

*На правах рукописи*

**Глазьев Максим Валерьевич**



**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ  
ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных  
и редких металлов*

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, доцент

*Бажин Владимир Юрьевич*

**Официальные оппоненты:**

*Барбин Николай Михайлович*

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», учебно-научный комплекс техносферной безопасности, пожаротушения и аварийно-спасательных работ, ведущий научный сотрудник;

*Тютрин Андрей Александрович*

кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра «Металлургии цветных металлов», доцент.

**Ведущая организация** – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится 08 сентября 2022 года в 14 ч 30 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru)  
Автореферат разослан 08 июля 2022 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
Диссертационного совета



БОДУЭН  
Анна Ярославовна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

На современном этапе вопросы, связанные с ресурсо- и энергосберегающими технологиями в металлургической отрасли, заключаются в целевом повышении энергоэффективности и эксплуатационных характеристик плавильных печей, и в частности, их футеровочных материалов.

Во время производства 1 т металлургического кремния образуется 400-450 кг технического микрокремнезема (микросилики), и в настоящее время не существует производств, для широкого применения этого техногенного вторичного сырья. Значительное количество пыли газоочистки рудотермических печей (РТП) направляется в хранилища, что ухудшает экологическое состояние, и требует дополнительных материальных затрат на транспортировку и хранение отходов. Использование микрокремнезема в рамках производства кремния, рассматривается комплексно, как дополнительное вовлечение техногенного сырья, так и сырьевой источник для получения новых видов материалов за счет улучшения теплофизических характеристик. Полученные ранее данные о свойствах технического микрокремнезема указывают на возможность глубокой переработки, и его целевого использования в виде модифицирующих добавок, или в качестве отвердителя в строительных и дорожных смесях, тампонажных растворах и др.

Наибольший интерес, на основе получения новых знаний о фазовых переходах  $\text{SiO}_2$  при различных технологических режимах, представляет изучение вопросов вовлечения техногенных отходов в качестве сырьевого компонента для получения изделий в огнеупорной промышленности, для дальнейшего их использования в качестве футеровки в металлургических печах.

Многие существующие технологии переработки отходов кремния не нашли масштабного применения в промышленности ввиду недостаточной изученности проблемы. Необходимы дополнительные исследования структуры и свойств отходов кремниевого производства - технического микрокремнезема, изучение степени его воздействия на упрочнение смесей и

материалов во время фазовых переходов, для повышения эффективности работы металлургических печей и других тепловых агрегатов. Является актуальным для отечественной промышленности, и представляет научно-технический интерес использование техногенного микрокремнезема (отхода металлургического кремния) в технологии производства шамотных изделий общего назначения, и в технологии производства огнеупорных бетонных смесей для металлургических агрегатов.

**Степень разработанности темы исследования.**

Многие отечественные и зарубежные ученые исследовали вопросы, связанные с переработкой отходов кремниевого производства для дальнейшего их использования в металлургии, как в качестве сырья, так и специальных добавок. Значительный вклад в развитие силикатных технологий переработки сырья для получения огнеупоров металлургических печей внесли российские и зарубежные ученые: Диомидовский Д.А., Стрелов К.К., Степанова И.А., Кайбичева М.Н., Балабанов В.Б., Бельский С. С., Бычинский В. А., Бутакова М.Д., Галевский Г.В., Детков В.П., Клец В.Э., Крамар Л.Я., Немчинова Н.В., Потапов В.В., Пуценко К.Н., Руднева В. В., Трофимов Б.Я., Черняховский Л.В., Кащеев И.Д., Бажин В.Ю., Ashok M., Holland T., Mann D.A., Pang X., Srivastava V., Quercia G. В.

В работах изучены характеристики тонкодисперсных остатков диоксида кремния, и предложены возможные области применения тонкодисперсных остатков технического микрокремнезема в различных отраслях промышленности.

**Цель работы** – разработка технологии переработки тонкодисперсных отходов кремниевого производства на основании высокотемпературных фазовых взаимодействий для получения огнеупорных материалов с высокими теплофизическими свойствами и их использования в металлургических агрегатах.

**Объект исследования** – производство металлургического кремния.

**Предмет исследования** – фазовые переходы кремнезема, высокотемпературные взаимодействия при переработке отходов металлургического производства.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Аналитическое и патентное исследование технологий и способов переработки и утилизации отходов металлургических производств в виде техногенного микрокремнезема в различных отраслях промышленности.

2. Изучение структуры и свойств тонкодисперсных отходов кремниевого производства, до и после их предварительной обработки с учетом фазовых переходов и различных состояний.

3. Исследование модифицирующего воздействия и фазовых переходов технического микрокремнезема в огнеупорных смесях различного типа, при полиморфизме диоксида кремния и его влиянии на упрочняющий эффект в смесях.

4. Разработка технологии производства шамотных изделий общего назначения и огнеупорных бетонных смесей с учетом переходных состояний  $\text{SiO}_2$  во время термической обработки в условиях близких к промышленным.

#### **Научная новизна работы:**

1. Комплексное исследование структуры и свойств микросилики (технического кремнезема) позволяет определить рациональный состав и свойства модификатора с улучшенными теплофизическими характеристиками.

