

## С Е К Ц И Я 12

### КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

#### СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РЕСУРСНО-СЫРЬЕВОГО ПОТЕНЦИАЛА ТЕХНОЛОГИЙ СОВРЕМЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вакалова Т.В., Сергеев Н.П., Толегенов Д.Т.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Интенсивное развитие производства современных керамических материалов сопровождается активным потреблением высококачественного природного сырья, приводя к постепенному истощению его месторождений. Возникает необходимость расширения сырьевой базы, поиска замены традиционного природного сырья на новое природное и техногенное сырье. Большинство отходов промышленного производства могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным показателям являются уникальным сырьём. Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как сырья при получении керамических материалов разнообразного назначения.

Использование вторичного сырья для получения керамических материалов позволит решить целый комплекс проблем: улучшить экологическую обстановку, снизить потребность в первичных минерально-сырьевых ресурсах, устранить необходимость в специализированных карьерах по разработке глин, сохранить природные ландшафты и т.д. Утилизация отходов горно-металлургического и топливно-энергетического комплексов в промышленности силикатных материалов решает не только сырьевые и экологические, но и экономические задачи, поскольку сырье из отходов для производства керамики в 2–3 раза дешевле, чем природное. Решение поставленных задач требует проведения глубоких теоретических и поисковых исследований по изысканию путей и способов получения керамических и композиционных структур с необходимым уровнем эксплуатационных свойств.

Одно из нетрадиционных применений керамических материалов – использование в нефтегазодобывающей отрасли. В современной добыче трудноизвлекаемой нефти и газа широко применяется гидроразрыв пласта с применением керамического гранулированного материала (проппантов). Основными критериями при выборе проппантов для определенных пластовых условий являются их насыпная плотность и механическая прочность на сжатие, позволяющих сохранять трещину в открытом состоянии длительное время. Проппанты высокой прочности необходимы для сопротивления давлению подземных пластов, а плотность материала определяет выбор типа жидкости ГРП. Поэтому общей проблемой при разработке технологии керамических проппантов является сочетание таких антагонистических свойств гранулированного материала, как высокая прочность и низкая насыпная плотность. На сегодняшний день отечественной промышленностью выпускаются пропанты двух типов: алюмосиликатные (на основе высококачественных каолинов и огнеупорных глин) и магнезиально-силикатные (на основе оливинитов, дунитов и серпентинитов) пропанты.

Целью данной работы явилось проведение исследований по разработке новых керамических материалов, перспективных для получения пропантов различной плотности и пористости (сверхлегких, легких, а также имеющих промежуточную и высокую плотности) на основе природного сырья и техногенных отходов.

Для получения облегченных алюмосиликатных пропантов рассматривалась возможность замены высококачественных огнеупорных глин и бокситов на менее качественные легкоплавкие глины с добавками магматических пород [1]. Одним из недостатков легкоплавких глин является узкий интервал спекания из-за резкого увеличения количества железосиликатного расплава при температуре 1000-1100°C, затвердевающего при охлаждении в виде стеклофазы. Это приводит к относительно низкой механической прочности обожженных образцов и вызывает опасность оплавления поверхности зернистого материала из таких глин в процессе обжига. Для повышения прочности образцов из легкоплавких глин использовались добавки диабазов и гранитоидных пород. Установлено, что упрочняющее действие добавок диабазов и гранитоидов в количестве 20–50 % в смеси с легкоплавкой глиной обусловлено увеличением общего содержания кристаллической фазы (муллита, кристобалита и остаточного кварца) с 18–20 % в глинах без добавок до 22–28 % - в смесях с диабазом и до 28–34 % - с гранитоидными добавками) при температуре обжига 1050-1100 °С. Это увеличение обусловлено активацией процессов синтеза вторичного муллита и кристаллизацией из богатого щелочью полевошпатового расплава аморфного кремнезема, высвобождающегося из структуры глинистых минералов. Установленное влияние используемых магматических пород позволило разработать составы и предложить технологическую схему получения облегченных алюмосиликатных пропантов на основе легкоплавких глин.

