

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), д. т. н. **Ф. Л. Капустин**¹,
 к. т. н. **А. А. Пономаренко**¹, к. т. н. **К. Г. Земляной**¹, **З. Г. Пономаренко**²,
 к. г.-м. н. **Л. П. Яковлева**², **Л. А. Речнева**², **А. Ю. Колобов**²

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 553.042.002.68:666.76.001.8]:549.6

ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы

Предложен вариант химико-минеральной классификации техногенного огнеупорного сырья. Рассмотрены вторичные минеральные ресурсы существенно кремнеземистого состава, представленные четырьмя крупномасштабными техногенными образованиями. Разработана безотходная технология переработки некондиции с получением обогащенного сырья для производства кварцитового заполнителя марки ЗКВ-97, строительного щебня, гравия и песка. Установлена пригодность мелкозернистой фракции кремнеземистых отходов (хвостов обогащения) для получения формовочных, фильтровальных строительных материалов, а также в качестве сырья для производства некоторых марок тарного стекла и других материалов. Показана возможность применения продуктов регенерации отработанной формовочной смеси для изготовления качественного коксового динаса. Выполнено комплексное исследование микрокремнезема, на основании которого разработаны перспективные направления его утилизации.

Ключевые слова: кремнезем, некондиционный кварцит, хвосты обогащения, формовочный песок, микрокремнезем, техногенное сырье, вторичные минеральные ресурсы.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Количество промышленных отходов за последние 100 лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых техногенных отходов более 25 млрд т. Из этого количества почти третья часть (>7 млрд т) приходится на Россию. На территории РФ на начало 2013 г. накоплено более 90 млрд т отходов производства и потребления. Площадь, занимаемая зонами организованного захоронения отходов, составляет более 400 тыс. га. Геоэкологические проблемы техногенных отходов связаны не только с охраной окружающей среды, но и непосредственно с экономическим развитием регионов. Образование отходов служит также показателем нерационального использования природных ресурсов, в то время как запасы многих из них находятся на грани истощения. Поэтому реабилитация промышленных отходов представляется актуальной природно-ресурсной, природоохранной, геоэкологической и экономической задачей.

Утилизация отходов является, с одной стороны, средством повышения эффективности про-

изводства и сбережения ресурсов, а с другой — естественным, обязательным условием восстановления равновесия в биосфере, поскольку позволяет снизить нагрузку на экосистемы и повысить их устойчивость. В России действуют различные федеральные и региональные программы, основная цель которых — обеспечение базовых условий для экологически безопасного устойчивого развития страны через создание нормативной, естественно-научной и технологической базы, т. е. единой государственной политики в сфере обращения с отходами на всех уровнях, обеспечение стабилизации, а в дальнейшем сокращение и ликвидация загрязнения окружающей среды отходами, а также выход на экономию природных ресурсов за счет максимального вторичного вовлечения отходов в хозяйственный оборот. Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Оно включает извлечение из промышленных отходов ценных и дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и других элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными свойствами взамен природных, традиционных материалов и металлов. Реализация этой стратегии позволит существенно, более



В. А. Перепелицын
 E-mail: pva-vostio@bk.ru

чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны.

В настоящее время в огнеупорной и керамической промышленности России резко обострились проблемы обеспечения качественным магнезиальным, алюмосиликатным, высокоглиноземистым, циркониевым сырьем, а также графитом и хромитом. Многолетний опыт деятельности Восточного института огнеупоров показал, что одним из путей выхода из сырьевого кризиса является использование техногенных минеральных ресурсов. За последние 90 лет в Уральском регионе накоплено более 15 млрд т вторичного минерального сырья. Главными поставщиками техногенного сырья являются горнодобывающая и металлургическая промышленность, а также теплоэнергетика, использующая твердое топливо. Среди многочисленных разновидностей вторичного минерального сырья, кроме огнеупорного лома отработанной футеровки тепловых агрегатов, имеются разнообразные неорганические материалы и вещества, которые могут быть использованы в огнеупорной промышленности. В связи с жесткими требованиями к огнеупорности только около 1,0 % общего объема вторичных минеральных ресурсов может быть использовано в качестве сырья для производства огнеупоров [1–3].

ХИМИКО-МИНЕРАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ

Предлагается следующая классификация 15 групп техногенного сырья по химико-минеральному составу, мас. %:

1. Кремнеземистое ($\text{SiO}_2 \geq 90$).
2. Алюмосиликатное (система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, каждого оксида 10–90).
3. Корундовое (глиноземистое, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90$).
4. Магнезиальное ($\text{MgO} \geq 90$).
5. Магнезиально-шпинелидное (система $\text{MgO--R}_2\text{O}_3$, где R_2O_3 — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , Mn_2O_3 , $\text{MgO} > \sum \text{R}_2\text{O}_3$).
6. Магнезиально-силикатное (система MgO--SiO_2 , $\text{MgO} > 50$).
7. Магнезиально-известковое (система MgO--CaO при соотношении компонентов $(70:30) \div (30:70)$).
8. Известково-силикатное (система CaO--SiO_2 , CaO 65–75, SiO_2 25–35).
9. Известково-алюминатное (система $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$, CaO 8–30, Al_2O_3 70–92).
10. Известковое ($\text{CaO} \geq 90$).
11. Цирконийсодержащее (система $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, $\text{ZrO}_2 \geq 5$).
12. Карбидкремнийсодержащее (система $\text{SiC--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, $\text{SiC} \geq 10$).
13. Углеродсодержащее (система $\text{RO--R}_2\text{O}_3\text{--RO}_2\text{--C}$, где RO — CaO , MgO , BaO ; R_2O_3 — Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 ; RO_2 — ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2).

14. Азотсодержащее (система $\text{Si--Al--Ti--O}_2\text{--N}_2$, $\text{N}_2 \geq 5$).

15. Специальное (бориды, силициды, соединения РЗЭ различных химических классов, оксикарбиды, оксинитриды и др.).

