

*А. С. Заверткин, В. И. Тяганова*

## **ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ В СРАВНИТЕЛЬНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ С КАРЕЛЬСКИМИ ШУНГИТСОДЕРЖАЩИМИ ПОРОДАМИ**

Вопросы комплексного использования минерального сырья находятся в тесной связи с проблемой экологии. Также актуален и вопрос об утилизации отходов горной промышленности. С целью охраны окружающей среды и улучшения условий труда в литейном производстве предпочтительнее использовать жидкостекольные смеси благодаря их нетоксичности. Однако такие смеси имеют неудовлетворительную выбиваемость, т. е. требуют больших затрат на удаление стержней из отливок. Для улучшения выбиваемости стержней в смеси добавляют различные минеральные добавки, в частности, углеродсодержащие: черный и серебристый графит, сажу, кокс и др. Все это дорогостоящие материалы.

Ранее проведенные исследования показали, что для приготовления противопригарных красок и паст, а также в качестве разупрочняющей добавки в жидкостекольные смеси (по  $\text{CO}_2$ -процессу) может быть использована шунгитсодержащая порода Зажогинского месторождения (Карелия) с содержанием углерода более 30 мас. % (Калинин и др., 1984). Кроме того, могут быть использованы горные породы, температура дегидратации которых соответствует температуре прогрева стержневой смеси. К таким породам относятся нигозерский сланец и тальк-хлоритовая порода Костомукшского месторождения (Тяганова и др., 1983). Предложенный механизм разупрочняющего действия исследованных добавок позволяет прогнозировать возможность использования в литейном деле для этих же целей ряд других горных пород (Калинин и др., 1987).

Данная работа обобщает результаты, полученные при испытаниях углеродсодержащих пород Карелии Зажогинского и Нигозерского месторождений и месторождений Бакырчик и Семипалатинск (Казахстан) в литейном производстве при приготовлении противопригарных красок и в качестве разупрочняющих добавок в стержневые и формовочные смеси. Дериватографические исследования показали, что минеральная составляющая пород в основном представлена такими же минералами, как и в шунгитовой породе Зажогинского месторождения и нигозерском сланце, а именно: кварцем, слюдой, хлоритом, карбо-

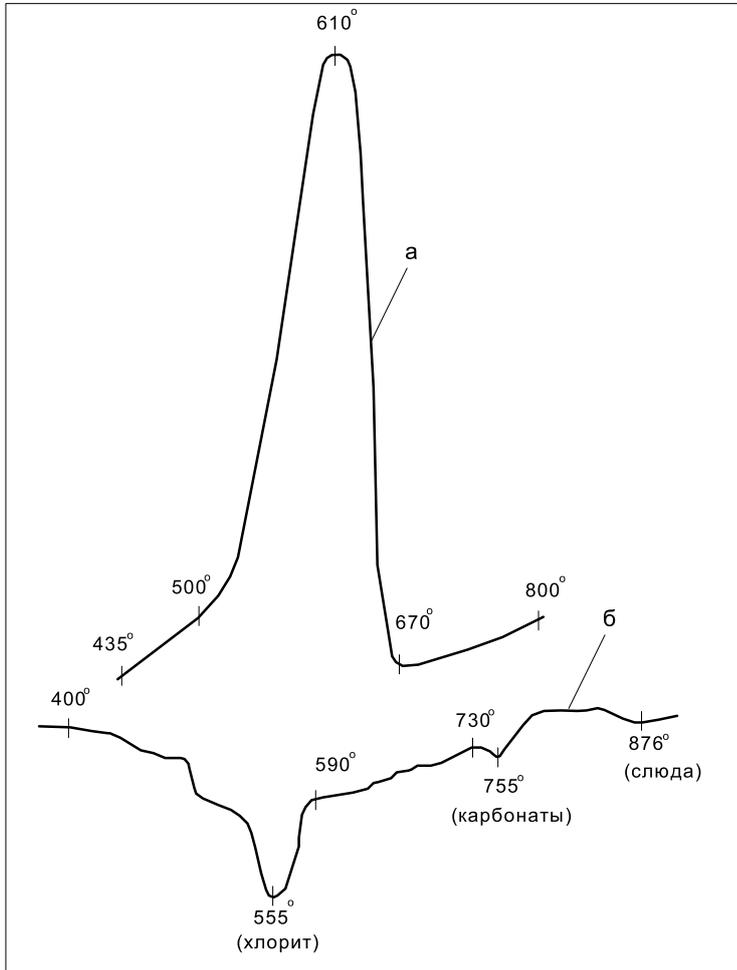
натами. Термограммы проб с большим содержанием углерода, от 9 мас. % и выше (пробы «С», «М», 1–5), идентичны термограмме шунгитовой породы (рис. 1, 2), а с небольшим, 3% и менее (проба 6), – термограмме нигозерского сланца (рис. 3). Структурное сходство шунгитовой породы с пробами 1–5, а нигозерского сланца – с пробой 6 также явилось предпосылкой для их изучения и использования для вышеуказанных целей.

