

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Бажин В.Ю.

Санкт-Петербург – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ КРЕМНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА, С УЧЕТОМ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ.....	13
1.1 Анализ состояния кремниевого производства.....	13
1.2 Изучение перспективных методик переработки и утилизации отходов микрокремнезема для возможного их применения в огнеупорных материалах и бетонных смесях.....	23
1.3 Патентное исследование способов переработки отходов, и их применение в различных отраслях промышленности в качестве упрочняющих добавок.....	32
1.4 Анализ проблем эксплуатации футеровочных материалов в металлургических печах.....	34
1.5 Выводы по главе 1.....	38
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОСТАТКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	40
2.1 Аппаратурная схема и установки для изучения свойств, характеристик, и состава тонкодисперсных остатков диоксида кремния. ....	40
2.2 Методика исследования качественных показателей шамотных изделий общего назначения.....	54
2.3 Методика исследования качественных показатели силикатных огнеупоров	56
2.4 Методика исследования качественных показатели изделий в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок, и изготовления огнеупорных изделий.....	57
2.5 Выводы по главе 2.....	60

ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОСТАТКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.....	62
3.1 Изучение химического состава, влажности, размеров, и распределения частиц в микрообъемах отходов кремниевого производства.....	62
3.2 Определение площади поверхности и размера частиц технического микрокремнезема .....	65
3.3 Исследование структурных и морфологических особенностей тонкодисперсных остатков диоксида кремния. ....	66
3.4 Экспериментальное исследование кинетических зависимостей изменения теплового расширения техногенного микрокремнезема, и его теплофизических свойств при различных скоростях нагрева.....	70
3.5 Выводы по главе 3.....	71
ГЛАВА 4 ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ОТХОДАМИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ.....	73
4.1 Анализ экспериментальных исследований с отходами микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий общего назначения .....	73
4.2 Результаты экспериментальных исследований с отходами микрокремнезема в технологии производства кремнеземистых огнеупоров .....	78
4.3 Результаты экспериментальных исследований с отходами микрокремнезема в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок и изготовления огнеупорных изделий .....	81
4.4 Разработка программы управления установкой для производства огнеупорных материалов при модифицировании металлургического кремния для ПЛК Schneider Electric M580 .....	86
4.5 Расчет экономического эффекта .....	87
4.6 Выводы по главе 4 .....	90

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА .....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о намерении внедрения результатов диссертационной работы в производственный процесс.....	117

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

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. V.

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.

### **Задачи исследования**

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**

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 обл.).

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».

### **Положения, выносимые на защиту**

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**

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 студенческой научной конференции по горному делу 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” (НиН-2020) (Санкт-Петербург 2020); на X Всероссийской научно-практической конференции «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**

Результаты диссертационной работы 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.

# ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ КРЕМНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА, С УЧЕТОМ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

## 1.1 Анализ состояния кремниевого производства

На развитие металлургической промышленности влияет рентабельность выпускаемой продукции и возможность эффективного использования материальных и энергетических ресурсов. Одной из главных задач в производстве кремния и его сплавов считается обеспечение снижения себестоимости полученной продукции, в основном за счет уменьшения доли энергопотребления и привлечения ранее неиспользуемых продуктов или отходов производства [54].

Это также связано с тем, что за последнее время в связи с тем, что по причине нестабильной политической ситуации, кремний резко возрос в цене (на 25% согласно данным LME). Наряду с этим, наблюдается изменение мирового производства металлургического кремния. В период 1990 - 1999 гг. увеличение производства составляло 3,5% в год, в период 1999 - 2008 гг. – 5 %. В 2009 году производство сократилось на 13% до 1,45 млн. тонн. Снижение объемов выпуска отмечалось во всех странах-производителях, по причине глобального экономического кризиса. В 2010 году объемы производства восстановились до 1,76 млн. тонн [23].

В 2016 году мировое производство металлургического кремния, за исключением США, составляло около 2,8 миллионов тонн, и, по оценкам, 10% из которых дополнительно очищается до кремния солнечного качества (по меньшей мере 99,9999%) [61].

На 2021 год лидером по ежегодному производству металлургического кремния остается Китай, на который приходится почти два миллиона тонн. Образования кремниевого шлака составляют около 200 тонн в год. Основные области применения металлургического кремниевого шлака включают в себя переработку металлического кремниевого компонента, в качестве раскислителя

при выплавке стали, в производстве сплавов цветных металлов, экономичное сырье из коллоидного кремнезема и органосилильных производных [28,61]. В настоящее время, начался резкий рост производства кремния, как стратегического материала. В России произведен пуск всех законсервированных мощностей кремниевого производства в Иркутске и Каменск-Уральске. Рассматривается в Минпромторге РФ вопрос запуска нового кремниевого завода в Свердловской обл., г. Верхняя Салда Группой компаний «Титан» мощностью 36 тыс. т в год.

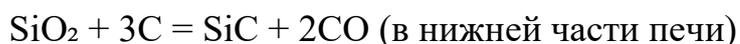
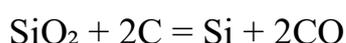
По сравнению с масштабными объемами переработки металлургического шлака, например, стальными и медными шлаками [111,121], металлургическому кремниевому шлаку и отходам уделялось должного внимания из-за их относительно ограниченного производства, поэтому, о данных исследованиях почти не сообщалось. Помимо, информации о переработке стекловидных шлаковых фаз металлического кремния, металлургический кремниевый шлак обычно содержит углерод и карбид кремния, которые являются обычными пенообразователями при повышенных температурах. Это позволяет достаточно просто получать пористые материалы из кремниевого шлака обычным способом спекания без добавления посторонних пенообразователей [133,135]. Подобно применению стального шлака в различных материалах качестве добавок [103], металлургический кремниевый шлак может быть идеальным сырьем для производства легкой пористой стеклокерамики [108], которая обладает превосходными свойствами, такими как теплоизоляция, звукопоглощение и контроль влажности [60,77,99,109,132]. Этот фактор привлекателен и для других типов отходов металлургического кремния – выбойки футеровки, сметок кремниевой пыли, кремнезема газоочисток.

