

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 буровой, полупрозрачной стекловидной массы, пронизанной огромным количеством мелких закрытых, так называемых «структурных» пор ⁽¹⁾, 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 ^(2, 3), 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 ⁽⁴⁾ 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 параморфозы по тридимиту. В меньшем количестве присутствуют стекло, каплины 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 SiO_2 за счет увеличения содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO и 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 встречается 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 встречается 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.

Химический состав наварок
в %

Компонент	Оплавлен- ная	Отработан- ная	Весьма ошлако- ванная
SiO ₂ . . .	97,20	86,78	71,06
Al ₂ O ₃ . . .	0,73	1,85	2,10
Fe ₂ O ₃ . . .	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 встречается бустамит и в одном образце в ничтожном количестве обнаружен α-псевдоволластонит. Бустамит присутствует в виде бесцветных, реже желтоватых, лучисто-шестоватых, иногда дендритовидных агрегатов с $N_p = 1,703 \pm 0,002$, $N_p = 1,686 \pm 0,002$, 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 $N_p > 1,780$ и $N_p = 1,780$, в количестве от 1 до 3%. В наварках из люберецкого песка встречаются в количестве до 2% желтоватые зерна с ясной спайностью, прямым погасанием с $N_p = 1,733 \pm 0,003$, $N_p = 1,705 \pm 0,003$, принадлежащие, повидимому, CaFeSiO_4 , возможно, содержащему примесь MnO.

Магнетит встречается 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 встречается в отработанных наварках в виде корольков и, реже, скоплений неправильной формы.

Кремнеземистое и силикатное стекла 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 темнубурого 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 мартеновского сводового динаса и состоят в основном из чешуйчатого и иногда игольчатого кристобалита: промежулки

между ними заполнены стеклом, в котором иногда встречаются силикаты.

В процессе службы, при высоких температурах, под воздействием расплавленного 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. Никколи \perp . $\times 80$. Репрод. 4:5

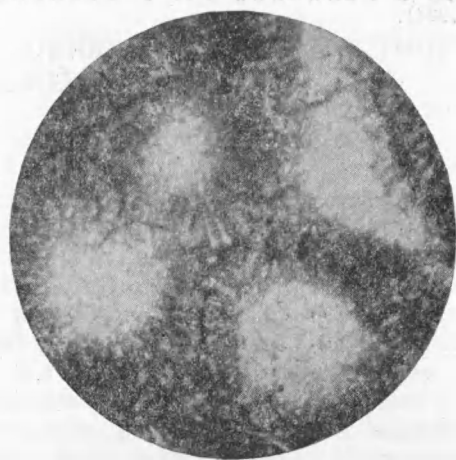


Рис. 2. Каемки игольчатого кристобалита вокруг участков чешуйчатого кристобалита. Никколи \perp . $\times 150$. Репрод. 4:5

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 ⁽³⁾. 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 корочкой залегают 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 металлургической промышленности

Поступило
3 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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