Испытания углеродсодержащих пород Карелии и Казахстана проводились на АО «Петрозаводскмаш», Тихвинских производствах «Кировский завод» (г. Тихвин, Ленинградской обл.), АО «Невский машиностроительный завод» (г. С.-Петербург) и др. Противопригарные краски готовились на основе естественных пород (пробы 1, 2, м-ние Семипалатинск), а также породы, обогащенной методом флотации (пробы «С» и «М», м-ние Бакырчик). Содержание углерода по данным дериватографии составляло, мас. %: для проб 1, 2 – 20 и 9%; для проб «М» и «С» – 77,2 и 76,4% соответственно. Содержание фракции <70 мкм в пробах: «М» – 80%, «С» – 86%, в необогащенных – 100%. Стержни-образцы для испытания красок изготавливались из жидкостекольной смеси по  $\text{CO}_2$ -процессу. Покраска осуществлялась методом окунания один раз, сушка проводилась на воздухе. Чугун СЧ-20 выплавляли в лабораторной индукционной печи ИСТ-0063. Температура заливки 1633–1693 °К. Для сравнения были приготовлены краски на основе шунгита, графита и талька. Составы, свойства красок и характеристика качества поверхности отливок представлены в табл. 1–2.

В жидкостекольных смесях были испытаны породы месторождения Семипалатинск, использованные при приготовлении красок (пробы 1, 2), и месторождения Бакырчик с разным содержанием углерода и различным типом минеральной составляющей: проба 3 – с миграционным углеродом; 4 – милонитизированная; 5 – сланцевая; 6 – окремненная (вспучивающаяся, как и нигозерский сланец, при 1373 °К). При испытаниях смесей в традиционной смеси производилась частичная замена кварцевого песка на минеральную добавку в количестве 3, 6 и 10 мас. %.

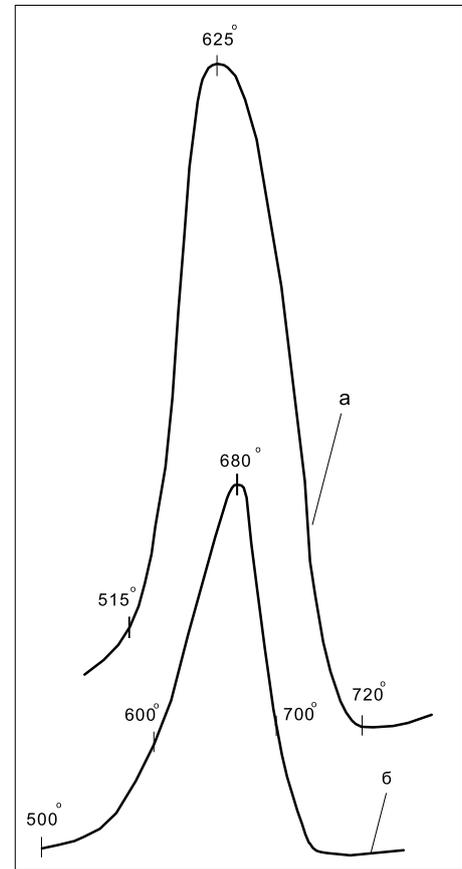
Фракционный состав добавки, мас. %: остаток на сите 1 мм – 11,8; 0,63 мм – 20,5; 0,4 мм – 15,8; 0,315 мм – 5,5; 0,2 мм – 14,6; 0,16 мм – 4,7; 0,1 мм – 11,3; менее 0,1 мм – 16,0. Свойства смесей определялись по общеизвестным методикам (Лясс, 1965), выбиваемость – на польской установке (тип LVW-C). Образцы-стержни высотой и

диаметром 50 мм устанавливались в песчаные формы и заливались чугуном. Выбивка производилась на специальном копре с бойком. Количество ударов, необходимых для пробивки стержня, отсчитывалось счетчиком, а затем производился расчет работы выбивки. Составы и свойства смесей приведены в табл. 3–4.



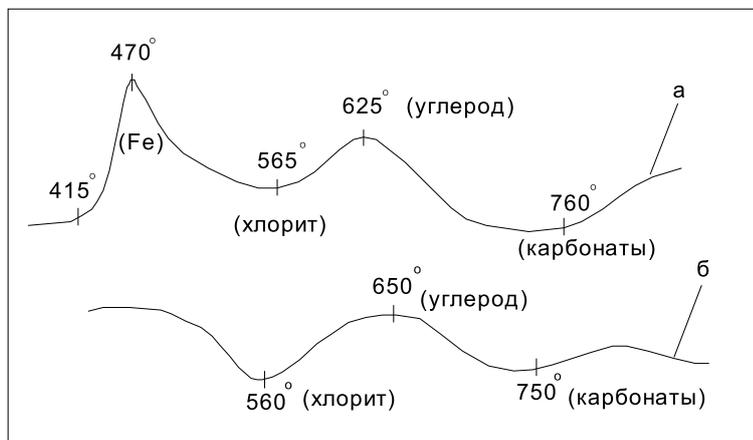
**Рис. 1. Термограммы углеродсодержащей породы месторождения Бақырчик:**

а – окислительная атмосфера, б – инертная (He)



**Рис. 2. Термограммы углеродсодержащих пород:**

а – обогащенной породы месторождения Бақырчик (проба «М»), б – пиритсодержащей породы Жагогинского месторождения (Карелия)



**Рис. 3. Термограммы углеродсодержащих пород:**

а – кремнистой породы месторождения Бақырчик, б – нигозерского сланца (Карелия)

Таблица 1  
Составы противопопригарных красок

Компоненты	Состав краски, объемные %												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Проба «С»	50	38	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Проба «М»	–	–	50	38	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Проба 1	–	–	–	–	50	38	–	–	–	–	–	–	–
Проба 2	–	–	–	–	–	–	50	38	–	–	–	–	–
Графит черный	–	–	–	–	–	–	–	–	50	38	–	–	–
Графит серебристый	–	12	–	12	–	12	–	12	–	12	–	12	15
Шунгит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50	38	–
Тальк	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	27
Лак, ВЛ-557	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	58

Свойства противопопригарных красок и покрытий

Свойства	Покрытие												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Внешний вид	Однородная поверхность без пузырей и подтеков												
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1130	1145	1125	1140	1150	1130	1170	1140	1120	1140	1160	1150	1140
Условная вязкость, с	13	15	14	16	14	13	14	13	15	14	13	12	16
Седиментационная устойчивость, %	96	93	95	94	97	95	98	94	98	93	99	96	92
Прочность слоя к истиранию, кг/мм	Более 2												

Примечание. Пробы «С», «М» – месторождение Бакырчик, пробы 1, 2 – месторождение Семипалатинск (содержание углерода 20 и 9 мас. % соответственно).

Таблица 2  
Характеристика качества поверхности образцов-отливок

Покрытие	Чистота поверхности, усл. баллы	Характеристика поверхности отливки
1	7,8	Поверхность отливки чистая, без дефектов
2	8	Поверхность чистая, без дефектов
3	7,5	Поверхность чистая, дефектов нет, низ отливки вороненого цвета
4	8	Поверхность чистая, без дефектов и пригара
5	4	Пригар местами пятнами 5×7 мм, раковины газовые и усадочные
6	5	Пригар значительно больше, чем с заводским покрытием, но меньше, чем с покрытием 13
7	6	Пригар в горячей зоне отливки местами 2×3 мм. Основная поверхность чистая от пригара
8	7	Чистота поверхности лучше, чем с 6-м покрытием, но хуже, чем с 13-м
9	9	Поверхность отливки чистая, пригар незначительный
10	8	Поверхность чистая, дефектов на поверхности отливки нет
11	9	Пригар незначительный, но больше, чем с составом 9. На поверхности имеются включения размером 5×5 мм, раковины диаметром Ø2–3 мм, ужимины
12	8	Пригар отсутствует, но на поверхности редкие поры диаметром Ø1–2 мм
13	8	Пригар незначительный. Поверхность отливки без дефектов

Таблица 3  
Составы и свойства жидкостекольных смесей с минеральными добавками по СО-процессу  
(С – содержание углерода, мас. %)

Компоненты смеси	Содержание, мас. %						
	1	2	3	4	5	6	7
Кварцевый песок К0315Б	90	90	90	90	90	90	100
Порода с миграционным углеродом (С – 40%)	10	–	–	–	–	–	–
Милонитизированная порода (С – 18%)	–	10	–	–	–	–	–
Сланцевая порода (С – 12%)	–	–	10	–	–	–	–
Окремненная порода (С – 3%)	–	–	–	10	–	–	–
Шунгит (С – 32%)	–	–	–	–	10	–	–
Нигозерский сланец (С менее 1%)	–	–	–	–	–	10	–
Жидкое стекло, М-2,95; ρ – 1480 кг/м	6	6	6	6	6	6	6
Едкий натр, ρ – 1200 кг/м	1	1	1	1	1	1	1
Физико-механические свойства смесей							
Газопроницаемость, усл. ед.	163	270	259	313	275	270	239
Влажность, %	4,0	3,8	4,1	4,1	3,9	3,9	3,6
Осыпаемость, %	0,24	0,12	0,06	0,19	0,13	0,20	0,15
Прочность образцов на сжатие, мПа	1,62	1,64	1,65	1,36	1,65	1,87	1,10
Прочность образцов на разрыв, мПа	0,17	0,17	0,19	0,17	0,17	0,16	0,13
Выбиваемость (польская методика), Дж	720	782	830	949	649	1487	2581

Примечание. Минеральные добавки с содержанием углерода 40, 18, 12 и 3 мас. % приготовлены из пород месторождения Бакырчик.

Таблица 4

## Составы и свойства формовочных смесей с минеральными добавками

Компоненты смеси	Составы смесей, мас. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Кварцевый песок К02Б	94	97	94	97	94	94	97	100
Проба 1 (С – 9%)	6	3	–	–	–	–	–	–
Проба 2 (С – 20%)	–	–	6	3	–	–	–	–
Шунгит (С – 32%)	–	–	–	–	6	3	–	–
Графит серебристый	–	–	–	–	–	–	3	–
Жидкое стекло М-2-95, ρ – 1490 кг/м	6	6	6	6	6	6	6	6
Едкий натр, ρ – 1200 кг/м	1	1	1	1	1	1	1	1
Физико-механические свойства формовочных смесей								
Газопроницаемость, усл. ед.	145	146	137	138	131	149	110	157
Влажность, %	3,5	3,8	3,9	3,9	3,8	4,0	3,9	3,8
Осыпаемость, %	0,08	0,17	0,05	0,03	0,08	0,18	0,11	0,10
Прочность образцов на сжатие, мПа	2,01	1,93	2,19	2,08	1,71	1,67	0,72	1,43
Прочность образцов на разрыв, мПа	0,29	0,29	0,26	0,26	0,27	0,22	0,15	0,20
Выбиваемость, Дж	140	185	87	82	57	114	56	126

Примечание. Пробы 3–4 – месторождение Семипалатинск.

В результате заводских испытаний было установлено, что качество противопригарных красок на основе проб «С» и «М» не уступает заводским составам 10, 13, а по седиментационной устойчивости они превосходят последние (табл. 1).

Чистота поверхности отливок, окрашенных красками, содержащими обогащенную породу (пробы «М» и «С»), не уступала по качеству покрытиям, содержащим черный графит (табл. 1–2, составы 1, 3, 9), и превосходила по чистоте поверхность отливок, полученных с использованием талька и серебристого графита (составы 10, 13). При частичной замене обогащенной пробы на серебристый графит (составы 2, 4) качество поверхности отливки сохраняется (табл. 2). В ходе испытаний пробы 2 (табл. 1–2, составы 7, 8) с небольшим содержанием углерода (9 мас. %) выявлено, что качество поверхности данных отливок было значительно ниже, чем с заводским покрытием. Помимо пригара, краски этих составов приводят к появлению на поверхности отливок газовых раковин. Использование в качестве наполнителя породы с более высоким содержанием углерода (20 мас. %), а также частичная замена породы на серебристый графит (составы 5, 6) позволили несколько улучшить качество поверхности чугуна литья, однако чистота поверхности все же уступает покрытиям традиционного состава и составам с графитом и тальком (составы 9, 13). Несколько хуже получен результат при использовании шунгита в качестве наполнителя краски (состав 11) по сравнению с пробами «М» и «С» обогащенной породы. На поверхности отливок имели место поры, небольшие раковины, ужимины. Частичная замена шунгита на графит привела к улучшению качества поверхности литья (состав 12).

Из полученных данных можно сделать следующий вывод: краски, приготовленные на основе обогащенных пород месторождения Бакырчик, могут быть рекомендованы для использования в литейном производстве при выплавке чугуна взамен черного графита и талька. Использование небогатых пород возможно лишь при частичной замене последних.

Предварительное опробование смесей с углеродсодержащими добавками (месторождение Семипала-

тинск) в количестве 3 и 6 мас. % показало, что их введение позволило улучшить прочность смесей в сравнении с традиционной смесью (табл. 3). Отмечена положительная тенденция к снижению работы, затрачиваемой на выбивку образцов-стержней, а также ее зависимость от содержания углерода в породе. Дальнейшее изучение смесей с использованием в качестве добавок пород месторождения Бакырчик в основном подтвердило результаты предварительного опробования (табл. 4).

Анализ экспериментальных данных показывает, что введение минеральных добавок в смеси позволяет улучшить их физико-механические свойства по сравнению с традиционным составом и составом с графитом. Прослеживается определенная зависимость работы, затрачиваемой на выбивку образцов-стержней, от содержания углерода в породе. Увеличение содержания углерода приводит к уменьшению данного показателя. Так, введение в смесь минеральной добавки с содержанием углерода 40% позволило снизить работу, затрачиваемую на выбивку стержней, в 3 раза по сравнению с традиционной смесью – 720 и 2581 Дж соответственно (табл. 4, составы 1, 7). Труднее выбивались смеси, в которых были использованы добавки с меньшим содержанием углерода (составы 2–4). Работа выбивки максимальна для смеси 4 и составляет 949 Дж. Смесь с добавкой шунгита (состав 5) легче выбивалась, чем смесь, в состав которой входила порода с миграционным углеродом (состав 1), несмотря на меньшее, по сравнению с последней, содержание углерода. Работа выбивки определяется не только содержанием углерода, но его характером распределения в породе, а также составом минеральной части. Известно, что миграционный углерод может находиться в виде прожилков или отдельных включений (Тяганова, Зверев, 1999). В шунгитовой породе Зажогинского месторождения углерод распределен более равномерно, чем в породе с миграционным углеродом (проба 3), поэтому разупрочняющий эффект данной добавки больше. Несколько неожиданный результат был получен с нигозерским сланцем. Известна его способность к вспучиванию при нагреве, приводящая

за счет этого эффекта к разупрочнению смеси после заливки формы металлом (Шунгиты., 1975). Разупрочняющий эффект этой добавки, тем не менее, был минимальным по сравнению со всеми остальными, по-видимому, вследствие недостаточного прогрева смеси из-за охлаждения чугуна и, как следствие, недостаточного вспучивания зерен сланца.

Таким образом, проведенные испытания углеродсодержащих пород Карелии Зажогинского и Нигозерского месторождений и месторождений Бақырчик и Семипалатинск (Казахстан) показали перспектив-

ность использования в противопопригарных красках обогащенных проб или частичной замены ими графита. Положительный результат, полученный при испытаниях смесей с добавками этих пород, свидетельствует о перспективности их использования в этом направлении, с учетом дефицитности графита и талька и дальности транспортирования. Для окончательного вывода необходимо проведение крупномасштабных испытаний противопопригарных красок и смесей с породами этих месторождений, а также расширение диапазона по содержанию углерода.

## ЛИТЕРАТУРА

*Калинин Ю. К., Китаев Ю. С., Заверткин А. С.* Шунгитсодержащие разупрочняющие добавки в жидкостекольных смесях // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 157–164.

*Калинин Ю. К., Заверткин А. С., Тяганова В. И.* Шунгитсодержащие разупрочняющие добавки в жидкостекольных смесях по CO<sub>2</sub>-процессу // Прогрессивные формовочные смеси, технология их приготовления и использования в литейном производстве. Минск, 1987. С. 21.

*Лясс А. С.* Быстротвердеющие смеси. М., 1965. 329 с.

*Тяганова В. И., Зверев А. А.* Формы распределения углерода и их влияние на электрическую проводимость шун-

гитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск, 1998. С. 106–108.

*Тяганова В. И., Заверткин А. С., Володина С. В.* Тальксодержащие сланцы как разупрочняющие добавки стержневых смесей // Вскрышные породы Костомукшского железорудного месторождения и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1983. С. 122–125.

*Шунгиты Карелии* и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск, 1975. С. 126–140.