2. Научно обоснован эффект упрочнения, за счет преобладания  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  в при вводе тонкодисперсных остатков диоксида кремния в огнеупорные смеси, с учетом промежуточных межфазовых переходов, в результате которого прочность огнеупоров повышается на 15-20 %, наряду с улучшением их теплофизических свойств.

3. Установлено, что морфологические особенности, химический состав микрокремнезема, его количество определяют избирательность действия примесей на коллоидно-химические и структурно-механические процессы, характер и кинетику гидратации огнеупорных смесей, тип и состав новообразований.

4. Структурные особенности и кристаллическое строение  $\text{SiO}_2$  являются факторами, изменяющими характер протекания физико-

химических процессов и изменения полиморфного состояния в условиях высокотемпературного воздействия во время их эксплуатации в металлургических печах.

5. Определено, что аморфное высокоактивное состояние техногенного микрокремнезема может привести к раннему накоплению жидкой фазы во временном агрегатном состоянии во время термообработки образца, и дальнейшему спеканию материала в сочетании с уплотнением структуры готовых огнеупорных изделий для металлургических печей.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

Теоретическая значимость заключается в выявлении свойств и характеристик, определение состава кремнезема, и получение зависимостей при переработке отходов кремниевого производства (микросилики) в условиях производства огнеупоров для металлургических печей, при определении оптимального гранулометрического состава, при расчете удельной поверхности частиц, с учетом обработки проведенных исследований образцов, рентгенофазового анализа, энергодисперсионного микроанализа, термогравиметрического и дифференциального термического анализов.

С практической точки зрения, на примере полученных зависимостей и технических решений решается проблема масштабной утилизации отходов кремниевого производства, и возможность их дальнейшего использования отходов в качестве упрочняющей добавки для использования в материалах и в различных отраслях промышленности. Опытно-промышленные эксперименты проведены на АО «Боровичский комбинат огнеупоров» (Новгородская область).

Получены акт о внедрении результатов диссертационной работы от 20.04.2022, подтверждающий решение о намерении внедрения результатов диссертационного исследования в деятельности АО «Боровичский комбинат огнеупоров» по использованию методики изучения свойств и состава тонкодисперсных отходов диоксида кремния производства металлургического кремния, а также рекомендации по применению

разработанных технологий использования тонкодисперсных отходов диоксида кремния в производстве шамотных изделий общего назначения и в производстве огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок и изготовления огнеупорных изделий, и акт результатов диссертационного исследования от 08.04.2022, подтверждающий внедрение результатов в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» на кафедре металлургии в рамках дисциплины «Металлургические печи».

#### **Методология и методы исследований.**

В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, включая физическое моделирование технологических процессов производства огнеупорных изделий для металлургических печей.

Для изучения свойств и состава тонкодисперсных остатков диоксида кремния (технического микрокремнезема) применялись современные физические и физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА), энергодисперсионный микроанализ (ЭДС), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА), оптическая микроскопия, лазерный микроанализ фракционного состава. Расчет содержания кристаллических фаз проведен методом Ритфельда (полнопрофильный анализ, и нормирование на 100%), при этом, учитывали состав аморфной фазы. Использование отраслевых методик для сопоставления полученных данных диссертации и подготовки образцов. Стратификация и классификация данных осуществлялась с использованием стандартного программного обеспечения. Аналитическое исследование и основная часть экспериментов проводилась в лабораториях научного центра «Проблемы переработки минеральных и техногенных ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета, и на АО «Боровичский комбинат огнеупоров».

### **Основные защищаемые положения.**

1. Морфология, структура, высокоразвитая поверхность частиц, значение коэффициента термического расширения техногенного микрокремнезема, и наличие активного углерода не более 2-3% обеспечивает условия для последующего повышения теплофизических характеристик огнеупорной смеси, и ее упрочнение за счет устойчивой связи с преобладанием  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.

2. Увеличение прочности огнеупорных материалов на 3-8% и шамотных изделий на 8-20 %, достигается за счет снижения содержания смеси глины и каолина в огнеупорных смесях, и ввода предварительно обработанного техногенного микрокремнезема от 1 до 10 мас. % с размером частиц в интервале 10-25 мкм.

**Степень достоверности результатов исследования** обеспечена соответствием фундаментальным закономерностям теории металлургических процессов, базовым положениям технологии производства кремния и огнеупорных материалов, при использовании экспериментальных методов исследования. Достоверность результатов подтверждается корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований, применением статистических методов обработки данных, с использованием современного технологического и аналитического оборудования с лицензионным программным обеспечением.

**Апробация результатов.** Результаты теоретических и экспериментальных исследований, основные положения работы докладывались и обсуждались на: IV Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке» (Санкт-Петербург 2018); на XVI Международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» (Москва, 2018); на международном симпозиуме Нанозифика и наноматериалы. (НиН - 2018) (Санкт-Петербург, 2018); на 59-ой научной конференции в Краковской Горно-Металлургической академии. (Краков, 2018); на международной научной конференции на базе Фрайбергской горно-металлургической академии. (Фрайберг, 2019); на международной



научно-практической конференции “Экологически безопасные буровые и технологические жидкости –основа устойчивого развития ТЭК” (Санкт-Петербург, 2019); на третьем международном молодежном научно-практическом форуме «Нефтяная столица». (Нижневартовск 2020); на международном семинаре “Нанозифика и Наноматериалы” (НН-2020); на X Всероссийской НПК «Инновационные направления в проектировании горнодобывающих предприятий: эффективное освоение месторождений полезных ископаемых». (Санкт-Петербург, 2020).

**Личный вклад автора** состоит в анализе и изучении свойств и состава технического микрокремнезема, отобранного в виде представительских проб на ЗАО Кремний (г. Шелехов, Иркутской обл.), изучении и применении методик использования и переработки кремниевых отходов в различных отраслях промышленности, постановке цели и задач исследований, разработке методики и проведении лабораторных экспериментов, обработке и систематизации полученной информации в ходе проведения опытов, и обобщении их результатов, подготовке статей, тезисов докладов и презентаций для участия в научно-технических мероприятиях.

**Публикации по работе.** Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 6 печатных работах, в том числе в 3 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получены 2 патента на изобретение и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы из 135 наименований, списка иллюстративного материала. Общий объем работы – 118 страниц, в том числе 24 таблицы, 25 рисунков, 2 приложения на 3 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы общая цель и задачи работы, а также научная новизна и практическая ценность работы.

**В первой главе** выполнен аналитический обзор научно-технической литературы состояния кремниевого производства, с учетом проблем экологической безопасности кремниевого производства. Изучены перспективные методики переработки и утилизации отходов из микрокремнезема для возможного их применения в огнеупорных материалах и бетонных смесях. Проведено патентное исследование способов переработки отходов и их применение в различных отраслях промышленности в качестве упрочняющих добавок. Рассмотрены проблемы эксплуатации футеровочных материалов в металлургических печах.

**Во второй главе** обоснована методика исследований для проведения лабораторного и полупромышленного эксперимента, описаны аппаратурная схема и установки для изучения свойств, характеристик, и состава мелкодисперсных остатков диоксида кремния.

**В третьей главе** проведены исследования по изучению свойств и состава мелкодисперсных остатков диоксида кремния. Показаны результаты анализов полученных РФА, ЭДС, ТГА, ДТА при исследовании отобранных проб отходов кремниевого производства. Получены кинетические зависимости изменения теплового расширения техногенного микрокремнезема и его теплофизических свойств при различных скоростях нагрева. Доказана, с учетом структурных особенностей и свойств микросилики, целесообразность ввода в качестве модифицирующей добавки для упрочнения огнеупорных смесей.

**В четвертой главе** обсуждаются результаты экспериментов с отходами микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий общего назначения, кремнеземистых огнеупорах, а также в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок и изготовления огнеупорных изделий. Установлены наиболее оптимальные

значения использования микрокремнезема в составе массы шамотных изделий общего назначения и в составе сухой огнеупорной бетонной смеси. В рассматриваемых технологиях исследовались такие свойства огнеупорных материалов как прочность, огнеупорную стойкость, водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность и др. Описано влияние отходов кремниевого производства на структурные изменения и свойства представленных изделий.

**В заключении** сформулированы основные выводы и результаты проведенного исследования.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

***1. Морфология, структура, высокоразвитая поверхность частиц, значение коэффициента термического расширения техногенного микрокремнезема, и наличие активного углерода не более 2-3% обеспечивает условия для последующего повышения теплофизических характеристик огнеупорной смеси, и ее упрочнение за счет устойчивой связи с преобладанием  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.***

Для оценки возможности применения техногенного микрокремнезема в качестве модифицирующей добавки к огнеупорным шамотным изделиям общего назначения, а также в кремнеземистых огнеупорах и бетонных смесях для выполнения монолитных бетонных футеровок печей, необходимо изучить свойства, структуру при изменении фазового состава при нагреве и термической обработке.

В качестве основного предмета исследования использовали техногенный микрокремнезем (отход производства кремния в рудно-термических печах), а также для сравнения, очищенный от углерода (сепарированный) микрокремнезем и микрокремнезем марки МКУ-95. Объектом исследования были модифицированные огнеупорные смеси для футеровки металлургических печей.

Анализ показал, что во время подготовки шихты для рудотермической плавки при смешении различных типов кварцитов учитывают только химический состав, и проводят расчет восстановителя по прямой реакции  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$  с учетом

усредненного значения примесей и содержания оксида кремния. При этом не принимается во внимание, то, что некоторые полиморфные структуры кремнезема и ультрадисперсные частицы не участвуют в восстановительной реакции, и напрямую переходят во время нагрева и плавки в пылегазовую смесь в виде микрокремнезема. Таким образом, при образовании отходов кремниевого производства необходимо, при учете балансовых расходов учитывать, что во время плавления шихты 20-30%  $\text{SiO}_2$  составляют полиморфные структуры, а также образовавшиеся в ходе реакции восстановления фазы монооксида кремния. Во процессе плавки полиморфные превращения происходят, когда при снятии искажений связи Si-O не разрушаются, и далее переходят в полиморфную фазу  $\beta\text{-SiO}_2$ .

Следовательно, при образовании время производства кремния 300-450 кг отходов в виде угольной пыли и микросилики необходимо учитывать все фракции и полиморфные модификации, которые могут существовать в пылегазовом потоке за счет изменения температуры и давления во время плавки и удаления в систему газочистки (ГОУ).

При образовании переходных полиморфных фаз  $\text{SiO}_2$  при наличии влаги может образовываться кислота поликремниевого типа, например, ортокремниевая —  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , наряду с метакремниевой кислотой, дикремниевой —  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$  пирокремниевой —  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Для определения фазовых переходов происходящих в пылегазовых смесях во время плавления кварцита (производства кремния) изучали химический состав, влажность, размер, и распределение в микрообъемах частиц самих отходов (техногенного кремнезема - ТК).

Результаты химического анализа отобранных образцов микрокремнезема приведены в таблице 1. Результаты измерений распределения частиц по размеру в заданном объеме представлены в таблицах 2,3.

Анализ показал, что отобранные образцы микрокремнезема представляют собой мелкие шарообразные частицы аморфного

кремния. Гранулометрический состав микрокремнезема приведен в таблице 4. Определено, что средний состав сепарированного микрокремнезема снизился, и по усредненному размеру стал меньше, чем у образцов техногенного микрокремнезема и чистого МКУ-95.

Обнаружено, что техногенный микрокремнезем имеет в своем составе следы S и C до 100 ppm, которые могут оказать влияние на свойства ТК, в частности, как модификатора в смесях. Также, проведенный анализ потерь при прокаливании при заданной рН 5% суспензии с МКУ-95 показал, что содержание примесей имеет сравнимые значения между собой.

Показатели изменения удельной поверхности микросилики очень важны для доказательства упрочняющего эффекта в огнеупорных смесях. Они также влияют, наряду с усредненным размером гранулометрического состава, на координационное число смеси, за счет схожих размеров поверхностей. Изотермы изменения площади поверхности для 6 проб микрокремнезема с различным содержанием углерода (2-8%), полученные на анализаторе Nova 1000e показаны на рисунке 1.

Площадь удельной поверхности частиц зависит от их размера, и меняется в диапазоне от 35 до 65 м<sup>2</sup>/г, в зависимости от количества адсорбированного на их поверхности углерода, и влияет на координационное число в смесях различного типа.

Для выполнения рентгенофазового анализа частиц ТК был использован дифрактометр рентгеновский Дрон-8. Расчет содержания кристаллических фаз проведен методом Ритфелда (полнопрофильный анализ, и нормирование на 100%), при этом, учитывали состав аморфной фазы (таблица 5).

Результаты исследования структуры и свойств частиц микрокремнезема позволяют предположить, что аморфное высокоактивное состояние, полиморфизм технического микрокремнезема может привести к раннему накоплению жидкой фазы во временном агрегатном состоянии, особенно во время термообработки образца, что приводит к дальнейшему спеканию

материала в сочетании с уплотнением структуры материалов, за счет преобладания фазы  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.

Касательно наличия углерода в ТК, при анализе микроструктуры на рисунках 2а, 2б и 2в в пробе техногенного микрокремнезема в интервале температур 280-290 °С наблюдается незначительное аморфное “гало”, свойственное некристаллическому углероду, который также может выступить в качестве связующего при нагреве в общей комбинации с частицами микрокремнезема.

Результаты энергодисперсионного (ЭДС) анализа образцов микрокремнезема представлен в таблице 6, элементный состав образцов – на рисунке 3.

Анализ микроструктур указывает на появление агломератов и участков срастания полиморфных структур за счет высокоразвитой поверхности микрокремнезема, особенно при образовании  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.

Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа представлены на рисунке 4.

После проведенных экспериментов по термообработке образцов установлено, что в различных температурных интервалах происходят последовательные физико-химические процессы с изменением полиморфного состояния диоксида кремния.

При анализе результатов нагрева и термообработки образцов техногенного микрокремнезема (отхода) обнаружено, что:

До температуры 252 °С удаляется адсорбционная влага и внутренняя влага с уменьшением массы пробы на 1,2-1,4% при нескольких последовательных эндотермических реакциях при взаимодействии кальция и углерода, с максимумом при 50,5 °С. Обнаружена инертность поведения соединений серы, что говорит о сульфатостойкости образцов.

Два последовательных пика выгорания органических веществ с максимумами при 500,36 и 577,25 °С соответствуют снижению массы образца на 19,1 %, и находятся в температурном интервале 254-794 °С. Эти данные соответствуют фазовым переходам при взаимодействии углерода и кальция, и характерны, в том числе, стандартных технологий при нагреве углерода или кокса.

При температурах более 800-850 °С зафиксировано увеличение фазы  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.

Кроме этого, изучение образцов показало, что частицы микрокремнезема имеют низкий коэффициент термического расширения КТР, что неизбежно в дальнейшем сказывается на показателях теплопроводности и огнеупорности образцов.

**2. Увеличение прочности огнеупорных материалов на 3-8% и шамотных изделий на 8-20 %, достигается за счет снижения содержания смеси глины и каолина в огнеупорных смесях, и ввода предварительно обработанного техногенного микрокремнезема от 1 до 10 мас. % с размером частиц в интервале 10-25 мкм.**

Для обоснования использования технического микрокремнезема в качестве модифицирующей добавки, в технологии производства шамотных изделий общего назначения были подготовлены следующие материалы: шамот рядовой марки фр. 3-0 мм; смесь глины и каолина в соотношении 1:1; известь в различных соотношениях.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов, полученных огнеупоров, показал наличие  $\beta$ -двухкальциевого силиката Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> или 2CaO·SiO<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>S) во всем объеме материала. Это подтверждает гипотезу «упрочняющего» эффекта при участии полиморфной структуры диоксида кремния  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> при наличии в ТК следов серы. Эффект усиливается в присутствии извести, которая передает (трансформирует) добавке выраженные свойства гидравлического вяжущего. При нагреве этот переход происходит активнее, кальций и его соединения находятся в контакте с техническим микрокремнеземом, и переходят в агломераты  $\beta$ -двухкальциевого силиката. Тепловой эффект гидратации составляет всего лишь 25978 Дж/г. В данном случае, при смешении  $\beta$ -модификации имеют меньшую гидравлическую активность, по сравнению с другими фазами, что обеспечивает рост прочности «огнеупорного камня» на поздних стадиях твердения, а присутствие 2CaO·SiO<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>S) стабилизирует высокотемпературные модификации, и обеспечивает их сохранение в температурных условиях ниже области их стабильного существования при нагреве и обжиге огнеупоров.

В результате экспериментов были определены качественные показатели образцов в соответствии с требованиями ISO-2000 для шамотных изделий общего назначения (таблица 7). Зависимость предела прочности от содержания техногенного микрокремнезема в составе изделия показана на рисунке 5. Видно, что основные изменения прочности в образцах происходят при повышенном содержании углерода в микросилике, а уровень прочности снижается при повышении содержания  $\text{SiO}_2$  до 10%.

Далее было изучено применение сепарированного (очищенного) микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий. Эксперименты проходили по той же схеме, как и с техногенным микрокремнеземом. Результаты опытов представлены в таблице 8 и на рисунке 6.

Увеличение прочности можно наблюдать при замене шамота на микрокремнезем от 2 до 10%; когда при содержании микрокремнезема более 7% отмечается значительное снижение прочности образцов. Это объясняется тем, что на данном этапе происходит межмолекулярное взаимодействие Вандерваальсовых сил с образованием диполей за счет мостиковых связей (монооксида кремния) между молекулами микрокремнезема, а также остатками углерода и частицами основной огнеупорной массы.

Результаты экспериментальных исследований с отходами микрокремнезема в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок и изготовления огнеупорных изделий приведены в таблице 9.

Таким образом, результаты исследований доказывают, что при заданных условиях и температурах термообработки обеспечиваются необходимые показатели кажущейся плотности, пористости и огнеупорности полученных изделий соответствующие ISO-2000 марки ША (I подгруппа). Экономические расчеты указывают, на то, что ввод добавок ТК в целом не приводит к удорожанию огнеупорных изделий.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение



актуальной научной задачи - разработка технологии переработки тонкодисперсных отходов кремниевого производства на основании высокотемпературных фазовых взаимодействий для получения огнеупорных материалов с высокими теплофизическими свойствами и их использования в металлургических агрегатах.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. В настоящее время в хранилищах и складах накопилось более 1,5 млн т техногенного микрокремнезема различного состава, структуры и качества. Существующие методики и технологии переработки и утилизации отходов микрокремнезема не нашли широкого применения отходов кремниевого производства в промышленности ввиду недостаточной изученности проблемы. В целом, ежегодно перерабатывается только 10-15% техногенных отходов кремниевого производства от их общего объема.

2. Учитывая, проблемы эксплуатации футеровочных материалов в металлургических печах, выявлено, что необходимо улучшать следующие характеристики огнеупоров: жаростойкость, прочность, механический износ, теплопроводность, линейное термическое расширение и водопоглощение.

3. В результате проведенных экспериментальных исследований были изучены свойства, состав и структура микрокремнезема для научного обоснования выбора заданного его содержания в составе огнеупорных смесей.

4. Определены площади поверхности и размеры частиц технического микрокремнезема, при которых обеспечивается максимальное значение координационного числа, а также исследованы структурные и морфологические особенности тонкодисперсных остатков диоксида кремния.

5. Установлено, что морфологические особенности, химический состав микрокремнезема, его количество определяют избирательность действия примесей на коллоидно-химические и структурно-механические процессы, характер и кинетику гидратации, тип и состав новообразований, которые являются

факторами, изменяющими характер протекания физико-химических процессов в условиях температурного воздействия.

6. Проведено экспериментальное исследование кинетических зависимостей изменения теплового расширения техногенного микрокремнезема и его теплофизических свойств при различных скоростях нагрева. Анализ микроструктур указывает на появление агломератов и участков срастания полиморфных структур за счет высокоразвитой поверхности микрокремнезема.

7. После проведенных экспериментов по термообработке образцов установлено, что в различных температурных интервалах происходят последовательные физико-химические процессы с изменением полиморфного состояния диоксида кремния до фазы  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ .

8. При смешении  $\beta$  - модификации имеют меньшую гидравлическую активность, по сравнению с другими фазами, что обеспечивает рост прочности «огнеупорного камня» на поздних стадиях твердения, а присутствие  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) стабилизирует высокотемпературные модификации и обеспечивает их сохранение в температурных условиях ниже области их стабильного существования при нагреве и обжиге огнеупоров.

9. Увеличение предела прочности образцов огнеупорных смесей наблюдается при замене шамота на микрокремнезем от 3 до 7%; а при содержании микрокремнезема более 7% происходит значительное снижение прочности образцов, за счет наложение связей монооксида кремния, приводящих к разупрочнению образца.

10. Частичная замена кварца на микрокремнезем в кремнеземистых огнеупорах обеспечивает лучшее уплотнение материала и обеспечивает его более высокую прочность (39 МПа), наряду с показателем теплопроводности 2,2 Вт/(м\*К).

11. Доказано, что микрокремнезем обладает свойствами высокорекреационного пуццолана, вызывающего эффект упрочнения твердеющей системы, при котором известь и полиморфные фазы диоксида кремния связываются между собой более интенсивнее, чем другие минеральные добавки.

12. Перспективы данного исследования заключаются в создании расширения номенклатуры силикатных изделий; в получении новых материалов с уникальными свойствами и универсальных упрочняющих добавок для различных отраслей промышленности. Рассмотрен новый подход в области материаловедения, а также вопрос повышения эксплуатационных характеристик металлургических печей. В работе описаны технологии использования и реализации, которые помогут прийти к масштабной переработке отходов кремниевого производства, приведена новая модель материального баланса для современного предприятия металлургического кремния.

#### СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus*

1. Bazhin, V.Y. Combined Refractory Materials with Addition of Technogenic Waste for Metallurgical Assemblies / Bazhin, V.Y., **Glazev M.V.** // Refractories and Industrial Ceramics, 2021, 61(6), pp. 644–648.

2. **Glazev, M.V.** On the recycling and use of microsilica in the oil industry / Glazev M.V., Bazhin V.Y. // E3S Web of Conferences, 2021, 266, 02010.

3. **Glazev, M.V.** Environmental technologies in the production of metallurgical silicon / **Glazev M.V.**, Bazhin V.Y. // Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues-Proceedings of the Russian-German Raw Materials Dialogue: A Collection of Young Scientists Papers and Discussion, 2019, 2020, pp.114–119.

*Публикации в прочих изданиях*

4. **Glazev, M.V.** Tendencies and prospects of development of silicon production, problem of utilization and possibility of use of waste of silicon production / 59-я научная конференция студентов и молодых ученых, Краков, 2018. С.105.

5. **Глазьев, М.В.** Использование отходов кремниевого производства в нефтяной промышленности / **М.В. Глазьев, В.Ю.**

Бажин, М.В. Двойников // Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования: сб. ст. по материалам XVI Международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования». – № 10(9). – М., Изд. «Интернаука», 2018.

6. Глазьев, М.В. Проблемы утилизации, возможности использования и влияние на здоровье человека отходов кремниевого производства / М.В. Глазьев, В.Ю. Бажин, С.А. Савченков // IV Международная научно-практическая конференция «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке»: тезисы докладов. СПб, 2018. С. 150.

*Патенты:*

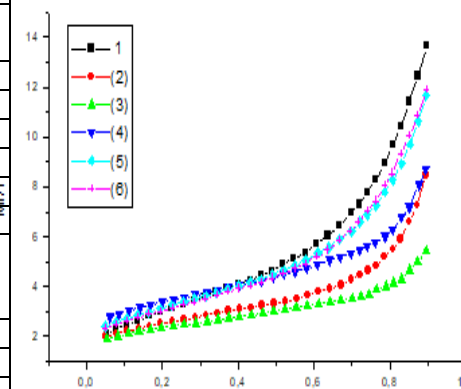
7. Патент № 2707837 Российская Федерация, МПК С09К8/467, Тампоначный раствор: № RU2707837С1: заявлено 18.02.2019: опубликовано 29.11.2019 / В.Ю. Бажин, М.В. Двойников, С.А. Савченков, **М.В. Глазьев**; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

8. Патент № 2726695 Российская Федерация, МПК С09К Тампоначная смесь: № RU 2726695С1: заявлено 07.02.2020: опубликовано 15.07.2020 / В.Н. Бричкин, В.Ю. Бажин, С.А. Савченков, **М.В. Глазьев**; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

9. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ. Программа управления установкой для производства огнеупорных материалов при модифицировании металлургического кремния для ПЛК Schneider Electric M580 №2022616991 от 18.04.2022, заявитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Таблица 1 – Результаты химического анализа микрокремнезема

Формула	Содержание компонента, %		
	Техногенный микрокремнезем	Сепарированный микрокремнезем	МКУ - 95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,17	0,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,36	-	0,1
MgO	0,84	-	-
CaO	0,35	0,33	0,86
SiO <sub>2</sub>	95,6	98,9	98,5
Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	1,19	0,29	0,33
S, C	+ хим. эл. по данным ЭДС анализа		C – 1,87
П.п.п.	2,05	2,09	2,11
рН	7,70	7,79	7,81
Влажность, %	1,2	0,8	0,8



№	Площадь удельной поверхности, м²/г
1	65,033
2	29,189
3	27,638
4	30,827
5	32,192
6	35,738

Рисунок 1 – Изотермы изменения площади поверхности, полученные на анализаторе Nova 1000e

Таблица 2 – Соответствие размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовой доли

Техногенный микрокремнезем	2,50	4,03	6,31	8,96	12,3	15	17,5	20,4	24,6	50
Сепарированный микрокремнезем	1,52	2,59	3,28	3,91	4,98	6,17	7,71	9,69	12,78	50
МКУ – 95	1,56	2,61	3,34	4,11	5,07	6,24	7,76	9,78	12,9	50
P, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Таблица 3 – Весовые доли частиц (P, %) соответствующих заданным значениям размеров частиц

Техногенный микрокремнезем	0	0,8	2,4	6,5	13,6	25,5	43,1	79,1	99,9	100
Сепарированный микрокремнезем	0	3,7	5,3	7,0	28,3	51,2	84,3	98,5	100	100
МКУ – 95	0	3,5	4,9	6,6	25,2	49,4	80,9	98	100	100
P, %	0,2	0,5	0,7	1,0	3,0	5,0	10,0	20	45	50

Таблица 4 – Гранулометрический состав микрокремнезема

Отдельные наночастицы < 1 мкм	Не менее 63,5 %
Агломераты: Мелкие, > 1 мкм	Не более 30,0 %
средние, > 10 мкм	Не более 5,0 %
крупные, > 45 мкм	Не более 1,5 %

Таблица 5 – Содержание кристаллических фаз в образцах микрокремнезема

Формула	Минеральное название	Сингония	Количество фазы в пробе, %
			Микрокремнезем
$AlF_3 \cdot 3H_2O$	Розенбергит	Тетрагональная	-
SiC	Муассанит - 3С	Кубическая	15,9
SiC	Муассанит – 6Н	Гексагональная	2,97
SiO <sub>2</sub>	Кварц	Гексагональная	6,68
SiO <sub>2</sub>	Кристаллит	Тетрагональная	3,33
Si	Кремний	Кубическая	0,33
Аморфная фаза			71

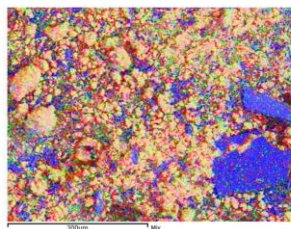
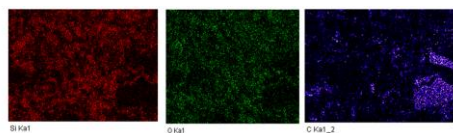


Рисунок 3 - Карта распределения элементов

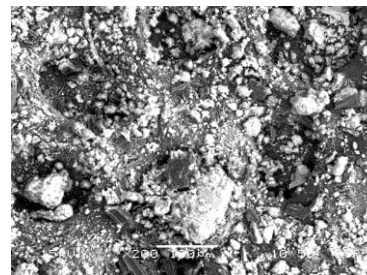


Рисунок 2а – Структура техногенного микрокремнезема (x200)

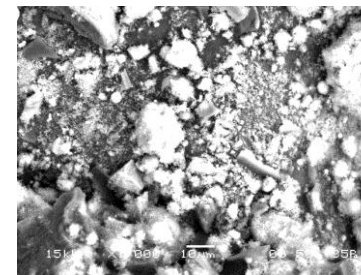


Рисунок 2б – Структура техногенного микрокремнезема (x1000)

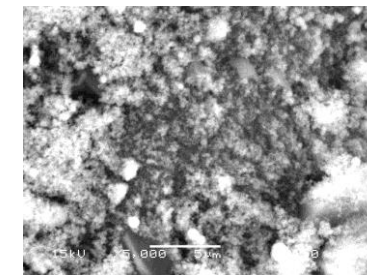


Рисунок 2в – Структура техногенного микрокремнезема (x5000)

Таблица 6 – Результаты ЭДС микрокремнезема

Spectrum	C, %	Na, %	Mg, %	Al, %	Si, %	S, %	K, %	Ca, %	O, %	Total, %
Microsilica	20,85	0,02	0,06	0,06	10,61	0,08	0,12	0,23	67,98	100

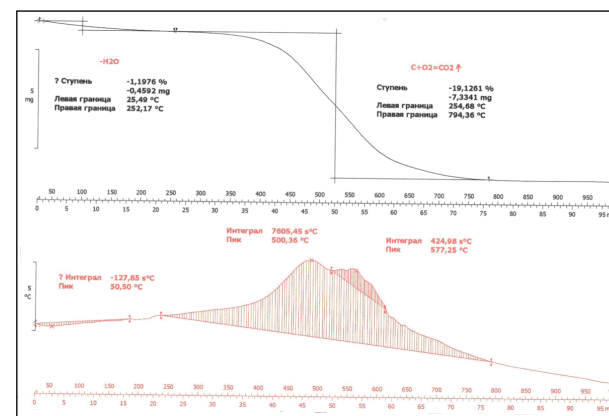


Рисунок 4 - Термогравиметрическая кривая нагрева микрокремнезема

Таблица 7 – Характеристики полученных образцов смесей

Вещественный состав шихты, %			Кажущаяся плотность сырца, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии Н/мм <sup>2</sup>	Температура начала размягчения, С	Огнеупорность, С	Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
шамот	Г+К	Тех. МК								
60	40	-	2,23-2,4	2,13	18,9	8,9	45,7	1370	1690	34,2
				2,13	18,9	8,9	43,1			
				2,13	18,8	8,8	42,8			
55	40	5	2,18-2,21	2,08	19,6	9,4	50,8	1370	1660	32,9
				2,08	19,3	9,3	50			
				2,08	19,5	9,4	49,5			
50	40	10	2,11-2,14	1,99	22,7	11,4	35,9	1350	1650	31,4
				2	22,4	11,2	34,5			
				1,98	22,9	11,6	34,7			
ISO-2000 марки ША (I подгруппа)				-	≤24	-	≥20	≥1300	≥1690	≥30
ISO-2000 – кислотоупорный кирпич марки КП кл. А				-	-	≤6	≥55	-	-	-

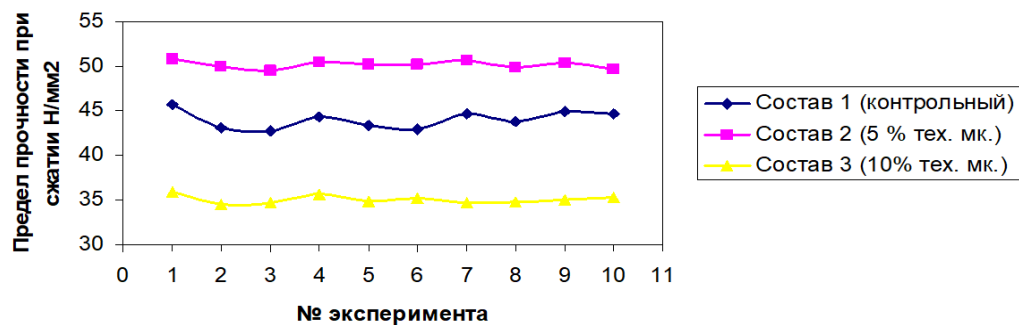


Рисунок 5 - Зависимость предела прочности от содержания техногенного микрокремнезема

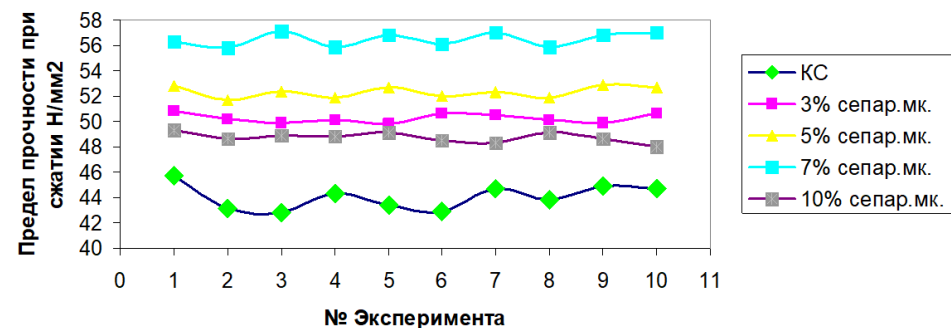


Рисунок 6 - Зависимость предела прочности от содержания сепарированного микрокремнезема

Таблица 8 – Качественные показатели изделий с добавлением сепарированного микрокремнезема

Вещественный состав шихты, %			Кажущаяся плотность сырца, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии Н/мм <sup>2</sup>	Температура начала размягчения, С	Огнеупорность, С	Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Шам от	Г+ К	Сепар. МК								
60	40	-	2,23-2,4	2,13	18,9	8,9	45,7	1370	1690	34,2
				2,13	18,9	8,9	43,1			
				2,13	18,8	8,8	42,8			
57	40	3	2,21-2,22	2,12	18,2	8,8	50,8	1380	1690	34,0
				2,12	18,1	8,9	50,2			
				2,12	18,2	8,9	49,9			
55	40	5	2,20-2,21	2,10	18,3	9,2	52,8	1390	1700	33,7
				2,10	18,2	9,1	51,7			
				2,09	18,3	9,2	52,4			
53	40	7	2,18-2,20	2,08	18,6	9,4	56,3	1390	1710	32,9
				2,08	18,5	9,3	55,8			
				2,08	18,6	9,4	57,1			
50	40	10	2,15-2,17	2,02	22,1	11,1	49,3	1320	1660	30,4
				2,01	21,5	10,2	48,6			
				2,01	22,0	11,0	48,9			
ISO-2000 марки ША (I подгруппа)			-	≤24	-	≥20	≥1300	≥1690	≥30	

Таблица 9 – Результаты испытаний огнеупорных смесей (по составам)

Наименование показателя	Огнеупорная бетонная смесь		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Предел прочности при сжатии после обжига при температуре 1300 °С, Н/мм <sup>2</sup> (не менее 45)	109,9; 113,1; 110,6; 111,0	112,3; 113,7; 111,6; 110,5	117,2; 118,5; 118,7; 119,1
Кажущаяся плотность после обжига при температуре 1300 °С, г/см <sup>3</sup> (не менее 2,7)	3,21; 3,20; 3,20; 3,21	3,18; 3,18; 3,19; 3,17	3,19; 3,18; 3,19; 3,19
ТНР, °С	1690	1690	1690
Устойчивость к агрессивным средам, %			
Сталь			
Площадь разъедания	1,3 ; 2,1	1,1; 1,6	1,0; 1,5
Площадь интенсивного взаимодействия с разъеданием	14,3-17,1	14,9; 14,1	14,3; 13,9
Высокоосновный шлак			
Площадь разъедания	14,9; 14,1	2,9; 3,4	2,7; 3,1
Площадь интенсивного взаимодействия с разъеданием	35,9; 20,8	22,2; 15,8	21,4; 16,8