Для повышения прочности керамических материалов рассмотрены способы улучшения спекания магнезиально-силикатной керамики на основе серпентинита с добавками аморфного кремнеземистого сырья. Исследовалось комплексное влияние температуры предварительного обжига серпентинитового сырья (1100 и 1300 °С), количества (20-30 %) и характера добавок кремнезема (аморфный или кристаллический) на свойства магнезиально-силикатной керамики на основе серпентинито-магнезитовой породы. Установлено, что при нагреве исследуемой серпентинитовой породы до 1300-1500 °С образуется 60-65 % форстерита и 10-18 % энстатита. Спекание тонкоизмельченных образцов серпентинита начинается при 1000 °С и заканчивается при 1500 °С. Активация процесса

спекания обеспечивается за счет предварительного обжига серпентинита, а также за счет превращения трудносжигаемого форстерита в энстатит в смесях обожженного серпентинита с кремнеземистым сырьем различной химической активности (песок, маршалит, опока и диатомит). При использовании кристаллической добавки (песок и маршалит) серпентинит наиболее целесообразно предварительно прокалить при 1100 °С, при использовании аморфных добавок (диатомит и опока) - при 1300 °С. количество 20-30 % вместо кварцевого песка в смесях с прокаленным серпентинитом позволяет снизить температуру обжига прессованных образцов на 50-70 °С - с 1300-1350 °С до 1280-1250 °С при сохранении их механической прочности до 440 МПа. Полученные результаты позволили разработать составы и технологические параметры для получения нового типа высокопрочных керамических пропантов.

В настоящее время проводятся исследования, направленные на создание керамических пропантов с использованием техногенных отходов топливно-энергетического и химико-металлургических комплексов – разнообразных золосодержащих отходов, металлургических шлаков и бокситовых шламов.

Исследования особенностей химико-минералогического состава техногенных отходов и их поведения при нагревании показали, что используемая зола-унос от сгорания экибастузских углей является низкокальциевой (2,26 % CaO в прокаленном состоянии) разновидностью кислых зол (48,53 % SiO<sub>2</sub>) с высоким содержанием оксида алюминия (29,19 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Рентгенографически установлено, что в исходном состоянии зола представляет материал со значительным содержанием стеклофазы, о чем свидетельствует наличие интенсивного аморфного гало на рентгеновской дифрактограмме. Кристаллическая часть золы сложена муллитом, кварцем и железистым минералом в виде гематита. Согласно проведенному термическому анализу, потери массы при нагревании золы до 1200 °С составляют не более 2,4 мас. %, что обусловлено процессом окисления (горения) остаточного топлива. Минералогический состав кристаллической части исследуемой золы-уноса, обожженной при 1000-1300 °С, представлен исходными минералами - муллитом 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>, и гематитом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также образовавшимися в процессе обжига новыми фазами - крестобалитом SiO<sub>2</sub> и анортитом CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>.

Отвалный шлак глиноземного производства АО «Алюминий Казахстана» по химическому составу представлен преимущественно оксидами кальция, кремния, алюминия и железа, на долю которых приходится более 80 % массы материала. Кальциевая составляющая в красном шламе представлена в виде кальцита CaCO<sub>3</sub>, гидратированных силикатов и алюминатов кальция – двухкальциевого гидросиликата - γ-гидрата C<sub>2</sub>S (2CaO•SiO<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O), а также шестикальциевого трехкарбонатного гидроалюмината 3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3CaCO<sub>3</sub>•32H<sub>2</sub>O. Железистая составляющая представлена гематитом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетитом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Особенности минералогического состава красного шлама определяют его поведение при нагревании. Установлено, что термическая обработка красного шлама при температуре 900 °С сопровождается протеканием следующих физико-химических процессов: полной декарбонизацией кальцита, разложением магнетита с образованием гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дегидратацией и декарбонизацией шестикальциевого трехкарбонатного гидроалюмината до трехкальциевого алюмината; синтезом новой кристаллической фазы в виде геленита 2CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•SiO<sub>2</sub>. Повышение температуры обжига шлама с 900 до 1100 °С практически не меняет дифракционную картину обожженных продуктов. Различие состоит лишь в уменьшении интенсивностей рефлексов трехкальциевого силиката, уменьшении интенсивностей рефлексов гематита и ростом интенсивности рефлексов геленита.

