

## МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ СИЛЛИМАНИТА — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВИД СЫРЬЯ ДЛЯ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ В ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ РОССИИ

Минералы группы силлиманита (андалузит, силлиманит, кианит) имеют общую формулу  $Al_2SiO_5$  (мас. %:  $Al_2O_3$  62,9,  $SiO_2$  37,1). Механическая активация кианита снижает температуру его муллитизации на 200–250 °С, при этом в десятки раз уменьшается и длительность обжига. Вовлечение отечественного вида сырья в производство высокоглиноземистых огнеупоров с учетом новых технологий переработки позволит полностью избавиться от внешней сырьевой зависимости и в разы уменьшить транспортные издержки. Именно в этом и состоит суть предложений по импортозамещению.

**Ключевые слова:** минералы группы силлиманита (МГС), высокоглиноземистые огнеупоры (ВГО), силумин, алюминий, кианит-силлиманитовые концентраты, кинетика муллитизации кианита.

### ВВЕДЕНИЕ

**М**инералы группы силлиманита (МГС: андалузит, силлиманит, кианит — синоним дистен) имеют общую формулу  $Al_2SiO_5$  (мас. %:  $Al_2O_3$  62,9,  $SiO_2$  37,1), характеризуются высокой температурой плавления, кислотоустойчивостью, не размягчаются при нагревании. Ресурсы МГС в нашей стране составляют миллиарды тонн; есть ряд разведанных месторождений, которые можно разрабатывать открытым способом. Технология обогащения разработана, получаемые концентраты высокого качества и пригодны для производства огнеупоров, керамики, силумина, алюминия и другой высокотехнологичной продукции. На основе МГС создаются глазури, эмали, стержни сварочных аппаратов, химическая посуда, санитарные изделия, высоковольтные изоляторы, свечи зажигания, пирометрические трубки, различного рода литейные формы и другая высокотехнологичная продукция.

**Андалузит** (And) обнаружен в 1787 г. в Андалузии (Испания). Сингония ромбическая. Параметры элементарной ячейки:  $a = 7,798 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,903 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,557 \text{ \AA}$ ; плотность 3,1–3,2 г/см<sup>3</sup>, тепловое расширение 4 %. Минерал встречается в метаморфических породах низких и умеренных давлений. Месторождения известны в ЮАР, во Франции, Индии, США, Австралии, России. Разновидности: виридин — марганецсодержащий андалузит и хиастолит — андалузит с кре-

стообразно ориентированными включениями других минералов.

**Силлиманит** (Sill) описан в 1824 г. и назван в честь американского профессора химии и минералогии Б. Силлимана (Benjamin Silliman, 1779–1864 гг.). Сингония ромбическая, параметры элементарной ячейки:  $a_0 = 7,488 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7,681 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,777 \text{ \AA}$ ; плотность 3,2–3,3 г/см<sup>3</sup>, тепловое расширение 8 %. Характерен для метаморфических пород низких и умеренных давлений, средних и высоких температур. Месторождения известны в Индии, ЮАР, США, Австралии и России.

**Кианит** (Ky) — название произошло от греческого слова «kyanos» — синий, синоним — дистен. Сингония — триклинная, параметры элементарной ячейки:  $a_0 = 7,126 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7,852 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,572 \text{ \AA}$ ; плотность 3,5–3,7 г/см<sup>3</sup>, тепловое расширение 16–18 %. Встречается в метаморфических породах средних и высоких давлений и умеренных температур. Среднестатистические составы природных МГС представлены в табл. 1. Они мало чем отличаются один от другого, за исключением образцов кианита из эклогитов мантии,

Таблица 1. Среднестатистический состав МГС\* наиболее крупных месторождений и рудопроявлений России, мас. %

| Минералы    | SiO <sub>2</sub>  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO              | MgO              |
|-------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| Андалузиты  | 36,66<br>(n = 28) | 62,63<br>(n = 28)              | 0,02<br>(n = 28)               | 0,01<br>(n = 28)               | 0,01<br>(n = 28) | 0,02<br>(n = 28) |
| Силлиманиты | 36,72<br>(n = 26) | 62,09<br>(n = 26)              | 0,56<br>(n = 26)               | 0,01<br>(n = 23)               | 0,01<br>(n = 16) | 0,01<br>(n = 7)  |
| Кианиты     | 37,40<br>(n = 65) | 62,59<br>(n = 65)              | 0,26<br>(n = 65)               | 0,01<br>(n = 53)               | 0,01<br>(n = 61) | 0,01<br>(n = 47) |

\* Теоретический состав МГС, мас. %:  $SiO_2$  37,1,  $Al_2O_3$  62,1; n — число анализов, по которым проведено усреднение.



Г. Г. Лепезин  
E-mail: lepezin@igm.nsc.ru

в которых фиксируется повышенное содержание хрома.

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МГС

**Производство высокоглиноземистых огнеупоров (ВГО).** В связи с переходом на ресурсосберегающие технологии и прогрессивные методы выплавки металла повышаются требования к качеству огнеупоров. ВГО занимают ведущее положение в прогрессивной металлургической технологии. По составу ВГО подразделяются на муллитокремнеземистые, муллитовые и муллитокорундовые огнеупорностью соответственно 1750–1850, 1800–1900 и 1850–1950 °С. ВГО получают из МГС и корунда. На предприятиях США, Западной Европы и Японии ВГО применяют в конвертерном, электродуговом производстве и при непрерывной разливке стали в виде блоков для кладки стен, крупноблочных конструкций, волокнистых материалов, песко-цементных и пластичных масс. Из ВГО изготавливают плиты для шиберных затворов сталеразливочных ковшей, футеровку ковшей, погружаемые стаканы и др.

Андалузит и силлиманит имеют низкое тепловое расширение, поэтому из этих минералов можно сразу создавать требуемые формы, в то время как кианит с тепловым расширением 16–18 % необходимо предварительно обжигать, т. е. муллитизировать. Обжиг производится обычно при температуре выше 1500 °С. В необожженном виде кианит используют в качестве добавки для повышения содержания  $Al_2O_3$ . При этом увеличение объема за счет кианита в последующем может компенсировать возможную усадку получаемых изделий.

Система  $Al_2O_3-SiO_2$  является единственной системой для изготовления огнеупорных стекловолокон с рабочими температурами 1100–1200 °С ( $Al_2O_3$  45–50 %) и 1300–1400 °С ( $Al_2O_3$  60–62 %). При вовлечении МГС в производство отпадает необходимость дозирования и смешения компонентов шихты, устраняется брак в производстве волокна из-за наличия в волокне неволоконистых включений и полностью ликвидируется смесительно-подготовительное отделение.

**Производство силумина и алюминия.** При существующих объемах производства алюминия проблема дефицита глинозема в алюминиевой отрасли России не может быть решена за счет отечественных бокситов, нефелиновых руд (традиционные для нашей страны виды сырья), сынныритов, анортозитов, зол и каолинов из-за низкого качества, относительно малых запасов и отсутствия эффективных и экологически безопасных технологий переработки. Нет перспектив и у импорта. Будущее российского алюминия в МГС.

В 2013–2014 гг. Институт геологии и минералогии, Институт теплофизики и Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН провели опыты по плавлению МГС и содержащих их кварцитов в восстановительных условиях с применением плазменного нагрева [1, 2]. Эксперименты реализованы на концентратах и рудах конкретных месторождений Урала и Сибири (табл. 2). В качестве восстановителей использовали древесный уголь, древесные опилки, графит; плазмообразующим компонентом был аргон. Среднестатистический состав продуктов электротермии:

*силумин* — Al 92,76, Ti 0,09, Fe 0,16, Si 7,04; число анализов  $n = 65$ . Сорты по ГОСТ 1583: АК12ч (Сил-1), АК12пч (Сил-0) и АК12оч (Сил-00). Из общего количества анализов ( $n = 429$ ) в 57 % ( $n = 245$ ) содержание Al превышает 98 мас. % ( $X = 99,12$ );

*кремний* — Si 99,77, Ti 0,0, Fe 0,11, Al 0,10;  $n = 44$ . Среднее содержание Si по выборке ( $n = 122$ ) составляет 99,65 мас. %. Суммарное количество микропримесей (Al + Ti + Fe) 0,36 мас. %. Марки: Кр2, Кр1, Кр00 (ГОСТ 2169).

Результаты исследований свидетельствуют о принципиальной возможности получения силумина, а попутно и кремния из МГС с применением плазменного нагрева. Переход алюминиевой промышленности России на переработку МГС позволит полностью избавиться от внешней сырьевой зависимости и в разы уменьшить транспортные издержки.

**Другие области применения МГС** [3, 4]. На основе МГС создаются керамика и фарфор, вы-

Таблица 2. Химический состав исходных продуктов, используемых в опытах по электротермии, мас. %

| Опыт                                                                                  | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO   | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Сумма | Ky, Sill | Кварц (Qtz) |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------------------|------------------|-------|----------|-------------|
| <i>Кианитовый концентрат (техногенные пески Пластовского района Челябинской обл.)</i> |                  |                  |                                |                                |       |       |      |                   |                  |       |          |             |
| № 1                                                                                   | 40,06            | 0,55             | 57,07                          | 0,61                           | 0,10  | 0,01  | –    | 0,40              | 0,06             | 98,86 | 90,7     | 6,4         |
| <i>Кианитовый концентрат (Карабашское месторождение Челябинской обл.)</i>             |                  |                  |                                |                                |       |       |      |                   |                  |       |          |             |
| № 2                                                                                   | 36,78            | 0,35             | 62,64                          | 0,00                           | 0,10  | 0,00  | 0,03 | 0,00              | 0,06             | 99,96 | 99,6     | 0,1         |
| <i>Кианитсодержащий кварцит (Карабашское месторождение)</i>                           |                  |                  |                                |                                |       |       |      |                   |                  |       |          |             |
| № 3                                                                                   | 78,24            | 0,56             | 18,50                          | 1,69                           | 0,03  | 0,10  | 0,05 | 0,30              | 0,28             | 99,75 | 29,4     | 67,3        |
| <i>Силлиманитовый концентрат (Кяхтинское месторождение, Республика Бурятия)</i>       |                  |                  |                                |                                |       |       |      |                   |                  |       |          |             |
| № 4                                                                                   | 48,33            | 2,00             | 46,34                          | 1,03                           | –     | 0,67  | 0,18 | 0,02              | 0,09             | 98,66 | 73,7     | 21,0        |
| <i>Силлиманитсодержащий кварцит (Кяхтинское месторождение)</i>                        |                  |                  |                                |                                |       |       |      |                   |                  |       |          |             |
| № 5                                                                                   | 75,04            | 1,11             | 18,80                          | 1,49                           | <0,03 | <0,01 | 0,26 | <0,03             | 0,13             | 96,9  | 29,9     | 64,0        |

сокоглиноземистые изоляторы в запальных свечах авиамоторов, свечи зажигания автомобилей, герметизированные конструкции, низко- и высоковольтные конденсаторы, пирометрические трубки для термопар, тигли, кислотоупорная химическая посуда, электронагревательные приборы, глазури, эмали, нескользкий кафель для пола и др. Обожженный и плавленый кианит совместно с бадделейтом используется для замены порошков электрокорунда в технологии изготовления оболочковых форм для точного литья ответственных деталей газотурбинных двигателей (лопатки, турбины, кронштейны и др.). Эти материалы применяются при литье деталей с направленным вращательным моментом для авиационной промышленности.

Возможной областью применения МГС может стать производство керамических мелющих тел. В России их готовят из уралита и ультрафарфора следующего состава, %: уралит —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  62–63, огнеупорная глина 30, доломит 7–8, ультрафарфор —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  65, глина 26,  $\text{BaCO}_3$  4, тальк 3,  $\text{CaCO}_3$  2. Температура обжига 1380–1450 °С. Мелющие тела могут быть получены из МГС ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  max 62 %), при этом твердость и химическая инертность мелющих тел будут выше.

В настоящее время за рубежом широко применяют оксинитридные соединения на основе системы металл – кремний – алюминий – кислород – азот (сиалоны). В таких странах, как Япония, Франция, Швеция, из оксинитридов изготавливают изложницы, фильеры, чехлы для термопар, а также футеровку ковшей, печей и т. д. Эти изделия характеризуются высокой огнеупорностью (от 1900 до 2500 °С), стойкостью к термоудару, низким ТКЛР и высокой механической прочностью. Кроме того, они обладают химической стойкостью к восстановительной атмосфере и предотвращают взаимодействие металлов с кислородсодержащими соединениями. Многие из этих свойств позволяют использовать нитрокерамику в качестве конструкционных материалов (керамические дизельные двигатели, турбины, роторы, вентили, поршни, подшипники скольжения и другие детали, работающие под большой тепловой нагрузкой). С точки зрения прогнозирования крупнотоннажного производства оксинитридных керамических материалов (как огнеупоров) как источники природного сырья с учетом повышенных требований к чистоте и составам могут использоваться МГС (за рубежом для этих целей привлекают высококачественный каолин и рисовую шелуху, состоящую на 99 % из ультрадисперсного кремнезема).

Кроме того, андалузит считается перспективным материалом для создания лазеров; силлиманит применяется при крекинге нефтепродуктов. Спутанно-волокнистая разновидность силлиманита — фибролит, встречающийся в рубиновых коях Могок (Бирма), в галечниках

Шри-Ланки, а также в метаморфических породах штата Айдахо, США, и в Кении, используется как ювелирный материал. Кианит ювелирного качества встречается вместе с сапфиром в Индии (Кашмир, Пенджаб), Бирме, Швейцарии, США, Танзании, Австралии.

**Области применения муллита.** При повышении температуры МГС переходят в муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) с выделением  $\text{SiO}_2$ . Назван в честь острова Мулл в Шотландии, где впервые был найден и описан. Экспериментально получен в 1924 г., затем подвергся интенсивному изучению. Как огнеупорный материал синтезирован в 1925 г. на основе индийского кианита. Теоретический состав муллита, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  71,79,  $\text{SiO}_2$  28,21. По своим свойствам во многом напоминает силлиманит. Хотя он часто встречается в высокотемпературных роговиках (Шотландия, Ирландия), промышленных скопления не дает. Муллит обладает низким ТКЛР, устойчив к температурному воздействию и коррозии, характеризуется умеренной теплопроводностью. Изделия муллитовой группы отличаются высокой механической прочностью. Крупными производителями муллита являются США, Япония, Западная Европа.

Из высококачественного муллита создают тонкостенные, механически прочные оболочки, которые не коробятся, не ломаются и не деформируются под действием высокотемпературной литейной нагрузки, что, в свою очередь, позволяет отливать различные изделия (например, механизмы огнестрельного оружия, реактивные турбинные двигатели и т. д.) с хорошо выдержанными параметрами. В качестве добавки применяют в пороховых смесях, замазках, пластических цементах и защитных обшивках. Кроме того, муллит используют в сталелитейном производстве при получении изделий с высококачественной поверхностью, не нуждающейся в последующей обработке на станках, при изготовлении электро- и теплоизоляторов, деталей электронных и оптических приборов, стержней свечей зажигания, фарфоровой продукции, в том числе лабораторных керамических капсул, муфельных печей, тиглей, блоков форсунок.

На основе нитевидных кристаллов муллита создают различного рода конструкционные материалы. Он компонуется с фарфором, керамикой, металлами, стеклом, пластиком, эпоксидными смолами и др. Это приводит к удлинению срока службы изделий, увеличению механической прочности, термической и химической стойкости. Нитридные огнеупоры ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ ), армированные муллитом, отличаются повышенным сопротивлением термоудару. Фторопласт в смеси с его кристаллами является самосмазывающимся антифрикционным материалом. Добавляется он в жаропрочные бетоны и цементы.

## РЕСУРСЫ МГС И ОБЪЕМ ПРОИЗВОДСТВА КОНЦЕНТРАТОВ ЗА РУБЕЖОМ

Первым из МГС начали использовать кианит для изготовления запальных свечей авиаторов (1914 г.). В 1945 г. в мире произведено 30–40 тыс. т концентратов МГС в настоящее время объем производства составляет 700–750 тыс. т в год. Разведанные запасы руд, содержащих МГС, в западных странах составляют 450 млн т. Страны — производители концентратов: ЮАР (преимущественно андалузит), США (кианит, силлиманит), Индия (силлиманит, кианит), Франция (андалузит), Бразилия (кианит), Швеция (кианит), Испания (андалузит), Украина (силлиманит, кианит), Австралия (силлиманит, кианит), Италия (кианит). Имеются данные о том, что МГС производят Китай, Северная (кианит) и Южная Корея (силлиманит), Зимбабве (кианит), Канада и Аргентина.

Примерное число фирм, занимающихся производством концентратов МГС: Ку 15, Анд 7, Силл 4. Мощность обогатительных фабрик, тыс. т концентрата в год: 0,2–5 32 %, 5–10 6 %, 10–20 32 %, 20–50 12 %, 50–100 12 %, >100 6 %. В Южной Африке концентраты получают 6–7 фирм. Объем производства составляет 220–230 тыс. т в год: Анд 180–190, Силл 30–40. Характеристика коммерческой продукции, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  53–59,  $\text{TiO}_2$  1,2–1,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5–1,2. В США МГС считают стратегическим сырьем. Публикации об объемах их добычи и производства концентратов практически отсутствуют. США получают преимущественно кианит. В 1925 г. работали 4 рудника, сейчас 5–6 фирм ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  58–59 %), среди них наиболее крупной является «Kyanite Mining Corporation» (функционируют 4 обогатительных фабрики). Производят также андалузит и силлиманит (совместно с пиррофиллитом).

Крупным производителем концентратов минералов группы силлиманита является Индия (силлиманит и кианит). Добычу ведут 3–4 фирмы. Продукция идет в основном на экспорт. Во Франции с 1969 г. разрабатывается месторождение андалузита Кок-дю-Нор ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  53–59 %), объем добычи 50–70 тыс. т. Швеция с 1941 по 1950 г. производила по 7–10 тыс. т андалузита в год, сейчас получает кианит ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  59,8 %,  $\text{SiO}_2$  35,8 %). Работают 2 компании (25 и 40 тыс. т соответственно). Такие страны, как Япония, Англия, ФРГ, Голландия и др., своего сырья не имеют и импортируют его в основном из ЮАР и Индии.

Примерно 75 % добываемых за рубежом МГС находят применение в огнеупорной промышленности, 15 % — в стекольной, остальные 10 % — в керамической. Месторождения разрабатываются открытым способом. Добыча ведется при среднем содержании полезного минерала в рудах 10–15 % и запасах сырья в 1 млн т. Методы обогащения включают дробление, гравитацию,

флотацию, магнитную и электрическую сепарацию. Коммерческий продукт содержит 56–59 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 38–40 %  $\text{SiO}_2$  и менее 3 % примесей.

Украина — единственная страна в ближнем зарубежье, в которой производят кианит-силлиманитовый концентрат (Верхнеднепровский ГОК). На Запорожском алюминиевом заводе из него получают силумин, Славянский арматурно-изоляционный завод использует его в качестве добавки при изготовлении высоковольтного фарфора. В России концентраты МГС не производятся, хотя разведанные запасы руд, содержащих МГС, превышают 4 млрд т, а потребности в концентратах только по огнеупорной отрасли составляют 400–450 тыс. т в год. Для нашей страны этот вид сырья имеет стратегическое значение, поскольку на его базе можно создать крупномасштабное производство силумина и алюминия и таким путем избавиться от внешней сырьевой зависимости [1, 2, 5–7].

## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КИАНИТ-СИЛЛИМАНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ БЫВШЕГО СССР

В отечественной практике опробовались кианиты Кейвской группы месторождений на ряде огнеупорных заводов. Кианитовый концентрат поступал в виде зернистого (2–16 мм) и флотационного (< 0,074 мм) материала. Активно огнеупорные исследования велись в 30–40-х годах прошлого столетия на кианитовых концентратах Урала. Заключение по результатам испытаний были однотипными: кианитовые концентраты пригодны для производства высокоглиноземистых огнеупоров. В отчете А. И. Игумнова «Уральские месторождения дистена» (1932 г.) указано, что полученные из кианитового полуконцентрата ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  45–50 %) изделия были испытаны на металлургических заводах и при проверке на шлакоразъедаемость не обнаружили изменений.

В 1935 г. Магнитогорский металлургический комбинат и УралВИОК изготовили опытную партию огнеупорных стаканов для разлива стали в мартеновском цехе. В качестве исходного сырья использовали кианитовый концентрат Борисовского месторождения ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  49,4 %), связкой служила часовая глина ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  34,0 %). По сравнению с шамотными стаканами эти изделия имели повышенную температуру начала деформации (до 1400 °С), меньшую трещиноватость, умеренную пористость, увеличенную сопротивляемость к химическому и механическому воздействиям. В приложении к отчету «Изготовление пробных партий стаканов с введением масс кианитов» (тема № 12/123, 1935 г.) имеется акт осмотра опытных стаканов после испытаний в корытах и в 160-т ковшах. Качество стаканов оказалось значительно лучше шамотных.



Ленинградский фарфоровый завод им. М. В. Ломоносова изготавливал из уральских кианитов Пластовского района автосвечи, пирометрические трубки, электронагревательные приборы, а УралВИОК — лабораторные тигли для Уральского теплотехнического института.

Подольский завод огнеупорных изделий производил легковесные изделия марки МКРЛ-0,8 из концентрата КДСП по ТУ 48-4-307-74 Самотканского (Малышевского) месторождения (Украина, концентрат Верхнеднепровского ГОКа). Снегиревское производство Внуковского завода огнеупорных изделий использовало небольшое количество кианит-силлиманитового концентрата в качестве противоусадочного материала при производстве корундовых огнеупоров. Имеется опыт работ Семилукского огнеупорного завода на украинских кианит-силлиманитовых концентратах и кианитовых концентратах Кореи.

В 90-х годах прошлого столетия в ВостИО проводили опыты на кианитовых концентратах из техногенных песков Андрее-Юльевского прииска [8]. Применена следующая технологическая схема: предварительный обжиг концентрата при 1500 °С в течение 3 ч; измельчение до фракции мельче 3 мм; рассев на фракции 3–1, 1–0,1 и мельче 0,1 мм; приготовление шихты, включающее дозирование материала различной дисперсности и смешение его с раствором ЛСТ; прессование образцов на гидравлическом прессе под давлением 80 МПа; сушка сырца при 115 °С в течение 4 ч; обжиг изделий в промышленной туннельной печи при 1560 °С и выдержке 8 ч. После обжига изделий определяли огнеупорность, температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, открытую пористость, предел прочности при сжатии, содержание  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . На основании полученных данных сделано следующее заключение: «Кианитовые концентраты являются перспективным минеральным сырьем для производства качественных муллитокремнеземистых огнеупорных материалов и изделий». Свойства этих огнеупоров превышают нормативы ГОСТ 24704–81 на муллитокремнеземистые изделия марок МКРС-45 и МКРУ-45 по содержанию  $Al_2O_3$ , пористости, прочности, огнеупорности и температуре деформации под нагрузкой. По этим показателям они приближаются к серийным изделиям марки МЛС-62 с  $Al_2O_3$  не менее 62 мас. %. Гранулометрический состав кианитовых концентратов из техногенных песков Пластовского района Челябинской обл., мас. %: фракции крупнее 7 мм 2, 7–5 мм 6, 5–3 мм 16, 3–2 мм 17, 2–1 мм 28, 1–0,5 мм 12, 0,5–0,25 мм 11, мельче 0,25 мм 8. Свойства кианитовых концентратов приведены в табл. 3. Характеристика изделий из обожженного кианитового концентрата указана ниже:

Таблица 3. Физико-химические свойства кианитового концентрата после обжига при различных температурах, °С

| Свойства                       | 1200 | 1300 | 1400  | 1500 | 1600 |
|--------------------------------|------|------|-------|------|------|
| Тепловое расширение, %         | 2,79 | 5,67 | 16,30 | 9,60 | 6,10 |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> : |      |      |       |      |      |
| пикнометрическая               | 3,55 | 3,24 | 2,80  | 2,95 | 2,98 |
| кажущаяся                      | 1,98 | 1,72 | 1,47  | 1,70 | 1,72 |

Содержание, мас. %:

|                                                   |      |
|---------------------------------------------------|------|
| $Al_2O_3$ .....                                   | 54,3 |
| $SiO_2$ .....                                     | 43,5 |
| Огнеупорность, °С.....                            | 1800 |
| Открытая пористость, %.....                       | 14,2 |
| Предел прочности при сжатии, МПа.....             | 210  |
| Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С: |      |
| н. р. ....                                        | 1560 |
| 4 % сжатия.....                                   | 1610 |
| 40 % сжатия.....                                  | 1650 |

Кианитовый концентрат из техногенных песков Пластовского района исследовали также на Нижнетагильском металлургическом комбинате. Заключение: «Кианитовый концентрат (огнеупорность 1750 °С) не требует дополнительной обработки (фракции <2 мм), может быть использован как составляющая часть в различных алюмосиликатных массах и бетонах непосредственно на металлургических производствах. Например, для желобных масс, сталеразливочных и промежуточных ковшей. Концентрат можно использовать для получения плавящихся материалов муллитового и муллитокорундового составов».

В России месторождения МГС не разрабатываются, хотя разведанные запасы содержащих их руд измеряются миллиардами тонн (табл. 4). Они сконцентрированы на Кольском полуострове (Кейвская группа), в Карелии (Хизовара), на Урале (Абрамовское, Карабашское, Борисовское, Михайловское и др.), в Сибири (Читинская обл. — Тымбинское, Республика Бурятия — Кяхтинское, Иркутская обл. — Китойское, рудопоявление

Таблица 4. Разведанные запасы и прогнозные ресурсы МГС и содержащих их руд, тыс. т

| Месторасположение         | Руда     | $Al_2SiO_5$ |
|---------------------------|----------|-------------|
| <i>Запасы</i>             |          |             |
| Кольский полуостров       | 3400000  | 1186879     |
| Карелия                   | 116820   | 25000       |
| Урал                      | 66684    | 11710       |
| Сибирь                    | 511750   | 13109       |
| Итого разведанных запасов | 4095254  | 1236698     |
| <i>Ресурсы</i>            |          |             |
| Кольский полуостров       | 11000000 | 3840000     |
| Урал                      | 109890   | 30000       |
| Сибирь                    | 8138400  | 2588517     |
| Итого прогнозных ресурсов | 19248290 | 6458517     |

Таблица 5. Химический состав МГС российских месторождений и их концентратов, мас. %

| Состав                 | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|
| <i>МГС (n = 186)</i>   |                  |                  |                                |      |      |      |      |                   |                  |
| Среднестатистический   | 37,01            | –                | 62,72                          | 0,29 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,00              | 0,00             |
| <i>Концентраты МГС</i> |                  |                  |                                |      |      |      |      |                   |                  |
| Выборочный химический  | 40,06            | 0,55             | 57,07                          | 0,61 | 0,10 | 0,01 | 0,06 | 0,40              | 0,06             |
|                        | 39,01            | 0,25             | 59,47                          | 0,10 | 0,00 | 0,03 | 0,03 | 0,22              | 0,10             |
|                        | 37,47            | 0,67             | 60,45                          | 0,37 | 0,10 | 0,00 | 0,03 | 0,09              | 0,05             |
|                        | 36,78            | 0,35             | 62,64                          | 0,00 | 0,10 | 0,00 | 0,03 | 0,00              | 0,06             |
|                        | 37,21            | 0,23             | 60,20                          | 0,26 | 0,10 | 0,09 | 0,54 | 0,00              | 0,53             |
|                        | 37,57            | 0,66             | 60,40                          | 0,49 | 0,10 | 0,05 | 0,06 | 0,00              | 0,30             |

ния Витимо-Патомского нагорья, Красноярский край — Базыбайское, Заангарье Енисейского края, Республика Тыва — Тарлашкинхемское, Мугурское, Моренское, Улорское и др.). МГС перед всеми остальными видами глиноземистого сырья имеют следующие преимущества: практически все месторождения МГС можно разрабатывать открытым способом; состав руд, как правило, простой и в ряде случаев пригодный для создания безотходного производства концентратов. Технология обогащения МГС включает гравитацию, флотацию, электромагнитную и электрическую сепарацию; количество глинозема в концентратах достигает 60–62 мас. % (табл. 5). Месторождения МГС равномерно распределены на территории России.

#### КИНЕТИКА МУЛЛИТИЗАЦИИ КИАНИТА

Основным недостатком практически всех ранних лабораторных и опытно-промышленных испытаний кианита является то, что они проводились без учета кинетики его муллитизации. Иными словами, не принимался во внимание фактор времени и не использовались в полной мере другие возможности снижения температуры обжига, которая в большинстве случаев превышала 1500 °С. Обжиговые печи многих огнеупорных производств России не подходят для работы при такой температуре. Они выдерживают температуру порядка 1200–1250 °С, поэтому на данном этапе не готовы потреблять рассматриваемый вид сырья.

Институт геологии и минералогии и Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН провели опыты по кинетике муллитизации карабашского и пластовского кианитов [9, 10]. Термообработке подвергали образцы исходных проб — Исх. Ку и образцы тех же проб, но предва-

рительно механически активированных — Мех. Акт. Ку (табл. 6). Механическую активацию осуществляли в планетарной мельнице АГО-2 (ускорение 40g) со стальными барабанами и шарами из стали диаметром 8 мм, а также в проточной центробежной мельнице непрерывного действия [11]. Эксперименты проводили на воздухе на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific), оборудованном высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 2000, при 1000, 1100, 1150, 1200 и 1300 °С и длительности от 3 до 27 ч. Предварительно измельченный в агатовой ступке образец исходного кианита наносили тонким слоем непосредственно на платиновый нагреватель и нагревали до заданной температуры со скоростью 50 °С/мин. Аналогичным образом выполняли опыты с механически активированным кианитом.

Для количественной оценки фаз, образующихся при прокаливании, использовали интегральные интенсивности сильных неперекрывающихся (или слабо перекрывающихся) рефлексов кианита и муллита, определенные в программе PROFIT. Их содержания оценивали по соотношению интенсивностей дифракционных пиков на данном профиле и интенсивностей соответствующих пиков на профиле образца, содержащего максимальное количество той или другой фазы. Для оценки степени превращения α кианита в муллит + SiO<sub>2</sub> использовали уравнение мономолекулярного распада  $\alpha = 1 - \exp(-k_0 t)$ , где α =  $N_t/N_0$ ;  $N_0$  — исходное содержание реагента;  $N_t$  — количество образующегося продукта через промежуток времени t;  $k_0$  — константа, равная доле молекул, распадающихся в единицу времени. Или  $\ln(1 - \alpha) = -k_0 t$ .

На основании экспериментальных данных выведены уравнения, отражающие зависимость

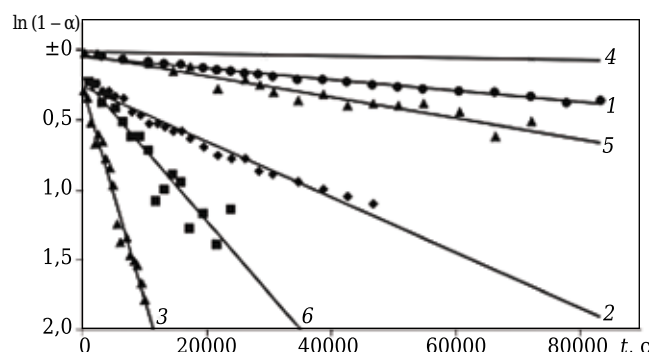
Таблица 6. Результаты рентгеноспектрального электронно-зондового анализа уральских кианитов, используемых в опытах по кинетике муллитизации, мас. %

| Опыт                                     | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Сумма | Ky, % | Qtz, % |
|------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|-------|-------|--------|
| <i>Карабашский кианитовый концентрат</i> |                  |                  |                                |                                |      |      |      |                   |                  |       |       |        |
| № 1                                      | 36,78            | 0,35             | 62,64                          | 0,00                           | 0,10 | 0,00 | 0,03 | 0,00              | 0,06             | 99,96 | 99,6  | 0,1    |
| <i>Пластовский кианитовый концентрат</i> |                  |                  |                                |                                |      |      |      |                   |                  |       |       |        |
| № 2                                      | 36,85            | 0,00             | 62,51                          | 0,41                           | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00              | 0,00             | 99,79 | 99,4  | 0,2    |

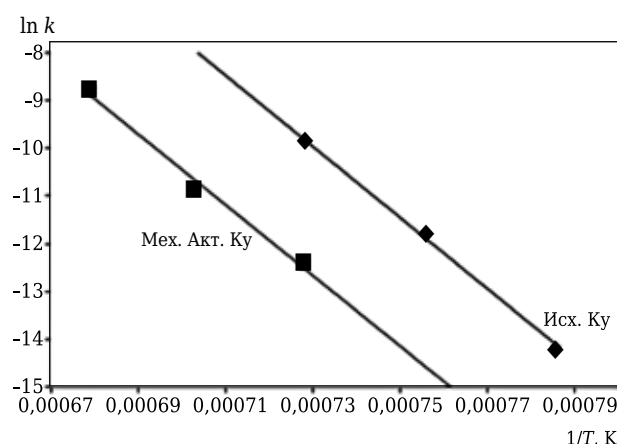
степени превращения  $\alpha$  кианита в муллит +  $\text{SiO}_2$  от времени  $t$  при постоянной температуре  $T$  для исходного кианита (Исх. Ку) и механически активированного (Мех. Акт. Ку) (рис. 1).

Исх. Ку:

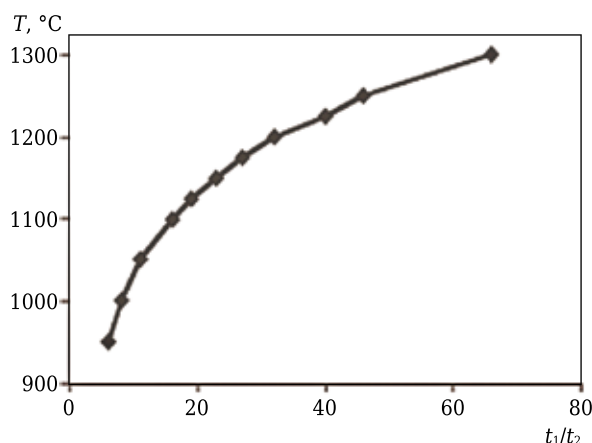
1.  $T = 1100^\circ\text{C}$ :  $\ln(1 - \alpha) = -3,99 \cdot 10^{-6}t - 0,05$ ,  $n = 24$ ,  $r = -0,99$ .
2.  $T = 1150^\circ\text{C}$ :  $\ln(1 - \alpha) = -1,97 \cdot 10^{-5}t - 0,26$ ,  $n = 24$ ,  $r = -0,99$ .



**Рис. 1.** Кинетика муллитизации исходного (1, 2, 3) и механически активированного (2, 4, 6) кианита.  $T$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 1100; 2 — 1150; 3 — 1200; 4 — 1000; 5 — 1050; 6 — 1100



**Рис. 2.** График уравнения Аррениуса:  $\blacklozenge$  — исходный кианит;  $\blacksquare$  — механически активированный кианит



**Рис. 3.** Соотношение длительности муллитизации исходного ( $t_1$ ) и механически активированного кианита ( $t_2$ )

3.  $T = 1200^\circ\text{C}$ :  $\ln(1 - \alpha) = -1,52 \cdot 10^{-4}t - 0,26$ ,  $n = 17$ ,  $r = -0,99$ .

Мех. Акт. Ку:

4.  $T = 1000^\circ\text{C}$ :  $\ln(1 - \alpha) = -7,01 \cdot 10^{-7}t - 0,014$ ,  $n = 3$ ,  $r = -0,99$ .
5.  $T = 1050^\circ\text{C}$ :  $\ln(1 - \alpha) = -7,53 \cdot 10^{-6}t - 0,031$ ,  $n = 19$ ,  $r = -0,97$ .
6.  $T = 1100^\circ\text{C}$ :  $\ln(1 - \alpha) = -5,15 \cdot 10^{-5}t - 0,192$ ,  $n = 17$ ,  $r = -0,95$ ,

где  $n$  — число наблюдений;  $r$  — коэффициент корреляции между  $\ln(1 - \alpha)$  и  $t$ .

С использованием тех же данных для  $T$  1100, 1150 и  $1200^\circ\text{C}$  определены скорость реакции кианит = муллит +  $\text{SiO}_2$  и энергии активации процесса муллитизации кианита (рис. 2). Уравнения Аррениуса:

Исх. Ку:  $\ln k = 41,512 - 74215 / T (\text{K})$ ,  
 $k = 1,07 \cdot 10^{18} \exp(-147382/RT)$ .

Мех. Акт. Ку:  $\ln k = 44,582 - 74723 / T (\text{K})$ ,  
 $k = 2,3 \cdot 10^{19} \exp(-148391/RT)$ .

Значения энергий активации кинетики муллитизации исходного и механически активированного кианита составляют 147–148 ккал/моль, т. е. их величины практически совпадают, различия относятся в основном к частотным факторам  $k_0$ . Уравнения, отражающие зависимость степени превращения  $\alpha$  кианита в муллит +  $\text{SiO}_2$  от времени  $t$  и температуры  $T$ , представлены ниже:

Исх. Ку:  $-\ln(1 - \alpha) = \exp(0,0364T - 52,547)t$ ,  
 $t = -\ln(1 - \alpha) / \exp(0,0364T - 52,547)$ .

Мех. Акт. Ку:  $-\ln(1 - \alpha) = \exp(0,0434T - 57,471)t$ ,  
 $t = -\ln(1 - \alpha) / \exp(0,0434T - 57,471)$ .

По ним рассчитаны длительности 95 %-ной муллитизации исходного и механически активированного кианита для разных температур:

- $T = 1300^\circ\text{C}$ : Исх. Ку = 9,3, Мех. Акт. Ку = 0,14,  
 $T = 1250^\circ\text{C}$ : Исх. Ку = 57,4, Мех. Акт. Ку = 1,25,  
 $T = 1200^\circ\text{C}$ : Исх. Ку = 354, Мех. Акт. Ку = 11,  
 $T = 1150^\circ\text{C}$ : Исх. Ку = 2190, Мех. Акт. Ку = 96,  
 $T = 1100^\circ\text{C}$ : Исх. Ку = 13494, Мех. Акт. Ку = 841,  
 $T = 1050^\circ\text{C}$ : Исх. Ку = 83354, Мех. Акт. Ку = 7361,  
 $T = 1000^\circ\text{C}$ : Исх. Ку = 514730, Мех. Акт. Ку = 64508.

Длительность 95 %-ной муллитизации исходного и механически активированного кианита в зависимости от температуры различается в 6–70 раз (рис. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Месторождения минералов группы силлиманита равномерно распределены на территории России, некоторые из них разведаны: Кейвская группа (Кольский полуостров), Хизовара (Карелия), Абрамовское (Урал), Китойское (Иркутская обл.), Кяхтинское (Бурятия), Тымбинское (Читинская обл.) и др. На базе ресурсов МГС мож-

но создать ряд крупных промышленных производств концентратов, закрыть потребности в данном виде сырья огнеупорной, алюминиевой и других отраслей народного хозяйства и полностью отказаться от его импорта.

Технология обогащения руд, содержащих МГС, разработана, получаемые концентраты высокого качества, и они пригодны для производства огнеупоров, силумина, алюминия, кремния, керамики и другой высокотехнологичной продукции. Механическая активация кианитовых концентратов позволяет снизить температуру их предварительного обжига на 200–250 °С и уменьшить время муллитизации в зависимости от температуры в 6–70 раз [9]. Это сокращает энергетические затраты и делает данный вид сырья более доступным для многих других производств. На технологию получен патент [10].

С точки зрения освоения и последующей эксплуатации на данном этапе наиболее выгодное положение занимают месторождения и рудопроявления Урала [8, 12, 13]. Они находятся в регионе с развитой инфраструктурой, вблизи от

железных дорог и недалеко от потенциальных потребителей концентратов (Магнитогорский, Челябинский, Нижнетагильский металлургические комбинаты, Богдановичский, Сухоложский, Первоуральский огнеупорные, Богословский и Уральский алюминиевые заводы). Состав руд в них предельно простой, и на их базе можно создать безотходное производство концентратов (кианит на огнеупоры, керамику, силумин, алюминий; кварц на динас, стекло и др.). Среднее содержание кианита в рудах составляет 27–30 % (для сравнения: во Франции и в ЮАР добыча андалузита ведется из руд более сложного минерального состава при его концентрации 13–18 %).

Вовлечение отечественного вида сырья — МГС в производство высокоглиноземистых огнеупоров с учетом новых технологий его переработки позволит полностью избавиться от внешней сырьевой зависимости, в разы уменьшить транспортные издержки и существенно сократить энергетические затраты. Именно в этом и состоит суть предложений по импортозамещению, приведенных в настоящей статье.

#### Библиографический список

1. **Лепезин, Г. Г.** Области применения минералов группы силлиманита / Г. Г. Лепезин, В. А. Горюнов // Геология и геофизика. — 1988. — № 5. — С. 80–88.
2. **Лепезин, Г. Г.** Перспективы организации промышленного производства кианитовых концентратов на Урале / Г. Г. Лепезин, В. А. Перепелицын, В. И. Покусаев // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 8. — С. 17–19.
3. **Лепезин, Г. Г.** Месторождения и рудопроявления минералов группы силлиманита России и перспективы создания на их базе промышленного производства концентратов / Г. Г. Лепезин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 8. — С. 27–32.
4. **Лепезин, Г. Г.** Месторождения и рудопроявления кианита Среднего и Южного Урала / Г. Г. Лепезин, Э. В. Сокол, В. Ю. Жираковский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 2. — С. 29–33.
5. **Лепезин, Г. Г.** Кианит — материал XXI века / Г. Г. Лепезин // Интервью газете «Челябинский рабочий» от 6 сентября 1997 г.
6. **Лепезин, Г. Г.** Есть ли будущее у российского алюминия / Г. Г. Лепезин // ЭКО. — 2003. — № 5. — С. 144–158.
7. **Лепезин, Г. Г.** Стратегия развития сырьевой базы алюминиевой промышленности России / Г. Г. Лепезин // Химия в интересах устойчивого развития. — 2004. — № 12. — С. 501–516.
8. **Лепезин, Г. Г.** Состояние сырьевой базы алюминиевой промышленности России и стратегия ее развития

/ Г. Г. Лепезин // Маркшейдерия и недропользование. — 2005. — № 2. — С. 19–24.

9. **Лепезин, Г. Г.** Влияние механической активации на кинетику муллитизации кианита / Г. Г. Лепезин, Е. Г. Аввакумов, Ю. В. Сереткин, О. Б. Винокурова // Химия в интересах устойчивого развития. — 2012. — № 3. — С. 339–349.

10. **Лепезин, Г. Г.** Плазмохимический способ получения силумина из минералов группы силлиманита / Г. Г. Лепезин, А. С. Аньшаков, В. А. Фалеев [и др.] // Доклады РАН. — 2014. — Т. 456, № 2. — С. 676–679.

11. **Лепезин, Г. Г.** Получение силумина путем плазменно-дуговой переработки механически активированных минералов группы силлиманита / Г. Г. Лепезин, А. С. Аньшаков, В. А. Фалеев [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. — 2014. — Т. 22, № 2. — С. 133–144.

12. **Пат. 2011116889/03(025040) Российская Федерация.** Способ получения муллита / Е. Г. Аввакумов, Г. Г. Лепезин, Ю. В. Сереткин, О. Б. Винокурова ; опубл. 27.04.11.

13. **Пат. 55644 РФ на полезную модель.** Центробежная мельница непрерывного типа / Е. Г. Аввакумов ; опубл. 27.08.06, Бюл. № 24. ■

Получено 29.11.15  
© Г. Г. Лепезин, 2016 г.