Основным сырьем для плавки металлургического кремния является кварцит, который представляет собой природный минерал из диоксида кремния различных модификаций,  $\text{SiO}_2$ , а также древесина и уголь [5,50]. Производство металлургического кремния происходит при температуре около 2000 °С в дуговых печах сопротивления - руднотермических печах (РТП). Характерной особенностью термического процесса являются высокое выделение тепла, и

масштабный выброс пылегазовых смесей в процессе восстановления кварцита до кремния [116]. Отходящие пылегазовые компоненты включают в себя (в газовой смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) частицы техногенного микрокремнезема (микросилики), карбида кремния, мелкодисперсные фракции непрореагировавшего кварцита, углерод в нескольких модификациях, азот, фосфор и т.д. На современных заводах существуют специальные газоочистные устройства, которые позволяют почти полностью улавливать пыль при помощи электрофильтров, которая образуется в процессе производства. В ходе производства также образуются два побочных продукта — кремниевый шлак и микрокремнезем, которые также могут использоваться, как товарный продукт в различных отраслях промышленности [18,32].

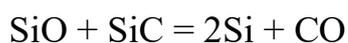
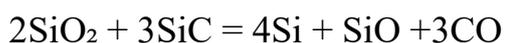
Во время процесса термического разложения происходит восстановление углеродом (C) основной части кварцита ( $\text{SiO}_2$ ) до карбида кремния (SiC) [5]. Полученный SiC является восстановителем для остальной части  $\text{SiO}_2$ , который еще не прореагировал (не довосстановился) в электродной дуге до конечного продукта. Данная часть процесса, и является самой проблемной, потому что, влияет на ее эффективность – выход годной продукции, и расход тепла и электроэнергии.

Основная химическая реакция процесса:



Окончательная реакция происходит при температуре около  $1835^\circ\text{C}$  над центром печи. Электрическая дуга поддерживает температуру до  $2000^\circ\text{C}$ .

Конечная стадия химической реакции выглядит так:



На заключительной стадии при взаимодействии монооксида кремния и карбида кремния образуется чистый кремний, выливается из печи через летку в виде расплава металлического кремния.

Говоря о физических и химических процессах, происходящих при восстановлении кварцита  $\text{SiO}_2$ , в литературе и исследованиях практически нет информации о фазовых переходах во время нагрева и плавки, и практически, ничего не отмечается о влиянии полиморфизма диоксида кремния. Необходимо знать, что низкотемпературная модификация диоксида кремния  $\alpha$  -  $\text{SiO}_2$  при определенных температурах и давлении переходит в  $\beta$  -  $\text{SiO}_2$ . В обеих модификациях это по структуре координационный многогранник – тетраэдр, в углах которого находятся атомы кислорода, а в центре – атом кремния. Соседние тетраэдры связаны между собой вершинами. При переходе от  $\alpha$  - к  $\beta$  -  $\text{SiO}_2$  атомы кремния сохраняют свои положения в слоях по оси  $Z$ , а по направлению осей  $X$  и  $Y$  смещаются к центрам элементарных трансляций на небольшие величины. Эти фазы имеют похожие пространственные группы, но симметрия в  $\beta$ -  $\text{SiO}_2$  выше. В процессе этого полиморфного превращения происходит только снятие искажений структуры  $\text{SiO}_2$ , при повороте тетраэдров, поэтому моноксидные связи  $\text{Si}-\text{O}$  очень прочны, и не разрушаются, поэтому они могут нести эффект упрочнения, что необходимо доказать. При температуре  $\beta$  -  $\text{SiO}_2$  переходит в следующую полиморфную модификацию  $\text{SiO}_2$  –  $\beta$ -тридимит. Координационный многогранник и характер структуры сохраняются. При температуре  $1450^\circ\text{C}$  происходит полиморфное превращение  $\beta$ -тридимита в  $\beta$ -кристобалит. Кроме перечисленных, существуют и другие кристаллические модификации диоксида кремния. Тетрагональная модификация  $\text{SiO}_2$  – стишовит, полученный в лабораторных условиях при  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  и давлении порядка  $1,6 \cdot 10^8$  Па, моноклинная модификация  $\text{SiO}_2$  – коэсит, также получаемый при большом давлении газа в печи. Аморфный диоксид кремния (входит в состав жидкого стекла с щелочами) считается еще одной из полиморфных модификаций  $\text{SiO}_2$ , достаточно стабильной и в массивном, и в пленочном состоянии, он может вызвать эффект остеклования и упрочнения. Однако, как показали экспериментальные исследования, аморфный  $\text{SiO}_2$  – не означает одинаковый по

атомному распределению: ближний порядок в нем зависит от способа получения. Это необходимо выяснить в дальнейшем.

Согласно технологии [50], в итоге восстановленный расплав металлургического кремния переливается в форму изложниц, и кристаллизуется. После охлаждения происходит его предварительное измельчение, с последующим временным хранением в штабелях. Затем кремний проходит стадию дробления и упаковывается в этой форме в «биг-беги» массой 1 т, для дальнейшей транспортировки. Основная его масса направляется в литейное производство для обеспечения производства алюминиевых сплавов (силуминов). Металлургический кремний позволяет улучшать свойства алюминия и его сплавов, такие как прочность и твердость. Его ввод в состав алюминиевых сплавов позволяет их делать прочными и легкими. Сплавы металлургического кремния (силумины) нашли свое применение в автомобильной промышленности, как замена для более тяжелых деталей из чугуна. Автомобильные аксессуары, такие как колесные диски и блоки двигателя, чаще всего отливаются из алюминия с примесью кремния.

Объектом исследования является техногенный микрокремнезем – микросилика, основной отход производства металлургического кремния, который образуется из-за не полного восстановления [98], имеет высокий уровень мелкодисперстности (вплоть до наноразмерных частиц), находится, в основном, в аморфном состоянии при низких значениях плотности, и в нескольких полиморфных модификациях (более 5 типов), как было сказано выше. На 1 тонну произведенного кремния во время реакции восстановления образуется 300 - 400 кг техногенных отходов (рисунок 1). Характерным признаком, также для этих отходов является высокоразвитая поверхность на которой адсорбируются частицы углерода в различном состоянии (аморфный углерод, сажа, чистый углерод, угольная пыль) [29,50]. Упрощенная схема производства металлического кремния по итальянским технологиям, представлена на рисунке 1 [50].