Вторичный металлургический шлак с АКП «KSP Steel» по химическому составу также сложен преимущественно оксидами кальция, магния, железа и кремния. Кальциевая составляющая представлена гидратированным оксидом кальция - портландитом Ca(OH)<sub>2</sub>, гидратированными силикатами кальция – тоберморитом 5CaO•6SiO<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O и двухкальциевым гидросиликатом γ-2CaO•SiO<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O. Железистая составляющая представлена двухкальциевым ферритом 2CaO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для исследования структурно-фазовых изменений металлургического шлака при нагревании был применен метод последовательных обжигов формованных образцов. Для этого шлак подвергался тонкому измельчению сухим способом в шаровой мельнице до размера менее 0,063 мм. Образцы формовались методом полусухого прессования под давлением 20 МПа. Обжиг образцов проводился при температурах 600-1300 °С с интервалом 100 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. Проведенные исследования показали, что образцы полусухого прессования, обожженные до 1000 °С, отличаются высокой пористостью, незначительной прочностью, но все же сохраняют свою целостность. При нагревании до 1100 °С образцы покрываются сетью трещин, а, начиная с 1150 °С, полностью рассыпаются в тонкодисперсный порошок. Поэтому характер протекающих физико-химических процессов рассматривался в двух температурных интервалах – при низкотемпературном нагреве (до 1000 °С), при котором сохранялась целостность обожженных образцов, и при высокотемпературном нагреве (более 1100 °С), при котором образцы рассыпались. Термическая обработка металлургического шлака при температуре до 1000 °С сопровождается протеканием следующих физико-химических процессов: полной дегидратацией портландита, разложением тоберморита 5CaO•6SiO<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O с образованием волластонита CaO•SiO<sub>2</sub>; обезвоживанием двухкальциевого силиката γ-2CaO•SiO<sub>2</sub>. При повышении температуры обжига прессованных образцов из исследуемого металлургического шлака выше 1000 °С дифракционная картина характеризуется исчезновением двухкальциевого феррита 2CaO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исчезновением волластонита CaO•SiO<sub>2</sub> при температуре 1200 °С и резким усилением рефлексов двухкальциевого силиката γ-2CaO•SiO<sub>2</sub>, что вызвано активным синтезом двухкальциевого силиката за счет реакции CaO•SiO<sub>2</sub>+CaO →2 CaO•SiO<sub>2</sub>, приводящим к рассыпанию образцов.

Таким образом, в случае использования исследуемого металлургического шлака в керамических технологиях необходимо проведение исследований по переводу двухкальциевого силиката в другие «безопасные» минералы, например, в волластонит. Использование бокситового шлама и золы-уноса предполагает необходимость их предварительной термообработки: металлургического шлака с целью дегидратации его кристаллогидратных соединений, а золу-унос – для исключения разупрочняющего действия процесса кристаллизации стеклофазы в формованном изделии.

Литература

1. Vakalova, T.V. Phase formation, structure and properties of light-weight aluminosilicate proppants based on clay-diabase and clay-granite binary mixes [Text] / T.V.Vakalova, L.P. Devyashina, Sh.M. Sharafeev, N.P. Sergeev // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47(11). – P. 15282-15292

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ ИЗ СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ**

**Волков С.Е., Колупаев М.С., Назаренко М.Ю.**

Научный руководитель доцент Салтыкова С.Н.

*Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

Горючие сланцы – твердое горючее ископаемое, отличительной особенностью которого является содержание большого количества минеральной составляющей (до 50 % масс.). По последней оценке, мировые запасы горючих сланцев составляют около 450 трлн. т (в эквиваленте сланцевой смолы - 26 трлн. т) [8, 10]. Крупные запасы данного низкосортного сырья находятся в таких странах, как: США (штаты Колорадо, Юта, Вайоминг, месторождение Грин-Ривер), Франции (Отен и Оманс), Испании (Пуэртольяно), Австралии (месторождения Кондор и Стюарт), Италии (остров Сицилия), Швеции (месторождение Нерке) и др. Россия обладает огромными запасами такого низкосортного полезного ископаемого как горючие сланцы и, по некоторым оценкам ресурсы горючих сланцев в России составляют порядка 700288,85 млн. т. (Прибалтийский, Волжский, Вычегодский, Тимано-Печорский, Центральный, Южно-Уральский и др. бассейны) [9, 11].

Основные способы переработки горючих сланцев направлены на преобразование органического вещества сланцев в различные продукты (твердые, жидкие, газообразные) с помощью различного температурного воздействия: полукоксование (470-600 °С), коксование (600-900 °С), газификация (1000-1100 °С). Есть и другой, более очевидный, метод. Обычное сжигание сырья в реакторах, с целью извлечения тепла, этот способ широко распространен в Эстонии, которая с момента распада Советского Союза пытается обеспечить свою энергетическую безопасность. Однако у существующих методов переработки имеется огромный недостаток, как известно горючие сланцы содержат большое количество неорганических, минеральных веществ, что приводит к образованию большого количества сланцезольных отходов [1-2, 4-5].

Пример состава органической и неорганической составляющей исследуемого в данной работе низкосортного сырья показан в таблице 1 [3, 7-9, 11]

**Таблица 1**

**Органический и неорганический состав горючих сланцев**

Бассейн / месторождение	Страна	Состав органической части, % масс					Основные компоненты неорганической части, % масс						
		C	H	N	O	S	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O
Квартополи. Нерке (среднее значение)	Швеция	69,5	7,7	0,4	16,4	6,0	62,4	1,2	17,6	10,7	1,7	-	6,4
Ирати	Бразилия	68,1	10,3	1,6	16,3	3,7	60,3	2,8	13,2	12,0	3,1	1,7	6,9
Вюртембергское	ФРГ	81,8	8,8	1,5	7,8	0,6	35,6	29,4	12,2	6,8	1,7	7,6	3,3
Коцебинское	Россия	67,5	8,1	0,9	17,8	5,7	45,5	21,9	12,1	6,6	2,92	2,35	-
Грин-Ривер	США	80,5	10,3	2,4	5,8	1,0	44,3	20,5	12,8	5,5	7,4	2,4	6,3
Болтышское	Украина	71,5	9,6	1,7	16,0	1,2	61,5	4,6	20,0	7,4	1,2	2,9	4,3
Кашпирское	Россия	65,8	8,1	1,2	16,9	8,0	41,0	29,5	15,0	6,5	2,5	-	-
Кушмурунское	Казахстан	66,0	7,2	24,2		2,6	58,5	5,6	15,8	7,2	5,1	4,0	4,5
Лотиана	Англия	78,7	8,3	2,9	9,3	0,8	55,7	2,7	25,0	9,9	3,1	0,9	1,5

Из представленных данных видно, что составы различных месторождений отличаются друг от друга, что приводит к необходимости изучения каждого конкретного месторождения в отдельности.

Важным этапом повышения эффективности использования такого низкосортного сырья как горючие сланцы, является использование помимо органической составляющей (керогена) и их минеральной части.

Цель работы - изучение возможности получения ценных компонентов (металлов и их оксидов) из сланцезольных отходов термических процессов переработки горючих сланцев Ленинградского месторождения. В рамках выполнения данной работы было сделано следующее: