

УДК 669.054.8.001.5

И. В. Гладких, Е. П. Волынкина

ТЕХНОГЕННЫЕ СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кемеровская область относится к числу регионов с преобладающим развитием отраслей, осуществляющих добычу и первичную переработку природных ресурсов, и, прежде всего, горнодобывающей и металлургической, что обуславливает образование и накопление огромного количества твердых техногенных отходов.

В настоящее время на территории Кемеровской области образуется более 2 млрд. т отходов, что составляет половину всех образующихся отходов на территории Российской Федерации [1]. В отвалы и шламонакопители региона ежегодно направляется до 1,25 млрд. т отходов, в том числе 123 млн.т отходов горнодобывающей отрасли, 13 млн.т отходов металлургии, 2,6 млн.т отходов теплоэнергетики. Накопления отходов на территории Кузбасса превышают 27 млрд. т, а общая площадь занятых под их складирование и нарушенных вследствие этого земель составляет 50 тыс. га [2].

Среди различного рода отходов, накопленных на территории Кемеровской области, и представляющих собой источник негативного воздействия на окружающую среду, имеются разнообразные неорганические материалы и вещества, которые могут быть использованы в качестве техногенных сырьевых компонентов для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов для металлургии.

Такое направление переработки техногенного сырья особенно эффективно вследствие массового потребления огнеупорных и теплоизоляционных материалов для футеровки металлургических агрегатов и необходимостью их поставок на металлургические предприятия Кузбасса из других регионов.

Перспективным техногенным сырьем для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов являются отходы огнеупорных материалов, золошлаковые отходы теплоэнергетики, металлургические шлаки и пыли, глины вскрышных пород.

Известно, что основное требование, предъявляемое к огнеупорным и теплоизоляционным материалам, заключается в обеспечении высокой стойкости футеровок металлургических агрегатов и элементов их конструкций, которое в первую очередь обусловлено свойствами исходного сырья. Поскольку существующие критерии выбора сырьевых компонентов для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов, применимые к природному сырью, недостаточны и не

всегда могут быть использованы применительно к техногенному сырью, разработана методология оценки качества техногенного сырья, представленная в работе [3].

Предложено оценку качества техногенного сырья выполнять поэтапно по следующим параметрам: объем образования, который оценивает достаточность ресурсов для использования в производстве огнеупорных и теплоизоляционных материалов; экологическая безопасность, которая оценивает степень токсичности сырья; характер образования, который обуславливает технологические свойства и химико-минералогический состав техногенного сырья; химико-минералогический состав, который имеет первостепенное значение при обосновании возможности и выборе направления использования сырья для получения огнеупорных и теплоизоляционных материалов; технологические показатели, позволяющие установить степень готовности сырья к использованию, определить способы и параметры обработки, выявить направление использования сырья.

В соответствии с разработанной методологией проведены исследования и выполнена оценка перспективности использования техногенных сырьевых ресурсов Кемеровской области для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов.

В работе оценивались следующие техногенные ресурсы: огнеупорные отходы – лом шамотного и динасового кирпича, бывшего в употреблении; зольные микросфера золы-уноса Западно-Сибирской ТЭЦ; саморассыпающийся шлак электросталеплавильного производства ОАО «НКМК»; микрокремнеземистая пыль сухой газоочистки рудотермических печей и ферросилициевая пыль из аспирационных систем установок дробления и фракционирования 75 %-го ферросилиция ОАО «Кузнецкие ферросплавы»; огнеупорная глина вскрышных пород Изыхского угольного разреза. Далее представлены характеристика и свойства техногенного сырья.

Огнеупорные отходы – лом шамотного и динасового кирпича – образуются в процессе ремонта и демонтажа футеровки высокотемпературных металлургических и теплоэнергетических агрегатов. Данный вид отхода оценивается как среднетоннажное техногенное сырье: удельное образование огнеупорных отходов на единицу продукции, в частности, на 1 т стали составляет 15 кг, а общее образование отходов огнеупоров в Кемеровской области составляет более 105 тыс. т

в год. Огнеупорные отходы являются нетоксичным техногенным сырьем (V класс опасности согласно ФККО [4] – практически не опасные отходы и 1 класс радиационной безопасности РБ ($A_{\text{эфф}} < 370 \text{ Бк/кг}$)).

По характеру образования огнеупорные отходы могут быть охарактеризованы как синтетическое техногенное сырье, образовавшиеся при температуре ниже температуры спекания, в частности, огнеупорный лом.

Оценка химико-минералогического состава показала, что огнеупорные отходы являются минеральным инертно-активным сырьем (содержание аморфной фазы в шамотном ломе составляет 30-40 %, в динасовом – 5-10 %). Химический состав шамотного лома (мас. %): SiO_2 -51,60; Al_2O_3 -33,30; Fe_2O_3 -1,01; CaO -0,53; MgO -0,57; TiO_2 -1,20; $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -3,13; п.п.-8,60; динасового лома (мас. %): SiO_2 -92,33; Al_2O_3 -1,70; Fe_2O_3 -0,95; CaO -

ставляют собой синтетическое сырье, полученное при высокотемпературном нагреве и плавлении зольных частиц.

В результате оценки химико-минералогического состава установлено, что зольные микросфера являются минеральным активным сырьем, которое состоит на 81 % из аморфного стекла алюмосиликатного состава и на 19 % из кристаллических веществ.

Кристаллическая фаза представлена кварцем (84-85%), муллитом (8-10 %), ортоклазом и нефелином (5-8 %). Химический состав зольных микросфер (мас. %): SiO_2 -68,9; Al_2O_3 -17,0; Fe_2O_3 -5,7; CaO -2,8; Na_2O -1,9; K_2O -1,1. Значительное содержание SiO_2 (68,9 %) и Al_2O_3 (17,0 %) обуславливают тугоплавкость (огнеупорность) сырья. В табл. 1 представлены технологические показатели зольных микросфер.

Из приведенных данных следует, что зольные

Таблица 1. Технологические показатели зольных микросфер

Показатели	Значения	Требования, предъявляемые к заполнителям (по ГОСТ 9757-90)
Средний размер частиц, мм	0,128	Менее 5
Насыпная плотность, кг/м ³	110-350	100-1200
Прочность на сжатие, МПа	5-10	0,2-10
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,08-0,11	0,01-0,5*
Степень кристалличности, %	19	-
Огнеупорность, °С	1459-1557	1580-1690**

* - не нормируется; ** - отвечает ГОСТ 23037-99

1,33; MgO -0,40; TiO_2 -0,03; $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -2,53; п.п.-0,73. Установлено, что по химическому составу и технологическим показателям (огнеупорность шамотного лома – 1690 °С, динасового – 1710 °С) огнеупорные отходы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к огнеупорным заполнителям марки ЗШБи ЗД-92 по ГОСТ 23037-99 «Заполнители огнеупорные».

Таким образом, отходы шамотного и динасового кирпича могут быть использованы в качестве огнеупорных заполнителей для получения огнеупорных и теплоизоляционных материалов.

Зольные микросфера золы-уноса Западно-Сибирской ТЭЦ. Зольные микросфера образуются при сжигании пылевидного угля на тепловых электростанциях в результате высокотемпературного плавления золы и раздува полученного расплава продуктами горения в тонкостенные сферические частицы.

По объему образования микросфера могут быть оценены как малотоннажное сырье: 6-33 тыс. т в год для Западно-Сибирской ТЭЦ. Зольные микросфера являются нетоксичным техногенным сырьем (IV класс опасности – малоопасные отходы и 1 класс РБ ($A_{\text{эфф}} < 370 \text{ Бк/кг}$)).

По характеру образования микросфера пред-

микросфера по своим технологическим показателям удовлетворяют требованиям ГОСТ 9757-90 «Гравий, щебень и песок искусственные пористые».

Сочетание сферической структуры, низкой плотности и теплопроводности, высокой механической прочности, огнеупорности и аморфной структуры (низкая степень кристалличности – доля кристаллической фазы в минеральной части материала, выраженная в %) обосновывают возможность применения зольных микросфер в качестве сферического полого заполнителя теплоизоляционных материалов. При этом использование газонаполненных микросфер обеспечит формирование однородной мелкопористой структуры материалов с замкнутыми сферическими порами (микросфера), что обуславливает низкую теплопроводность и высокую механическую прочность изделий.

Саморассыпающийся шлак ОАО «НКМК». Шлак электросталеплавильного производства образуется в результате окисления примесей металлошихты, флюсующих добавок, а также продуктов разрушения футеровки плавильного агрегата. Удельный выход шлаков от электросталеплавильных печей составляет 80 кг/т стали, а общее обра-

зование в Кемеровской области превышает 160 тыс. т в год, что характеризует шлак как среднетоннажное техногенное сырье. Данный вид отхода является нетоксичным техногенным сырьем (IV класс опасности и 1 класс РБ ($A_{\text{эфф}} < 370 \text{ Бк/кг}$)). По характеру образования шлак является синтетическим сырьем, образовавшимся при высоких температурах с полным или частичным расплавлением масс. Шлак представляет собой минеральное инертное сырье, характеризующееся следующим химическим составом (мас. %): CaO 45-50; SiO_2 10-20; MgO 6-15; MnO 6-12; Al_2O_3 5-7; Fe_2O_3 4-6; P_2O_5 0,5-1,5. Отношение $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ составляет 3,4, что обуславливает высокоосновность шлака.

Известно, что шлак электросталеплавильного производства склонен к силикатному распаду вследствие перехода двухкальциевого силиката из неустойчивой β -формы в стабильное γ -состояние, который сопровождается увеличением объема кристаллической решетки на 10-12 %, созданием значительных внутренних напряжений и повышением удельной поверхности материала до 1400 $\text{м}^2/\text{кг}$, что позволяет его использовать в производстве оgneупорных материалов без дополнительного помола.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в исследуемом отвальном шлаке ОАО «НКМК» присутствует значительное количество (до 70 %) $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (шеннонит) при незначительном содержании $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (ларнит), что свидетельствует о практически завершенном модификационном превращении двухкальциевого силиката. Высокая доля шеннонита обеспечит процессы твердения смесей на основе жидкого стекла и будет способствовать увеличению термостойкости оgneупорных материалов.

Установлено, что шлак, заскладированный на шлаковом отвале ОАО «НКМК», имеет крупность частиц 1-10 мкм, в том числе доля частиц размером менее 8 мкм составляет более 40 %, что характеризует высокую дисперсность шлака.

Таким образом, высокое содержание двухкальциевого силиката γ -формы обуславливает возможность использования шлака электросталеплавильного производства в качестве отвердителя жидкого стекла и добавки, повышающей термостойкость оgneупорных материалов.

Микрокремнеземистая пыль ОАО «Кузнецкие ферросплавы». Микрокремнеземистая пыль образуется при производстве ферросилиции, улавливается при сухой очистке колошниковых газов от открытых рудотермических печей. Удельный выход пыли составляет 100 кг/т ферросплава, а годовой объем образования на ОАО «Кузнецкие ферросплавы» оценивается около 40 тыс. т, что характеризует сырье как среднетоннажное. Микрокремнеземистая пыль является нетоксичным сырьем (IV класс опасности и 1 класс РБ ($A_{\text{эфф}} < 370 \text{ Бк/кг}$)). По характеру образования мик-

рокремнеземистая пыль является синтетическим техногенным сырьем, полученным в результате основных физико-химических реакций, протекающих в высокотемпературных (1700-2250 $^{\circ}\text{C}$) и низкотемпературных (ниже 1000 $^{\circ}\text{C}$) зонах рудотермической печи.

При оценке химико-минералогического состава установлено, что микрокремнеземистая пыль представляет собой минеральное активное (аморфное) техногенное сырье, основным компонентом которого является SiO_2 . Химический состав пыли (мас. %): SiO_2 -92,80; Al_2O_3 -0,86; Fe_2O_3 -1,76; CaO -1,10; MgO -1,28; MnO -0,15; C -0,56; п.п.-2,5.

В результате исследований гранулометрического состава пыли установлено, что основная доля частиц (90,07 %) имеет размер менее 1,98 мкм, что характеризует ее как ультрадисперсную. Величина удельной поверхности пыли составляет 20000-22000 $\text{м}^2/\text{кг}$, насыпная плотность – 200-250 $\text{кг}/\text{м}^3$.

Ультрадисперсность и высокое содержание аморфного SiO_2 (до 93 %) предопределяют значительную реакционную способность и пущолановую активность микрокремнеземистой пыли, что обуславливает возможность использования ее в виде сырья для получения тиксотропного вяжущего – водной керамической вяжущей суспензии (ВКС), а также в качестве активной минеральной добавки оgneупорных материалов.

Ферросилициевая пыль 75 %-го ферросилиция ОАО «Кузнецкие ферросплавы» образуется при дроблении и фракционировании ферросилиции марки ФС75, улавливается аспирационной системой. Удельный выход пыли составляет 12 кг/т ферросплава, объем образования – 4,5 тыс. т/год, что оценивает сырье как малотоннажное. Ферросилициевая пыль является среднетоксичным техногенным сырьем (III класс опасности – умеренно опасные отходы и 1 класс РБ ($A_{\text{эфф}} < 370 \text{ Бк/кг}$)). По характеру образования данный вид отхода может быть охарактеризован как сохранивший свойства исходного сырья, поскольку пыль не утратила свои свойства, содержит целевой элемент выплавляемого ферросплава и, по сути, является таким же раскислителем, что и исходный продукт.