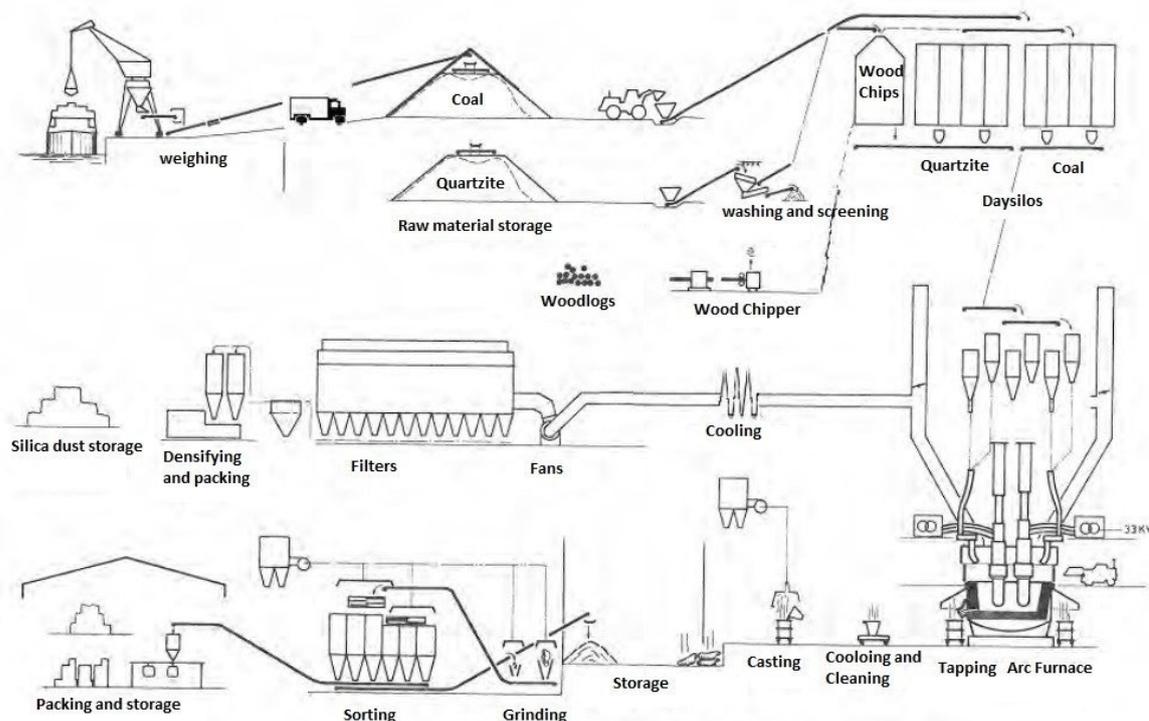


Рисунок 1 - Упрощенная схема производства металлического кремния [50]

Микросилика в системе газоочистных установок (ГОУ) отделяется от отходящих газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) в специальных многоступенчатых рукавных электрофильтрах [89].

В чистом виде, без примесей 99.999% Si применяется в электронной промышленности, а также в секторе солнечной энергетики, при производстве солнечных панелей, кремниевых чипов и полупроводников [92,99,126].

Металлический кремний находит свое применение в самом широком спектре высокотехнологичных отраслей промышленности, и, в частности является стратегическим для оборонной промышленности материалом. Резкий рост спроса на металлический кремний произошел после того, как была открыта, и доказана его способность значительно увеличивать прочность алюминиевых сплавов. В электротехнической промышленности сплав железа и кремния используется для изготовления магнитопроводов в широком спектре устройств - трансформаторах, электродвигателях, генераторах и др. Высокочистый металлический кремний – основной материал, используемый электрической промышленностью, как проводник. Также, современная точная цифровая электроника и силовые полупроводниковые устройства, используемые в

современных электродвигателях изготавливаются на основе высокочистого металлического кремния.

Производство полупроводников и алюминиевых сплавов, на сегодняшний день, потребляют почти 3/4 всего выпускаемого в мире металлического кремния (рисунок 2) [9].

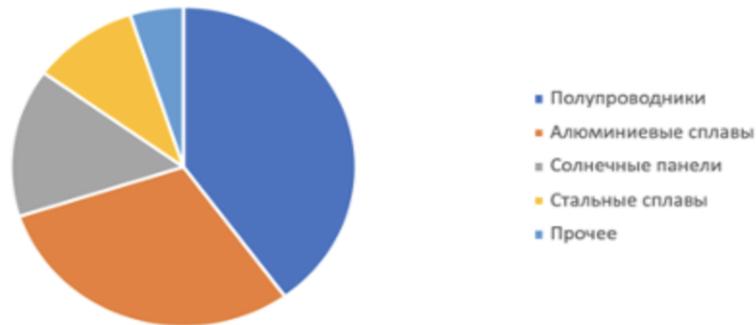


Рисунок 2 - Применение металлического кремния для различных материалов  
(по данным Mordor Intelligence) [9]

В последнее десятилетие значительный рост спроса на металлический кремний был сформирован за счет развития «зеленой» энергетики, и на производство солнечных панелей необходимо около 15% всего производимого в мире металлического кремния.

Основным фактором, сдерживающим рост мирового рынка металлического кремния является высокая себестоимость его производства. Производство кремния требует значительных затрат электроэнергии, а также создаёт большие риски загрязнения окружающей среды, которые связаны с чрезвычайно высокими выбросами микросилики (до 40% на 1 продукции). Это самый высокий показатель в металлургических производствах. Разработка устойчивых и безопасных технологий производства металлического кремния - ключевое направление развития отрасли.