Предлагаемый вариант химико-минеральной классификации включает 15 потенциальных групп материалов вторичных ресурсов неорганического состава, которые могут быть использованы в той или иной мере при производстве огнеупоров и керамики в качестве главного компонента шихты или функциональных добавок. Эта классификация, безусловно, не может претендовать на полное включение в систематику всех известных и применяемых в настоящее время при производстве новых тугоплавких соединений других химических классов (частично отнесенных к 15-й группе): хромитов (LaCrO_3), сложных оксидов ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — иттрий-алюминиевый гранат), фосфатов (AlPO_4 и др.), титанатов (CaTiO_3 , SrTiO_3 и др.), а также ряда металлов с высокой температурой плавления (W , Mo , Cr и др.), всего более 150 веществ. Каждая группа вторичного минерального сырья, в свою очередь, содержит, как правило, несколько техногенных материалов, каждый из которых обладает не только достаточной огнеупорностью, но и комплексом других ценных свойств. По современной полифункциональной концепции, любое первичное (природное) или вторичное (синтетическое или техногенное) сырье имеет совокупность физико-химических свойств, позволяющих его использование в качестве сырьевого материала в двух и более отраслях промышленности. Например, корунд и карбид кремния не только износостойчивые огнеупорные материалы, но и качественные абразивы, а карбид кремния еще и отличный высокотемпературный электронагреватель. Следовательно, каждый минерал (неорганическое соединение) и тем более полифазные материалы, в том числе техногенные, является многофункциональным сырьем [1–4].

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СОСТАВА

Среди минералов и горных пород в земной коре наиболее распространены кремнезем и силикаты. На долю кварца и других разновидностей кремнезема приходится около 12 мас. % вещества литосферы. Кварц является главным породообразующим минералом многих осадочных, метаморфических и магматических горных пород: песков, песчаников, кварцитов, сланцев, глин, гранитоидов и др. Наибольший ассортимент промышленной продукции в мире производят в основном из двух видов кремнеземистого природного сырья: кварцита (динас, кристаллический кремний, карбид кремния, кремнистые ферросплавы) и

кварцевого песка (стекло, тонкая керамика, формовочные материалы и др.). В настоящее время многие месторождения чистых кварцевых материалов практически полностью выработаны, в связи с чем интенсивно разрабатываются альтернативные технологии переработки техногенного кремнеземистого сырья.

Для огнеупорной и металлургической промышленности Урала главными поставщиками кварцита являются уральские предприятия: «Динур», «Бакальское рудоуправление» и «Бобровский кварцит». Наибольшие запасы техногенного кварцитового сырья накоплены в «Динур». Вторичные минеральные ресурсы (ВМР) «Динур» представлены крупнотоннажными некондиционными кварцитами (>0,6 млн т) и отходами обогащения сырья (>0,5 млн т).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОНДИЦИОННОГО КВАРЦИТА

За 85-летний период эксплуатации месторождения Гора Караульная в отвалах накоплены некондиционные, засланцованные кварциты, содержащие до 10 % и более примесей сланцев ($SiO_2 < 97\%$). В 80-е годы прошлого столетия ВостИО совместно с Первоуральским динасовым заводом исследовали возможности эффективного использования некондиции [4]. Изучены вещественный состав и свойства этих ВМР, разработана простая технология их обогащения и производства огнеупорного бетона на основе обогащенного сырья [5]. Результаты этой работы приведены ниже.

Некондиционный кварцит того периода характеризовался плотной слоистой текстурой, неравномерной пятнистой темно-серой окраской, тонкокристаллической структурой. Основным минерал — кварц, максимальный размер зерен которого достигает 0,5 мм. Основные примеси в сырье представлены двумя разновидностями сланца в виде тесного прорастания в кварците, а также отдельных агрегатов. Изучение микротвердости отдельных проб засланцованного кварцита показало, что при тесном прорастании сланца в кварците значение микротвердости отдельных зон находится в пределах одного порядка (табл. 1). При определении предела прочности при сжатии образцов из кондиционного кварцита и сланца выявлено резкое различие в их значениях. Так, предел прочности при сжатии образцов-кубов из кондиционного кварцита составляет 185,5–296,2 МПа, из чистого сланца 29,6–77,5 МПа. Следовательно, сланцесодержащие породы, как более мягкие, должны легче разрушаться при дроблении и переходить при

измельчении в класс тонких фракций. Исходя из этого, экспериментально установлен положительный эффект механического обогащения засланцованного кварцита путем избирательного дробления, классификации и выделения мелких фракций, содержащих значительное количество сланцевой составляющей.

Для подтверждения результатов экспериментальных исследований институтом совместно с «Динур» в карьере месторождения Гора Караульная была отобрана представительная проба некондиционного кварцита следующего состава, мас. %: SiO_2 95,2–96,4, Al_2O_3 1,6–2,0, Fe_2O_3 0,6–1,2. Огнеупорность пробы 1710 °С, массовая доля сланца 7 %. На дробильно-сортировочной фабрике завода осуществлено дробление засланцованного кварцита на щековой (ШДП 12×45) и конусной (КСД-1750) дробилках до получения фракции мельче 100 мм. На Опытном заводе ВостИО выполнено механическое обогащение щебня путем дробления на щековой и валковой дробилках и отсева на грохоте (сетка с ячейкой 25 мм). Результаты определения количественного выхода дробленого кварцита по фракциям и их качественные характеристики приведены в табл. 2. Качество кварцита улучшается с увеличением крупности зерен. Выявлено, что во фракциях мельче 10 мм в связи с увеличением содержания сланца снижаются массовая доля SiO_2 и огнеупорность. Было принято решение об использовании для изготовления кремнеземистого заполнителя фракции крупнее 25 мм; фракции мельче 25 мм решено использовать как строительный щебень. Подготовка опытного заполнителя осуществлялась в условиях Опытного завода ВостИО путем дальнейшего помола надрешетного продукта (>25 мм) в валковой дробилке и шаровой мельнице до рационального зернового состава. Полученный таким образом кварцитовый порошок (кремнеземистый заполнитель) по основным показателям (табл. 3) удовлетворял требованиям ТУ 14-8-92-74 (марка

Таблица 1. Микротвердость отдельных проб засланцованного кварцита

Номер пробы	Микротвердость, МПа	
	интервал значений для пробы	среднее значение
1	1524, 1500, 1430, 1430, 1430, 1300	1462
2	1300, 1500, 1430, 1500, 1590	1476
3	1590, 1590, 1430, 1500, 1430	1508

Таблица 2. Показатели свойств дробленого засланцованного кварцита

Фракция, мм	Массовая доля фракции, %	Содержание, мас. %			Огнеупорность, °С
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
100–50	28,4–34,1	97,0	1,77	0,40	1730–1750
50–25	19,7–30,1	97,1	1,70	0,43	1730
25–10	13,8–23,8	96,8	1,72	0,50	1710–1730
10–5	10,8–14,0	96,4	1,80	0,87	1670–1690
<5	Остальное	90,6	4,50	2,20	1580–1610

Таблица 3. Свойства опытного заполнителя

Показатели	Требования ТУ 14-8-92-74 (марка ЗКМ-97)	Опытный заполнитель
Массовая доля, %:		
SiO ₂ , не менее	97,0	97,7–98,3
Al ₂ O ₃ , не более	1,6	0,7–1,7
Fe ₂ O ₃ , не более	0,6	0,6
Огнеупорность, °С, не ниже	1730	1730–1750
Зерновой состав — проход, %, через сетку:		
№ 32	95–100	90
№ 05	30–45	44,6

ЗКМ-97, теперь марка ЗКВ-97 по ГОСТ 23037, смесь классов № 4 и 5).

Промышленные испытания опытного кремнеземистого заполнителя из обогащенного некондиционного кварцита проведены в наливных футеровках 175-т сталеразливочных ковшей конвертерного производства НТМК. Монолитные футеровки готовили по существующей на комбинате технологии из самотвердеющего кремнеземистого бетона следующего состава, мас. %: кварцитовый порошок 97–98, феррохромовый шлак 2–3, жидкое стекло 18–20 (сверх 100 %). Были изготовлены три опытные футеровки. Продолжительность изготовления футеровки 60–70 мин, процесса твердения 60–80 мин. Наливные футеровки сушили при вертикальном положении ковша природным газом в течение 8–10 ч. Из ковшей с опытными футеровками разливали кипящие, спокойные и полуспокойные стали. Температура металла 1580–1620 °С, длительность его пребывания в ковше 25–60 мин. Металл во всех ковшах подвергался продувке аргоном. Стойкость опытной футеровки 25, 22 и 26 наливов. Средняя стойкость футеровки из шамотного ковшевого кирпича в период промышленных испытаний 19–20 наливов. Сравнительная стойкость наливной футеровки из кондиционного первоуральского кварцита 20 наливов. Следует отметить равномерный износ по всей поверхности опытной футеровки. Износ за плавку составил, мм: 3,5–4,0 внизу, 2,0–2,5 в середине, 3,0–3,5 сверху.

Промышленные испытания показали возможность и перспективность использования предварительно обогащенного и молотого до рационального зернового состава некондиционного кварцита в качестве заполнителя при изготовлении наливной монолитной футеровки, разработана его технология. Для получения кремнеземистого заполнителя из некондиционного кварцита в «Динур» предусматривается рассев материала после дробления на двухситном грохоте на три фракции: крупнее 50 мм, идущую на повторное дробление (10 %), 25–50 мм, идущую на помол в стержневую мельницу (45 %), и мельче 25 мм. Последняя фракция вновь разделяется на следующем грохоте на фракции

5–25 (38 %) и мельче 5 мм (7 %). Фракция 5–25 мм представляет собой строительный щебень. Фракция кварцита мельче 5 мм как отход направляется в отвал и в дальнейшем используется как строительный песок.

В результате исследований разработана безотходная технология переработки некондиционного отвального кварцита с получением огнеупорного заполнителя (марки ЗКВ-97), строительного щебня и песка. Таким образом, крупные запасы некондиции являются резервной сырьевой базой завода для производства огнеупорных и строительных материалов.

ХВОСТЫ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦИТА

В соответствии с принятой в «Динур» технологической схемой производства высококачественного динаса для коксовых батарей и футеровки сводов стекловаренных печей кварцит после дробления подвергается обогащению с получением кондиционной фракции крупнее 5 мм, а более мелкие фракции сырья — хвосты обогащения текущего выхода — отправляются в шламовое хранилище (шлам-прудук). Сухой шлам прежних лет находится в отвалах. Суммарные запасы хвостов обогащения около 0,57 млн т.

Шламовые и сухие хвосты обогащения неоднократно были объектом изучения работников завода, специалистов ВостИО и Уральского федерального университета. Наиболее полные исследования выполнены в 1976, 1993, 1996 и 2016 гг. Цель исследований — определение химико-минерального состава, гранулометрии и качества шламового и отвального материала и сравнение его свойств с требованиями нормативных документов к кварцевым строительным, формовочным, фильтровальным и стекольным пескам. Физические свойства и химический состав шести проб хвостов обогащения, отобранных из шлам-прудка (3 пробы текущего выхода) и с отвала (3 пробы), приведены в табл. 4 и 5. Установлено, что хвосты текущего выхода имеют влажность 5,6–10,3 %, отвальные 3,9–6,6 %. Их зерновой состав представлен в основном частицами фракции мельче 5 мм с преобладанием пылевидных фракций (<0,16 мм) в отвальных хвостах. Хвосты текущего выхода имеют модуль крупности 2,6–3,2, отвальные 2,0–2,6. Содержание пылевидных и глинистых частиц в хвостах текущего выхода от 3,0 до 6,2 %, что в несколько раз больше, чем в отвальных хвостах ($P_{отм} = 1,1 \div 1,9$ %). Хвосты содержат частицы пластинчатой и игольчатой формы в количестве 24,3–29,3 %.

Результаты химического анализа проб кварцитовых хвостов показали, что хвосты текущего выхода по сравнению с отвальными содержат Al₂O₃ меньше в среднем в 2 раза, Fe₂O₃ в 4,6 раза и практически не содержат CaO (см. табл. 5). Сера в хвостах в основном представлена сульфи-

Таблица 4. Физические свойства* хвостов обогащения кварцитов в «Динур»

Проба	Дата отбора пробы	W, %	ρ, кг/м ³	γ _н , кг/м ³	Содержание, мас. %, фракции, мм						A ₀₆₃ , %	M _к	Π _{отм} , %
					2,5–5,0	1,25–2,5	0,63–1,25	0,315–0,63	0,16–0,315	<0,16			
<i>Место отбора пробы — шлам-прудок</i>													
1	15.04.16	7,03	2640	1504	14,5	15,6	26,1	17,1	11,9	14,8	56,2	2,6	4,6
2	22.04.16	5,59	2735	1524	27,7	21,1	21,3	10,8	7,4	11,7	70,1	3,2	6,2
3	27.04.16	10,29	2660	1580	22,5	19,3	21,2	12,2	9,8	15,0	63,0	2,9	3,0
<i>Место отбора пробы — отвал</i>													
4	15.10.15	6,62	2649	1572	19,9	13,1	22,7	16,6	10,5	17,3	5,7	2,6	1,9
5	15.10.15	3,93	2646	1501	21,6	13,7	16,9	10,5	9,5	28,1	52,2	2,4	1,1
6	15.10.15	5,5	2645	1473	12,7	13,2	16,7	10,3	9,5	37,6	42,6	2,0	1,7

* W — влажность; ρ — истинная плотность; γ_н — насыпная плотность; A₀₆₃ — полный остаток на сите № 063; M_к — модуль крупности; Π_{отм} — содержание пылевидных и глинистых частиц. Содержание пластинчатых и игольчатых зерен в пробе 1 составило 24,25 %, в пробе 6 29,25 %. Наличие органических примесей: раствор окрашен слабее эталона.

Таблица 5. Химический состав хвостов обогащения кварцита

Проба	Δm _{прк} , мас. %	Содержание, мас. %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃ *	Na ₂ O	K ₂ O	прочие
<i>Место отбора пробы — шлам-прудок</i>										
1	0,13	97,52	1,08	0,35	0,02	0,03 / 0,48		0,30		0
2	0,26	97,50	0,60	0,42	0,01	0,12	0,05 / 0,70	0,27		0
3	0,06	97,05	0,73	0,39	0,02	0,80	0,11 / 0,64	0,12	0,13	0
<i>Место отбора пробы — отвал</i>										
4	0,29	95,43	1,27	1,40	0,27	0,12	0,03 / 0,75	0,22	0,21	0,01
5	0,34	94,62	1,45	1,93	0,30	0,14	0,04 / 0,67	0,24	0,23	0
6	0,56	93,20	2,27	2,03	0,62	0,14	0,03 / 0,67	0,14	0,24	0,05

* В числителе — сульфатная форма, в знаменателе — сульфидная.

дами, щелочи во всех пробах содержатся в количестве 0,20–0,38 % (в пересчете на Na₂O).

Минеральный состав хвостов представлен в основном кварцем, а также примесями мусковита в количестве до 2 % (табл. 6). Глина в комках отсутствует. В качестве второстепенных примесей в них присутствуют гематит, магнетит, хлорит, шунгит, циркон, рутил, гидроксиды железа и пирит с общим содержанием до 1 %. Минеральный состав шламовых хвостов текущего выхода и отвальных практически аналогичен и представлен в основном почти всеми минералами, ранее

описанными в кварцитах и вмещающих породах месторождения [6, 7]. Диагностику минералов выполняли с использованием оптической микроскопии (микроскоп «Olympus BX41M-LED», 1000-кратное увеличение), рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр «Miniflex 600», Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град, фирма «Rigaku – Carl Zeiss», Япония), дифференциально-термического анализа (дифференциальный сканирующий дериватограф «STA 449 F3 Jupiter», фирма «Netzsch-Gerätebau

Таблица 6. Минеральный состав фракций хвостов обогащения кварцита

Минерал	Содержание минерала, мас. %, во фракции, мм						
	из шлам-прудка (проба 1)			из отвала (проба 6)			
	2,5–5,0	0,63–2,5	<0,16	2,5–5,0	0,63–2,5	<0,16	
Кварц SiO ₂	97,2–97,8	97,1–97,6	94,3–97,2	97,0–97,6	95,9–96,6	94,7–95,4	
Мусковит K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	1,3–1,5	1,5–1,7	1,5–1,8	1,2–1,4	1,4–1,6	1,5–2,0	
Гематит + магнетит (Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄)	0,3–0,5	0,2–0,3	0,2–0,3	0,3–0,5	0,4–0,6	0,6–0,8	
Циркон ZrSiO ₄	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	
Пирит FeS ₂	0,01–0,02	≤0,01	<0,01	0,02–0,03	0,01–0,03	<0,01	
Хлорит (сложный гидроалюмосиликат Mg, Fe, Mn, Ni и Cr)	0,1–0,3	0,3–0,4	0,4–0,5	0,2–0,3	0,3–0,6	0,6–0,7	
Угlistое вещество С (шунгит)	~0,1	0,1–0,2	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,4	0,2–0,4	
Рутил TiO ₂	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,1–0,3	0,05–0,10	
Глина (монтмориллонит + каолинит)	–	–	0,1–0,3	–	–	0,3–0,5	
Гидроксиды железа (лимонит, гидрогетит и др.)	–	0,01–0,02	0,03–0,05	0,05–0,10	0,1–0,2	0,3–0,5	
Железо металлическое	–	–	0,2–0,3	–	0,1–0,3	0,3–0,4	
Органическое вещество (гумус)	–	–	<0,01	–	–	<0,01	
Апатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ [OH, F ₂]	<0,01	–	<0,01	–	<0,01	<0,01	
Прочие (сфен CaTiSiO ₅ , ильменит FeTiO ₃ и др.)	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	0,02–0,03	0,01–0,02	0,02–0,04	

GmbH»). Минеральный состав хвостов, как и исходных кварцитов, представлен в крупных фракциях микровключениями в кристаллах кварца и

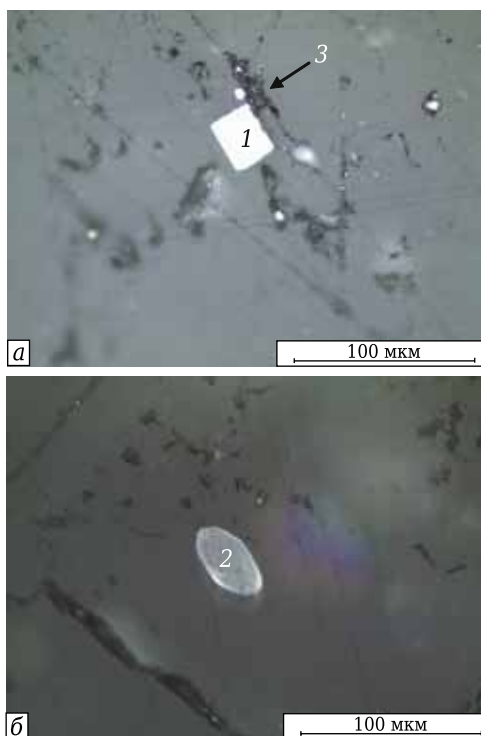


Рис. 1. Микроструктура темно-серого кварцита из отвалных хвостов (фракция 2,5–5,0 мм): 1 — пирит FeS₂; 2 — циркон ZrSiO₄; 3 — слюда (мушкет)

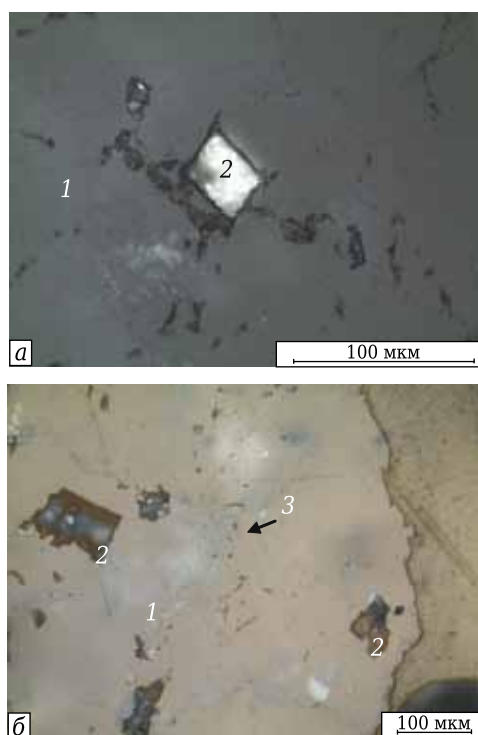
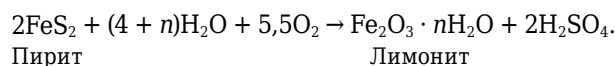


Рис. 2. Микроструктура светло-серого кварцита из хвостов текущего выхода (фракция 0,63–2,5 мм): 1 — кварц; 2 — пустота от выщелачивания окисленного пирита; 3 — слюда

в интерстициях пятнадцатью минералами различных химических классов (силикаты, оксиды, алюмосиликаты, реже сульфиды, гидроксиды и др.). Установлено существенное различие минерального состава и микроструктуры частиц (агрегатных поликристаллических и полиминеральных зерен) дробленого кварцита темной и белой окраски (рис. 1 и 2); темноокрашенные зерна содержат пирит FeS₂, циркон ZrSiO₄, хлорит, гематит, мушкет, биотит, рутил и углистое рентгеноаморфное вещество (типа шунгита), придающее им темную окраску (см. рис. 1). В светлоокрашенных зернах пирит и первичный хлорит отсутствуют, а на месте кристаллов пирита образуются закрытые ограненные поры, полностью повторяющие кубический габитус исходного сульфида (см. рис. 2). Часто такие зерна окрашены в желто-бурый цвет, обусловленный пленками гелеобразного лимонита Fe₂O₃·nH₂O. Образование ограненных пор происходит в результате химического выветривания (разложения) пирита по возможной реакции



Хлорит и темная слюда (биотит) также подвергаются химическому выветриванию, но со значительно меньшей скоростью с образованием характерных трещиновидных, удлиненных пустот. В результате окисления шунгита происходит осветление окраски бывших темных зерен кварцита (местное название «синяк»). Вследствие выветривания общая пористость увеличивается в 5–15 раз, резко снижаются механическая прочность и твердость, но улучшается чистота кварцита (SiO₂ до 99,3 мас. %). На рис. 3 показаны типичные прожилковые формы тонкокристаллических индивидов гематита (белое) и хлорита (темное) в кварце. Мелкая фракция шлама состоит из обломков более крупных кристаллов кварца с микровключениями и самостоятельными частицами второстепенных примесных минералов, а также дисперсной стружки аппаратурного железа (рис. 4). На рис. 5 видны характерные чешуйчатые формы

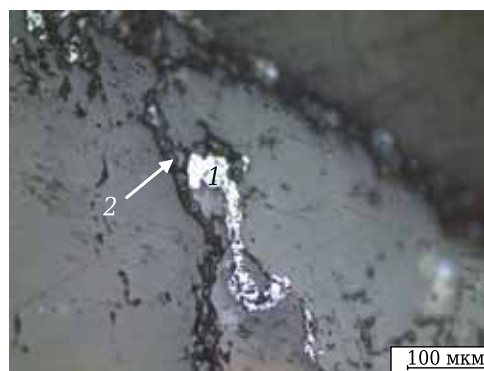


Рис. 3. Микроструктура кварцита из хвостов текущего выхода (фракция 0,63–2,5 мм): 1 — гематит; 2 — хлорит

кристаллов мусковита $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, изометричные вкрапления циркона, гематита и магнетита в кристаллах кварца.