В результате исследований химико-минералогического состава ферросилициевой пыли установлено, что пыль представляет собой минеральное инертное сырье, которое характеризуется повышенным содержанием кремния (до 83 %) по сравнению с исходным сырьем – ферросилицием марки ФС75. Химический состав пыли (мас. %): Si-82,72; S-0,02; Al-1,55; Mn-0,23; Ca-0,12; P-0,04.

Высокие концентрации примесных элементов алюминия (1,55 %), кальция (0,12 %), фосфора (0,04 %) являются причиной рассыпаемости пыли во влажной атмосфере и увеличения ее удельной

поверхности. При изучении технологических показателей установлено, что пыль является тонко-дисперсным сырьем: 50 % частиц крупностью менее 50 мкм, средний размер частиц – 15,6 мкм. Удельная поверхность пыли составляет 850 м²/кг, что сопоставимо с показателями алюминиевой пудры – наиболее распространенным газообразователем для получения ячеистых бетонов.

Таким образом, ферросилициевая пыль может быть использована в качестве газообразующего вещества при получении теплоизоляционных материалов.

Оgneупорная глина вскрышных пород Изыхского угольного разреза. При открытой разработке угольных месторождений образуется значительное количество вскрышных пород, верхние горизонты которых представлены рыхлыми отложениями, в частности, глинами. Удельный выход глины Изыхского угольного разреза составляет 0,12 т/т угля, а общее образование оценивается около 600 тыс. т в год, что характеризует сырье как среднетоннажное. Данный вид отхода является нетоксичным техногенным сырьем (V класс опасности и I класс РБ ($A_{\text{эфф}} < 370 \text{ Бк/кг}$)). По характеру образования глина представляет собой сырье, сохранившее природные свойства, является породой вскрыши. В результате проведенных химико-минералогических исследований установлено, что глина представляет собой минеральное инертное техногенное сырье каолинитового состава (каолинит – 87-94 %, α -кварц – 5-10 %, полевые шпаты – 1-3 %). Химический состав глины (мас.%): SiO₂-52,92; Al₂O₃-30,80; Fe₂O₃-0,10; CaO-0,30; MgO-0,40; TiO₂-0,68; K₂O-0,70; п.п.п.-14,10. Глины вскрышных пород относятся к полукислому

му сырью (количество Al₂O₃+TiO₂ составляет 31,48 %). Оценка технологических показателей, представленных в таблице 2, показала, что глина является среднедисперсным, среднепластичным, оgneупорным сырьем, которое может быть использовано в естественном виде для изготовления грубой и тонкой керамики, а в комбинации с шамотным порошком – для получения алюмосиликатных оgneупорных изделий.

Таблица 2. Технологические показатели глины вскрышных пород Изыхского угольного разреза

Показатели	Значения
Содержание частиц крупностью менее 0,2 мм, %	76,20
Средний размер частиц, мм	0,11
Показатель пластичности	21-29
Оgneупорность, °C	1450

Таким образом, в результате проведенных исследований и выполненной оценки качества отходов оgneупорных материалов, зольных микросфера золы уноса ТЭЦ, шлака электросталеплавильного производства, дисперсных отходов производства ферросплавов, глины вскрышных пород установлено, что исследуемые отходы представляют собой ценное техногенное сырье Кемеровской области для производства оgneупорных и теплоизоляционных материалов, вовлечение в переработку которого позволит не только сократить потребление природных ресурсов, но и снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011: Государственный доклад РФ / Министерство природных ресурсов РФ. – М., 2013 [Электронный ресурс] : Режим доступа :<http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/a76/gosdoklad2011.pdf>
2. «Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2011 году». [Электронный ресурс] : Режим доступа :<http://gosdoklad.kuzbasseco.ru/2011/593-2/>
3. Гладких И.В. Методология оценки качества техногенного сырья при производстве оgneупорных и теплоизоляционных материалов для металлургии / И.В. Гладких, Е.П. Волынкина // Известия вузов. Черная металлургия. – 2011. – №10. – С. 42-45.
4. Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) [Электронный ресурс] : Режим доступа :<http://www.flko.ru/>

Авторы статьи

Гладких
Инна Васильевна,
к.т.н., доцент каф. техно-
генных и вторичных ресурсов
(Сибирский государственный
индустриальный университет),
e-mail: annagladkikh78@mail.ru

Волынкина
Екатерина Петровна,
д.т.н., профессор, зав. каф.
техногенных и вторичных ресур-
сов (Сибирский государственный
индустриальный университет),
e-mail:
ekaterina.volynkina@gmail.com