Как упоминалось ранее, крупнейшим мировым производителем металлического кремния является Китай. Также значительные мощности (в основном, ориентированные на производство кремния металлургического качества) сосредоточены в Италии, Германии, Японии и США. России, в

настоящее время является нетто-импортером металлического кремния, а отходы техногенного микрокремнезема скапливаются на складах металлургических предприятий, которые ранее входили в состав ОК РУСАЛ, но потом выделились в качестве самостоятельных производств на Урале и Сибири [9].

По данным компании Research And Markets [113], рынок микрокремнезема в 2022 году составит более 603 миллионов долларов США. На глобальном рынке выделяют строительный сегмент как основную область его применения, которая составляет около 39% (самая большая доля рынка к 2017 году). Предполагается, что доля представленного сегмента к 2023 году может сократиться почти на 2%. Ожидается, что наиболее быстро растущей областью применения микрокремнезема будет нефтегазовая отрасль, которая к 2023 году будет составлять почти 21% от общей доли рынка. В данном случае, рассматривается использование микросилики в качестве упрочняющей добавки к тампонажным растворам бурения.

По расчетам аналитиков компании Discovery Research Group, объем рынка микрокремнезема в России в 2019 г. составил более 94 тыс. тн. (рисунок 3). Прирост натурального объема наблюдался на 2,6% и на 6% - стоимостного [1,51].

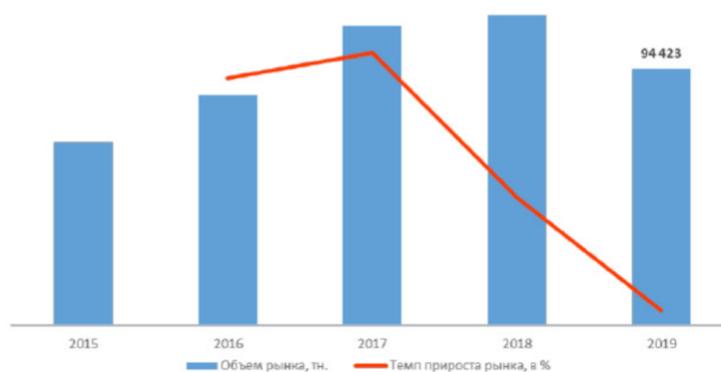


Рисунок 3 - Рынок микрокремнезема в России в 2015-2019 гг., тн. [51]

Объемы рынка микрокремнезема в России определяет уровень производства самого кремния отечественными предприятиями. Наибольшая доля микрокремнезема на рынке производителей с 2019 г. приходится на АО Кузнецкие ферросплавы.

Таким образом, динамика рынка зависит от объемов производства кремния и ферросилиция в России, так как микрокремнезем является побочным продуктом.

Сбыт микрокремнезема зависит от развития способов переработки и динамики потребляющих отраслей [59]. Главным потребителем, наряду со строительной отраслью, является бетонное производство. Так, по данным Росстат на 2017 год был резкий подъем потребления бетона, но из-за окончания масштабных строительных проектов в России в 2018 году наблюдалось снижение его использования. При этом, по сравнению с 2016 годом рост производства огнеупорного цемента, бетона, строительного раствора составил около 16%.

Объем производства микрокремнезема в России в 2019 г. составил более 151 тыс. тн. (рисунок 4). В 2018 г. этот показатель был около 155 тыс. тн. Самым крупным производителем микрокремнезема в 2019 г. была Кемеровская область. Основным производителем микрокремнезема, помимо АО Кузнецкие ферросплавы, является АО Челябинский электрометаллургический комбинат.

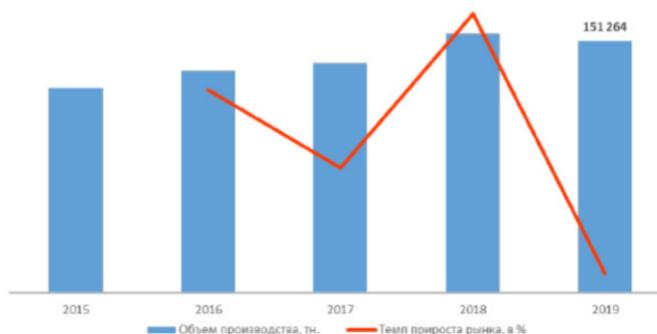


Рисунок 4 - Объем производства микрокремнезема в России в 2015-2019 гг., тн. [51]

Помимо российского рынка производства микрокремнезема, в Россию также ввозится импортная продукция. Объем импорта микрокремнезема в Россию к 2019 г. составлял 2 081 тн., при темпе прироста - 9,6%. Лидером среди стран с наибольшим объемом ввозимого микрокремнезема в Россию с 2019 г. является Норвегия, самой крупной компанией по импорту - Elkem as international (рисунок 5).

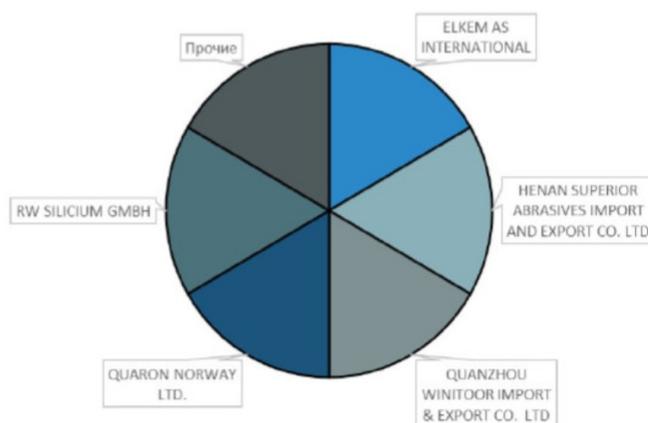


Рисунок 5 - Доли производителей в объеме импорта микрокремнезема в Россию в 2019 г., % от натурального объема [51]

Экспорт микрокремнезема России по объемам намного превышает его импорт. В 2019 г. из России было вывезено 58 923 тн. микрокремнезема.

На развитие рынка микрокремнезема напрямую влияет также государственное регулирование через программы по защите окружающей среды. По данным программ объем выбросов к 2024 году на крупных промышленных предприятиях в России должен сократиться не менее чем на 20%, что предусмотрено федеральным проектом «Чистый воздух» в рамках нацпроекта «Экология», т.к. в крупных промышленных городах, в которых наблюдается неблагоприятная экологическая обстановка, проживает более 10% населения страны [1,51].

Основная часть производства кремния, получаемого в России, сосредоточено на двух предприятиях ОК РУСАЛ в г. Каменске-Уральском (Свердловская обл.) – 27 тыс т в год, и в г. Шелехове (Иркутская обл.) – 42 тыс т в год. Отечественные заводы работают без газоочистных сооружений, а существующие ГОУ не способны обеспечивать эффективную очистку отходящих газов и утилизацию микрокремнезема. Ежегодно при производстве металлургического кремния в России образуется около 35000 т тонкодисперстной пыли, которая хранится в «биг-бегах» по 1 т или на шламовых поля [7,70]. Таким образом, происходит рост отходов, и решение о переработке и масштабном использовании весьма актуально, и с точки зрения экономики, и экологии.

Утилизацию и переработку пыли осуществляют только крупные металлургические предприятия в агломерационном производстве. Только специально подготовленные отходы можно вторично использовать в металлургии. Окускование отходов обеспечивает предприятия дополнительными ресурсами, и позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду [6,8,90,91].

По прогнозам, к 2025 году будет наблюдаться положительная динамика по приросту микрокремнезема в России [1]. Это в первую очередь связано с полным запуском всех производств (70-80 тыс т. в год), связанных с выпуском металлургического кремния, в связи с резким ростом в цене (на 80%).

Наиболее привлекательная переработка отходов микросилики от восстановительной плавки кварцита, которые образуются в количестве 30-40 тыс т в год сосредоточена на предприятиях АО Кремний (Иркутская обл.) и АО Уральский кремний (Каменск-Уральский) [89]. В исследовании были использованы образцы отобранной микрокремнезема (технического микрокремнезема) с производства металлургического кремния на АО Кремний (г. Шелехов, Иркутской области).

## **1.2 Изучение перспективных методик переработки и утилизации отходов микрокремнезема для возможного их применения в огнеупорных материалах и бетонных смесях**

Микрокремнезем, как упрочняющая добавка, в бетоне и строительных смесях был впервые испытан в Норвегии в середине прошлого века. Были получены хорошие результаты по прочности бетонов, а позже было установлено, воздействие сульфата на свойства, в качестве модифицирующей адгезионной добавки [71,72]. В работе [85] было доказано, что микрокремнеземистый бетон был таким же прочным, как бетон, изготовленный из сульфатостойкого цемента. С другой стороны, работы в этом направлении не были продолжены.

Эти процессы проходили в разрезе строгих экологических требований к металлургической промышленности, которые были связаны в первую очередь с

очисткой промышленных газов при большой затратности на технологии газоочистки, особенно на многостадийные фильтрационные блоки [102].

Первые исследовательские работы с использованием микрокремнезема в качестве упрочнителя бетонных смесей появились также в Норвегии [83]. Принималось, что микрокремнезем является еще одним важным компонентом двойной системы оксидов, содержащих шпинель. Известно из работы [78], что в бетонных материалах из  $Al_2O_3$ – $MgO$  микрокремнезем стабилизирует объемное расширение, связанное с образованием шпинели, за счет образования фаз с низкой температурой плавления в системе  $Al_2O_3$ – $CaO$ – $SiO_2$ , таких как анортит ( $CaS_2$ ) и геленит ( $Ca_2As$ ). В изделиях из смеси с оксида алюминия и шпинели роль микрокремнезема в основном связан с улучшением коэффициента текучести, благодаря его соответствующей морфологии, что приводит к улучшению обработки, полученных изделий.

В своей работе авторы [118] оценили эффекты от ввода добавок микрокремнезема в алюмомагнезиальные композиции. Помимо более высоких показателей по коэффициенту объемного расширения шпинели, при с увеличении содержания микрокремнезема, обнаружено большое влияние этого компонента на развитие фаз  $CaO$ – $Al_2O_3$ . Учитывая образование оксида кальция  $CaO$ , композиции с низким содержанием микрокремнезема (0 и 0,25 мас.%), которые показали более высокое изменение линейных размеров образца из-за отсутствия взаимного воздействия между  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , и их влияния на реакцию с  $CaO$ , при сохранении условий его формирования в виде отдельной фазы. Однако, когда в систему вводили микрокремнезем, происходило взаимодействие  $SiO_2$ – $Al_2O_3$ – $CaO$  с образованием фаз с низкой температурой плавления, что снижало значения коэффициента линейного расширения. При образовании  $CaO$  были обнаружены более высокие скорости роста линейных размеров, и это объясняется действием механизма диффузии, который лимитируется скоростью образования жидкой фазы. При изучении структуры установлено образование игольчатого оксида кальция в матрице полученных образцов, который наоборот, ее разрезает и разупрочняет. С другой стороны, при отсутствии в смеси микрокремнезема

образуются кристаллы, направленные к внутренней части наполнителя из оксида алюминия, что приводит к низкой скорости роста коэффициента расширения.

Роль микрокремнезема в образовании игольчатых фаз оксидов алюминия и шпинели была также проанализирована в статье [124], с учетом изменения содержания микрокремнезема в диапазоне от 0 до 1 мас.%. Полученные результаты были сопоставлены с результатами для системы  $Al_2O_3$ -MgO, полученными в работе [117]. В этом случае было отмечено, что в этих оксидных системах присутствие кремнезема, даже в небольших количествах, сильно влияет на развитие зеренной структуры оксида кальция. Этот фактор указывает на важность учета микроструктурных изменений при разработке огнеупорных образцов с лучшими свойствами.

В исследовании [107] было экспериментально определено влияние стального волокна, гранулированной золы, легкого наполнителя и при изменении содержания микрокремнезема на свойства высокоэффективного цементирующего композита (НРСС) в сыром и отожженном состоянии. В производстве смеси использовались микроволокна из стали длиной 6 мм смесей на уровне 0%, 1% и 2% от общего объема. Кроме этого, в производстве смеси применяли искусственный легкий наполнитель, полученный методом гранулирования, на 0% и 20% от общего объема заполнителя. Содержание микрокремнезема в смеси изменяли от 1% до 25%. Изучено влияние волокна, при изменении содержания микрокремнезема и искусственного легкого заполнителя в смеси. Результаты эксперимента показали, что механические свойства НРСС и поведение при усадке улучшились с увеличением объемной доли стального волокна. В работе было доказано что, негативное воздействие искусственного легкого наполнителя может быть компенсировано с помощью микрокремнезема.

В научной работе [100] приведены расчеты энтальпии и свободной энергии Гиббса прямого восстановления диоксида кремния алюминием. Установлена возможность получения силуминов (сплавов Al-Si) с использованием аморфного микрокремнезема. Определено влияние легирующих добавок и примесей на процесс восстановления кремния в расплаве. Доказана возможность

использования магния в качестве поверхностно-активной добавки, которая удаляет кислород с поверхности дисперсных частиц и восстанавливает кремний. Разработаны эффективные способы получения гипозвтектических, эвтектических и заэвтектических силуминов с использованием аморфного микрокремнезема.

В технической литературе имеется большой кластер научных работ, посвященных исследованиям бетонных смесей при воде микрокремнезема.

Так в работе [95] установлено, что значительное повышение площади поверхности частиц приводит к соответствующему увеличению внутренних поверхностных сил, что означает увеличение когезионной способности бетона. Этот эффект упрочнения согласуется с вероятными значениями усадки при формовке образцов самой бетонной смеси, что доказывает возможность использования микрокремнезема в качестве пластификатора. По всей видимости, подобную функцию пластификатора может выполнять при определенной структуре и полиморфизме микрокремнезем кремниевого производства.

При воздействии физического внешнего усилия на смесь, например, при перекачке, вибрации или трамбовке, частицы микрокремнезема, имея сферическую форму, они действуют как передаточный механизм, и за счет сил скольжения, придавая смеси большую подвижность, чем обычный бетон со стандартной присадкой. Подобный эффект был подробно описан Валлевином и Йорвом (Tattersall) в работе [131], и тот случай, когда добавка микрокремнезема приводит к снижению вязкости (пластичности) материала при незначительном увеличении коэффициента прочности на сдвиг для мокрой бетонной смеси.

Анализ другой научной работы показал [83], что структуру и свойства смесей оказывает источник происхождения микрокремнезема, иначе говоря, к какому производству относиться этот отход. Как правило, на формовку изделий из бетонных смесей влияет и сама форма используемого добавки микрокремнезема (неуплотненный или уплотненный порошок, содержание влаги в суспензии).

При высоких значениях удельной площади поверхности микрокремнезема (обычно 15000 - 30000 м<sup>2</sup>/кг) потребуется большее количество влаги для

смешивания. Это может быть частично компенсировано дополнительными операциями по изменению состава смеси, такими как уменьшение содержания мелких частиц, при ее классификации на ситах [102]. По нашему мнению, именно отсутствие этапа классификации шихты (кварцита) и разделения мелких пылевидных фракций, приводит к тому, что они практически не участвуют в процессе термического восстановления диоксида, а лишь меняют полиморфной состоянии при наборе температур переходят в техногенный микрокремнезем и улавливаются в газоочистке на электрофильтрах [33].

Бетонные смеси с использованием микрокремнезема в настоящее время часто разрабатываются с использованием метода выборочной упаковки частиц. Он включает в себя сбор ультрадисперсных сферических частицы в общий объем после предварительной классификации смеси по размеру, что в конечном итоге, обеспечивает баланс между мелкими и крупными материалами, и снижает дополнительную потребность в воде, что сохраняет реологические свойства бетонов. Поскольку бетон модифицированный микрокремнеземом обладает большим уровнем когезии, он, следовательно, менее подвержен сегрегации, чем обычный бетон [76,119]. Снижение склонности к сегрегации также благоприятно для растворов с высокой текучестью или для перекачиваемых бетонных смесей.

Добавка и ввод небольшого количества микрокремнезема в смесь, предназначенную для транспортирования, действует как вспомогательное средство для перекачки и повышения текучести смеси, обеспечивая очень хорошие характеристики транспортирования на дальние расстояния [63].

Еще одним следствием воздействия когезии является то, что бетон с добавками микрокремнезема практически задерживает влагу внутри смеси. Отсутствие отвода воды также означает, что отделение плоских форм и конструкций, таких как силовое наплавление, можно производить намного раньше, чем при использовании обычных бетонов. В данном случае, влияет повышенное сопротивление сдвигу, и склонность к гелеобразованию (застыванию при отсутствии перемешивания), что доказывают более высокие скорости отвердевания смеси, в виде пуццолана. Однако этот, так называемый чистый

пуццолан инициируется наличием гидроксида кальция [80]. Необходимое количество гидроксида кальция достигается при гидратации цемента, и таким образом, пуццолановая реакция возможна только после того, как цемент начинает вступать в реакцию. Время затвердевания модифицированных бетонов практически соотносится периодом для бетонов стандартного состава.

По мере затвердевания бетона химическое воздействие микрокремнезема структуру и свойства бетонной смеси, больше влияет чем физической. Микрокремнезем, в первую очередь, реагирует с гидроксидом кальция с образованием гидратов силиката кальция (C-S-H). Таким образом, увеличивается количество связующего, что одновременно повышает прочность, но снижает проницаемость смеси за счет уплотнения матрицы бетона [81,128].

Поскольку микрокремнезем имеет очень большую удельную площадь поверхности, чем площадь частиц основной матрицы смеси бетона, высокое содержание диоксида кремния определяет его реакционную способность, по сравнению с другими возможными добавками (зола, измельченный и гранулированный шлак, глинозем [25]). Данный факт может быть использован и для исследования огнеупорных материалов.

Некоторые исследователи обнаружили [96], что высокая реакционная способность, вначале ускоряет гидратацию фракции  $C_3S$  цемента, и создает условия для большого выделения гидроксида кальция, что, в последствии, снижает скорости взаимодействия между компонентами смеси в 2 раза. В работе доказано, что по мере того, как микрокремнезем вступает в реакцию и образует гидраты и силикаты кальция, они заполняют пустоты и поры внутри бетона в виде плотной упаковки между зернами цемента и частицами наполнителя. Сочетание химического и физического влияние на компоненты смеси приводит к его однородности и плотности во всему объему изделия. В первую очередь, снижается пористость материала, что будет весьма полезно при разработке технологии модифицирования огнеупоров микрокремнеземом.

В другой работе [104] установлено, что относительно пористая поверхность раздела, богатая портланд цементом окружает частицы наполнителя в

стандартных бетоне в виде упаковки, но практически отсутствует при добавке в смесь микрокремнезема. При заданном сроке прочности модифицированный бетон выделяет меньше тепла, чем обычный портландцемент. Причина состоит в том, что количество самого цемента в смеси уменьшается, а это означает, что общее количество тепла, выделяемого на ранних стадиях, также должно снижаться. Это объясняется тем, что микрокремнезем, добавляемый в количестве одной трети от количества цемента, начинает реагировать позже выделения гидроксида кальция, и он, следовательно, при взаимодействии и смешении, выделяет не так много тепла, как для стандартного цемента.

В работах [88,134] доказано, что модифицированный микрокремнеземом бетон очень чувствителен к перепадам температуры во время его затвердевания. В этом случае, скорость гидратации, и рост прочности материалов будет снижаться при низких температурах, и резко повышаться при нагреве.

Из анализа проведенных ранее исследований [87,88,134] установлено, что микрокремнезем при добавлении в бетонную смесь значительно увеличивает прочность этой смеси. Фактическое увеличение коэффициента прочности зависит от множества факторов, таких как: тип смеси, класс цемента, количество микрокремнезема, количество водорастворимых добавок, свойства наполнителя и режимы отверждения. Бетон с микрокремнеземом, по-видимому, соответствует общепринятому соотношению между прочностью и соотношением вода/цемент ( $w/c$ ).

Однако, кривые затвердевания смещаются при добавлении микрокремнезема, поскольку модифицированные бетоны склонны к быстрому удалению влаги, и образованию полостей и трещин. Это может стать причиной снижения конечной прочности бетона. С другой стороны, добавка золы может снизить усадочную пористость изделия во время затвердевания [130]. Наличие в микрокремнеземе кремниевого производства углерода, может оказать положительный эффект. Это будет учтено.

Утилизация и использование пылевидных отходов производства кремния (микрокремнезема) является важным направлением экономии материальных ресурсов [82].

Комплексное использование отходов в различных отраслях позволяет компаниям выделять дополнительные ресурсы и снижать экологическую нагрузку на окружающую среду. Так, для нефтеперерабатывающей отрасли, согласно современным требованиям к надежности и прочности конструкции скважины, необходимо разрабатывать технологии и материалы для ее строительства. Для улучшения свойств тампонажного раствора была предложена добавка из микрокремнезема [88], но данный фактор упрочнения не полностью доказан и научно обоснован.

Было проведено достаточное количество исследований, посвященных повышению стойкости цементного кольца к динамическим нагрузкам. Существуют разные подходы к решению этой проблемы. Большинство ученых считают, что портландцемент, несмотря на все свои преимущества, имеет существенный недостаток – с увеличением прочности цементного камня увеличивается и его хрупкость, а также он характеризуется низкой прочностью [112]. Поэтому значительный интерес представляет направленное совершенствование расширяющихся тампонажных смесей для крепления скважин в криолитозоне, что позволяет изменять такие свойства, как прочность, морозостойкость, расширение и т.д. [88].

Исследования структуры микрокремнезема показывают, что использование наночастиц диоксида кремния приводит к значительным изменениям в веществе – значительному уплотнению и улучшению механических свойств цементного камня (происходит увеличение прочности в 3-6 раз). Кроме того, модификация материала наночастицами диоксида кремния стабилизирует наиболее важные валентные взаимодействия такие как  $\text{Ca} - \text{Si} - \text{H}$ , от которых зависит связность бетона, уменьшая выщелачивание кальция и повышая его влагостойкость [93,114,128].

При рациональном выборе и разработке смесей огнеупорных бетонов высокой прочности они могут быть получены с использованием установок для приготовления готовых смесей стандартного типа. Небольшое повышение прочности при сжатии с использованием микрокремнезема в бетоне приведет, также к прямому увеличению прочности при растяжении и изгибе, при подобном тренде, как и для бетонов стандартного типа [125].

Высокопрочный бетон часто проявляет хрупкость, а модифицированный кремнеземом бетон не является исключением из этого правила. При этом, модуль упругости не пропорционален значению усилия на сжатие. Конечное значение усилия деформации перед разрушением при одноосном сжатии повышается с увеличением прочности, но кривая напряженно-деформационного состояния часто носит линейный характер до такого разрушения, что доказано в научной работе [123].

Использование технологии упаковки частиц помогает повысить за счет эффекта скольжения частиц пластичность, и снизить хрупкость, при изменении соотношения количеств наполнителя и цемента, что улучшает целостность всей огнеупорной бетонной смеси [105].

Улучшенное сцепление частиц, достигается за счет прочного контакта частиц с малым размером между микрокремнеземным бетоном и основанием самой матрицы, которое действует как арматура [106].

Усадка микрокремнеземистого бетона аналогична показателям усадки образцов обычного бетона. Однако из-за низкой скорости удаления влаги, усадка в микрокремнеземном бетоне происходит медленнее. Для стандартных испытаний это означает, что наблюдаемая усадка в микрокремнеземном бетоне будет меньше, чем для образцов стандартного бетона [62].