Устойчивость к выветриванию минералов резко снижается в ряду: циркон, кварц, рутил, мусковит, гематит, магнетит, углистое вещество (шунгит), хлорит, биотит, пирит. Продуктом химического выветривания всех алюмосиликатных минералов является глина монтмориллонит-каолининового состава. Хвосты текущего выхода по зерновому составу, содержанию пылевидных и глинистых частиц, глины в комках и вредных примесей удовлетворяют требованиям ГОСТ 31424–2010 «Материалы строительные нерудные из отсевов дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия» на песок из отсевов дробления горных пород, относятся ко II классу, к группе крупных песков (см. табл. 4). Хвосты отвальные по зерновому составу, за исключением содержания пылевидных фракций (<0,16 мм), содержанию пылевидных и глинистых частиц, глины в комках и вредных примесей соответствуют требованиям ГОСТ 31424, относятся к I классу, к группе средних песков.

Определены физические свойства и химический состав фракций исследованных хвостов (см. табл. 5). Установлено, что с уменьшением размера фракций насыпная плотность снижается, содержание пылевидных и глинистых частиц повышается, особенно значительно во фракциях, полученных рассевом отвальных кварцитовых хвостов. По содержанию пылевидных и глинистых частиц и органических примесей все фракции (от 0,16 до 5 мм) хвостов текущего выхода удовлетворяют требованиям ГОСТ 31424. В то же время фракции 2,5–5 и 1,25–2,5 мм отвальных хвостов удовлетворяют требованиям данного стандарта по содержанию пылевидных и глинистых частиц и органических примесей, а другие фракции (<1,25 мм) не соответствуют им по количеству пылевидных и глинистых частиц (>2,0 %). С уменьшением размера фракций потери массы при прокаливании, содержание оксидов алюминия, железа и щелочей увеличивается, оксида кремния — снижается, оксида серы — изменяется незначительно. В наибольшей степени полуторные оксиды присутствуют во фракционированном песке из отвальных хвостов. Пылевидные фракции обоих видов хвостов характеризуются меньшим содержанием SiO_2 и максимальным количеством загрязняющих примесей.

Определены свойства и изучена возможность применения мелких фракций кварцитовых песков (из хвостов текущего выхода) в литейном производстве в качестве формовочного материала при изготовлении литейных форм и стержней. Установлено, что исследованная фракция (0,16–0,63 мм) по всем показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 2138–81 «Пески фор-

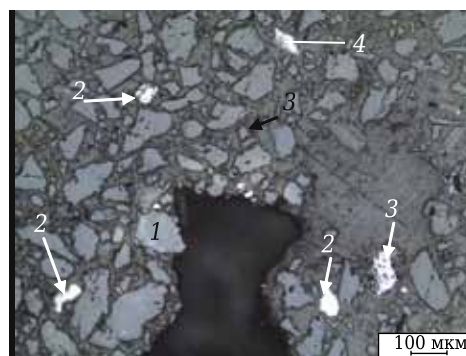


Рис. 4. Микроструктура зерен кварцита из отвальных хвостов (фракция < 0,63 мм): 1 — кварцит; 2 — металлическое железо (стружка); 3 — гематит + магнетит; 4 — циркон

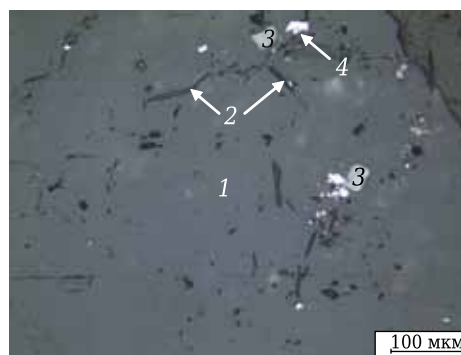


Рис. 5. Микроструктура кварцита из отвальных хвостов (фракция 2,5–5,0 мм): 1 — кварц; 2 — слюда; 3 — циркон; 4 — гематит

мовочные. Общие технические условия». Обозначение марки кварцевого формовочного песка включает обозначение группы по содержанию глинистой составляющей и диоксида кремния, коэффициенту однородности и среднему размеру зерна. Марка формовочного песка из хвостов обогащения кварцитов фракции 0,16–0,63 мм $5K_4O_1O_3$ — кварцевый формовочный песок с массовой долей глинистой составляющей от 1,5 до 2,0 %, массовая доля SiO_2 не менее 92,0 %, коэффициент однородности более 80,0 %, средний размер зерна более 0,28 %.

Определены свойства и изучена возможность применения фракционированного кварцитового песка (из хвостов текущего выхода) в качестве зернистого фильтрующего материала для очистки водопроводной воды. Установлено, что исследованная фракция (0,63–2,5 мм) кварцитового песка может быть использована в качестве зернистой загрузки в напорных и безнапорных фильтрах. При фильтрации водопроводной воды через кварцитовый песок снижаются мутность, цветность, содержание железа и алюминия. Однако при этом незначительно возрастают содержание сухого остатка и марганца, а также перманганатная окисляемость, а содержание кремния практически остается неизменным.

Определена механическая прочность фильтровального кварцитового песка, характеризующаяся измельчаемостью и истираемостью. Установлено, что кварцитовый песок в процессе механического воздействия не измельчается и не истирается и удовлетворяет требованиям ГОСТ 51641–2000 «Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия».

ОТРАБОТАННЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ СМЕСИ

Крупномасштабные техногенные образования литейного производства представлены отработанными формовочными смесями (ОФС), запасы которых в России в отвалах составляют уже десятки миллионов тонн. Химический состав и характеристика продуктов регенерации ОФС приведены в табл. 7, 8.

В «Динур» с участием специалистов Уральского федерального университета проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания песка ОФС в технологии производства динасовых изделий. На основании лабораторных исследований определены два варианта состава вводимых добавок (песок + пыль) ОФС, обеспечивающие нормативные показатели образцов — (7,8+3,0) и (5,6+4,5) мас. % соответственно для первого и второго составов [8].

