sup> Л. И. Каракин и И. С. Кайнарский, ДАН, 70, № 6 (1950). <sup>4</sup> Д. С. Белянкин и Н. Г. Кознакова, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в. 6 (1934).