Промышленную партию фасонного динаса с введением в шихту песка и пылевидной фракции ОФС выпускали по существующей технологической схеме производства в «Динур». Характеристика динасовых изделий приведена в табл. 9, из которой следует, что изделия с добавками ОФС по своим показателям не отличаются от промышленных и соответствуют требованиям ТУ 1533-005-00188162–96.

По материаловедческому заключению, характер микроструктуры и минеральный состав опытного динаса не имеют заметных отличий от характера серийного, изготовленного из аналогичной по химическому составу шихты с идентичным зерновым составом компонентов. Пылевидная фракция ОФС выполняет роль тонкомолотой фракции в шихте динаса и ее количество может быть увеличено в 2,0–2,5 раза взамен молотого кварцита с контролем Fe₂O₃ и других примесей.

МИКРОКРЕМНЕЗЕМ — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

При производстве кристаллического кремния и кремнистых ферросплавов в качестве компонента шихты используют кварцевые материалы, которые при восстановительной плавке в электродуговых печах частично испаряются в форме SiO, Si, SiO₂ и осаждаются в виде дисперсной пыли кремнеземистого состава в фильтрующих устройствах. Тонкодисперсный побочный кремнеземистый продукт, получаемый из дымовых газов ферросплавных электропечей, имеет два названия: *микрокремнезем* и *микросилика*. Совместно с кремнеземом происходит восстановление и испарение примесей в кварцевом сырье, углеродистом восстановителе и других компонентах шихты: SO₂, P₂O₅, Na₂O, K₂O, MgO, Fe₂O₃ и др.

Качество микрокремнезема, используемого наиболее часто в низкоцементных огнеупорных бетонах, определяется химическим и гранулометрическим составами. Наилучшей разновидностью является микрокремнезем, получаемый при выплавке кремния и высококремнистых

Таблица 7. Химический состав продуктов регенерации ОФС

Материал	Δm _{прк} , мас. %	Содержание оксида, мас. %					Содержание кварца, %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	прочие	
Песок	0,93	98,00	0,64	0,23	0,04	0,16	94,3
Пылевидная фракция	2,35	95,04	1,22	1,07	0,11	0,21	88,5

Таблица 8. Физические свойства продуктов регенерации ОФС

Материал	Влажность, %	Плотность, г/см ³		Содержание, мас. %, фракции, мм			
		насыпная	истинная	1,25–0,63	0,63–0,315	0,315–0,16	<0,16
Песок	0,03	1140	2,63	1,0	37,1	56,8	5,1
Пылевидная фракция	0,30	920	2,58	–	2,6	25,2	72,2

Таблица 9. Характеристика динасовых изделий

Состав	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура начала размягчения, °С	Химический состав, мас. %		Фазовый состав, %		
					SiO ₂	Fe ₂ O ₃	кристобалит	тридимит	кварц
Опытный	2,35	19,1	47,5	1640	94,8	1,41	33	53	5,3
Промышленный (Динур)	2,35	18,7	46,8	1640	94,7	1,44	32	51	6,3
Норма по ТУ 153-005-00188162–96	Не более 2,35	Не более 22,0	Не менее 30,0	Не ниже 1640	Не менее 94,0	Не более 1,50	Не норм.	Не норм.	Не более 6,0

Таблица 10. Химический состав микрокремнезема

Фирма-производитель или марка	Содержание, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	C	Δm _{прк}
СУАЛ-Кремний-Урал	91,80	1,80	0,92	1,90	0,85	1,80	0,25	5,50
ЧЭМК	94,10– 97,30	1,50–1,64	0,30–2,16	0,06–0,59	He опр.	1,50–1,60	He опр.	0,26–0,40
Ферросплавный завод (г. Новокузнецк)	90,00	0,62	1,36	0,42	1,90	3,40	» »	1,97
Ферросплавный завод (Казахстан)	96,10	0,49	0,82	0,20	He опр.	1,02	» »	1,16
Elkem 983U (Норвегия)	97,64	He опр.	0,07	He опр.	0,22	0,37	0,27	0,27
Fuller Q	97,00	0,15	0,03	0,15	0,30	0,85	0,40	0,40
Fuller	96,60	0,20	0,05	0,25	0,40	1,30	0,60	0,60
Silimis	91,00	1,20–1,30	1,5–3,0	0,50–1,00	1,50	2,60	1,50	1,50
High Carbon	81,05	1,80	0,92	1,90	0,85	1,80	He опр.	5,50
Winitoor Industry SF-96 (Китай)	96,08– 98,00	0,13	0,06–0,10	0,15–0,18	0,08–0,15	0,48–0,65	3,51	3,51

сплавов. Содержание SiO₂ варьируется в широких пределах — от 81,0 до 98,5 % (табл. 10). Удельная поверхность материала колеблется в пределах 48000–77000 см²/г, а средний размер частиц от 0,01 до 1,00 мкм.

Нами выполнено детальное исследование микрокремнезема, образующегося в качестве побочного продукта при электротермическом производстве кристаллического кремния в СУАЛ-Кремний-Урал [9]. Исходный продукт представлял собой агрегированный порошок из округлых комковидных частиц размерами менее 1,5 мм; преобладала фракция 0,09–1,0 мм (>75 %). Фазовый состав был представлен в основном высококремнеземистым стеклом (90–92 %). Примесями являлись рентгеноаморфный углерод, кремний (кристаллический), α- и β-SiC, в сумме 8–10 %. Для изучения поведения при нагревании, определения вещественного состава, микроструктуры, физико-химических свойств и областей применения изучен материал до и после обжига в окислительной среде при 1400 °С с выдержкой 5 и 15 ч. Установлено, что в обожженном продукте происходит почти полное превращение высококремнеземистого стекла в кристобалит (60–65 %) и тридимит (25–27 %), выгорание аморфного углерода и незначительное окисление Si и SiC. При этом открытая пористость крупных комочков фракции 0,5–1,5 мм увеличивается от 18,4 до 38 %. Огнеупорность обожженного материала 1630–1650 °С. Исходный продукт имеет низкую механическую прочность, частицы всех размеров легко измельчаются в руке в дисперсный порошок фракции мельче 0,063 мм. После термообработки механическая прочность частиц возрастает в 15–20 раз.

Особенностью микроструктуры всех фракций гранул является сфероидальная и в меньшей мере эллипсоидальная форма частиц, т. е. исходная форма гранул сохраняется и после обжига во всем интервале от 20 до 1400 °С. Обожженные гранулы имеют различную макро- и микроструктуру. В зависимости от внутреннего

строения выделяются следующие разновидности: относительно монолитные с внутренними микровключениями в центре, относительно монолитные без микровключений и пустотелые с центральной полостью (циносферы). Насыпная и истинная плотность гранул 0,39–0,63 и 2,13–2,18 г/см³ соответственно имеет тенденцию к увеличению в наиболее мелких фракциях. В отличие от чистого синтетического микрокремнезема этот техногенный продукт после обжига представлен немомономеральным кристобалитом, а его фазовый состав полиминеральный, во многом аналогичен динасу: тридимит, кристобалит, остаточная стеклофаза.

Изучено поведение микрокремнезема в виде модифицирующей добавки в низкоцементные бетоны высокоглиноземистого и магнезиальношпинельного составов. В первых при нагревании при 1100 °С синтезируется анортит по реакции CaO·Al₂O₃ + 2SiO₂ → CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (T_{пл} = 1557 °С), во вторых при 1160 °С образуется форстерит по реакции 2MgO + SiO₂ → 2MgO·SiO₂ (T_{пл} = 1890 °С). Микрокремнезем снижает температуру формирования керамической структуры бетонов на 100–150 °С.

Специфическое высокотемпературное поведение, вещественный состав и свойства позволяют считать техногенный микрокремнезем перспективным вторичным минеральным сырьем для различных видов огнеупорной и керамической продукции: модификатора динаса, добавки в огнеупорные бетоны различного состава и теплоизоляционные изделия с температурой службы до 1400–1500 °С, керамических пропантов, фильтрующей керамики, наполнителей эломов, теплоизоляционных засыпок, компонентов глазури, эмалей, флюсов, шлакообразующих смесей и других композиционных материалов. Техногенный микрокремнезем является сравнительно дешевым и доступным минеральным высокоактивным сырьем полифункционального применения. Исследования по рациональному использованию этого сырья продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен вариант химико-минеральной классификации техногенного минерального сырья, включающей 15 групп вторичных минеральных ресурсов.

2. Рассмотрены вторичные минеральные ресурсы преимущественно кремнеземистого состава, представленные некондиционным кварцитом, хвостами механического обогащения кварцита, отработанными формовочными смесями и металлургическим микрокремнеземом.

3. Разработана безотходная технология комплексной переработки некондиционного (засланцованного) кварцита с получением огнеупорного заполнителя марки ЗКВ-97, строительного щебня и песка.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, Л. В. Остряков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 50–54.

2. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рывин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : УрО РАН, 2013. — 332 с.

3. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюминотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рывин, С. И. Гильварг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.

4. **Перепелицын, В. А.** Минерально-сырьевая база Первоуральского динасового завода (ОАО «Динур») и направления ее рационального использования / В. А. Перепелицын, Ф. А. Табулович // Минеральное сырье Урала. — 2007. — №5/6 (13). — С. 3–29.

5. **Флягин, В. Г.** Об использовании засланцованного кварцита для производства заполнителя монолитных футеровок сталеразливочных ковшей / В. Г. Флягин, Л. И. Солодова, С. Д. Гамзикова [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 5. — С. 22–24.

Flyagin, V. G. Using slate quartzite for making fillers for monolithic linings of steel-casting ladles / V. G. Flyagin, L. I. Solodova, S. D. Gamzikova [et al.] // Refractories.— 1987. — Vol. 28, № 5. — P. 258–260.

6. **Перепелицын, В. А.** Минеральный состав кварцитов и вмещающих пород месторождения кварцитов Гора Караульная / В. А. Перепелицын, Л. А. Карпец, Л. А. Речнева [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 27–32.

Perepelitsyn, V. A. Mineral composition of the quartzites and enclosing rocks of the Karaul'naya deposit / V. A. Perepelitsyn, L. A. Karpets, L. A. Rechneva [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 5. — P. 197–202.

7. **Перепелицын, В. А.** Геохимические особенности кварцитов месторождения Гора Караульная (Южный карьер) / В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, К. А. Максун [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 3. — С. 103–106.

Perepelitsyn, V. A. Geochemical features of quartzites of the Karaul Mountain deposit (South quarry) / V. A. Perepelitsyn, I. V. Yukseeva, K. A. Maksunov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 103–107.

4. Установлена пригодность зернистой фракции кремнеземистых отходов (хвостов обогащения) для производства формовочных, фильтровальных, строительных песков, а также в качестве сырья для тарного стекла, тонкой керамики и ряда других силикатных материалов.

5. Показана возможность использования кремнеземистых продуктов регенерации отработанных формовочных смесей для изготовления качественного коксового динаса.

6. Исследованы химико-минеральный состав, микроструктура и свойства микрокремнезема, на основании которых разработаны перспективные направления его применения в качестве сырьевого компонента или в виде функциональной (модифицирующей) добавки в огнеупоры и керамику.

8. **Пономаренко, З. Г.** Использование отработанных формовочных смесей в производстве огнеупоров / З. Г. Пономаренко, А. Л. Речнева, Ф. Л. Капустин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 10–12.

Ponomarenko, Z. G. Use of spent molding sand in the production of refractories / Z. G. Ponomarenko, A. L. Rechneva, F. L. Kapustin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 132–134.

9. **Перепелицын, В. А.** Микрокремнезем — полифункциональное техногенное минеральное сырье : тез. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (14–15 марта 2013 г., Москва) / В. А. Перепелицын, М. Н. Дунаева, К. А. Максун [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 32. ■

Получено 31.01.17

© В. А. Перепелицын, Ф. Л. Капустин, А. А. Пономаренко, К. Г. Земляной, З. Г. Пономаренко, Л. П. Яковлева, Л. А. Речнева, А. Ю. Колобов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