Некоторые исследования огнеупорных смесей [67,68,69] показали, что в нормальных условиях нагрева модифицированные бетоны ведут себя одинаково со стандартным типом бетонов, это позволяет, в нашем случае, их успешно адаптировать для целевого назначения при создании новых типов огнеупорных материалов для металлургических печей. Существующий в этом процессе

механизм диффузии, вероятно, имеет высокую устойчивость к движению паров при удалении остатков влаги. Если пропитанный бетон подвергается интенсивным испытаниям на огнестойкость, тогда при низкой проницаемости микрокремнеземистого бетона, пар не может выйти на наружную поверхность, и происходит скол по трещине (внутренний разрыв) из-за избыточного давления пара внутри матрицы. Кондиционированные модифицированные бетоны с высокими скоростями отвердевания смеси, подобные приведенным выше, не имеют сколов; но только при оптимальном выборе соотношения вода/цемент. Необходимо, также, учитывать величину коэффициента термического расширения, который влияет на показатели огнеупорности бетонов [122].

Таким образом, существующие технологии указывают на то, что при прочих равных технологических условиях, ввод в качестве модификатора микрокремнезема в бетонную смесь, и обеспечивает устойчивую структуру, и улучшенные характеристики огнеупорных бетонов для устойчивой работы металлургических агрегатов.

### **1.3 Патентное исследование способов переработки отходов, и их применение в различных отраслях промышленности в качестве упрочняющих добавок**

В данном разделе изучаются запатентованные технические решения, направленные на получение изделий из оксидных систем при вводе отходов металлургических производств, для понимания механизма формирования структуры образцов и условий массопереноса при нагреве или физическом воздействии.

Авторы патента [36] добавляли микрокремнезем в бетонную смесь в виде водной суспензии (40-70% от общего объема). К одному из недостатков данной суспензии относят высокую вязкость и ограниченный период ее реологической устойчивости (90 сут).

В своей работе [43], Голоцан А.А. и Долгополов А.Н. рассматривают применение микрокремнезема при подготовке бетонной смеси. В результате опытов была снижена вязкость суспензии, а также повышена реологическая устойчивость, трещиностойкость, а также текучесть смеси. Микрокремнезем

вводился в смесь в виде водной суспензии, что может быть реализовано для развития гипотезы трансформации водорастворимых полиморфов диоксида кремния при контакте с другими матричными материалами.

Авторы другого изобретения [45] считают, что из недорогого минерального сырья как микросилика (с выходом целевого продукта до 99,97%) можно получить мелкодисперсный аморфный микрокремнезем высокой степени чистоты с дисперсностью 0,062-0,097 мкм.

В патенте [44] рассматривается способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема. В работе используется золь-гель метод, который включает в себя предварительное просушивание и измельчение диатомита. В измельченный диатомит далее добавляется раствор гидроксида натрия,

Авторы [37,38] предлагали использовать микрокремнезема в производстве лицевых керамических материалов. Использование микрокремнезема позволяло снизить водопоглощение, повысить морозостойкость и прочность материала.

Другая сырьевая смесь в патенте [42], содержащая в своем составе микрокремнезем, имела низкую прочность смеси при сжатии и морозостойкость обожженных изделий, а также в ней отмечалось повышенное водопоглощение. Данные показатели не позволяли применять смесь для изготовления стеновых панелей.

Известна [41] композиция для неавтоклавных ячеистых бетонов. Микрокремнезем вводился в состав для повышения прочности материала. Сырьевая смесь по патенту включает в составе всего 3-5% микрокремнезема. Главным недостатком данной композиции являлось использование алюминиевой пудры в качестве порообразователя, что приводило к образованию большого количества пор в самом бетоне после затвердевания, из-за чего снижалась его морозостойкость и повышалась теплопроводность.

Авторы [40] для повышения прочности пенобетона добавляли в состав микрокремнезем. Из-за содержания в своем составе волокнистого заполнителя было затруднено перемешивание, и получение однородной поробетонной смеси.

Авторы работы [39] рассматривали применение микрокремнезема в огнеупорной промышленности, которое может быть использовано при изготовлении монолитной футеровки. Микрокремнезем позволял повысить прочность и стойкость к окислению бетона в интервале 600 - 1100 °С.

Авторы [46,47] проводят исследования свойств тампонажного раствора с применением отходов кремниевого производства – микрокремнезема. В состав раствора помимо микрокремнезема (12-16 %) входит оксид кальция. В исследовании [30] используются различные типы микрокремнезема и приходят к выводу, что при добавлении добавки в бетон, происходит увеличение прочности, морозостойкости и химической стойкости, но только с применением суперпластификатора С-3. Исследователи [4,19] считают, что эффективность применения  $\text{SiO}_2$  допустимо только с совместным использованием пластификатора, ускоряя гидратацию цемента и повышая прочность цементного камня на 20 %, а авторы исследования [110] отмечают, что микрокремнезем увеличивает сроки схватывания цементного раствора из-за небольших размеров их частиц.

Таким образом, учитывая свойства и характеристики микрокремнезема различного типа и происхождения, его можно использовать в качестве упрочняющей добавки в бетонные смеси, в том числе и огнеупорные. Проведенный патентный поиск выявил особенности ввода микрокремнезема для различных смесей, которые в дальнейшем можно адаптировать в металлургической отрасли в производстве шамотных огнеупорных изделий и бетонов, с учетом уникальных свойств и структуры.

#### **1.4 Анализ проблем эксплуатации футеровочных материалов в металлургических печах**

Огнеупорная футеровка различного типа является одним из основных элементов металлургических агрегатов и печей. В целом, ее характеристики и свойства определяют тепловой режим печей, а, следовательно, энергоэффективность технологического процесса и производительность [27]. Металлургические печи являются крупными механизированными и

автоматизированными агрегатами, длина которых может достигать 250 метров, при ширине 15 метров и высоте до 30 метров. Суточная производительность переработки и плавления материалов может составлять нескольких тысяч тонн сырья, для чего потребляются сотни тонн топлива [49]. Одним из главных критериев является срок службы печи, на которые влияет в первую очередь качество огнеупоров.

При проектировании современной металлургической печи, для обеспечения устойчивого теплового баланса, и создания правильной формы рабочего пространства (ФРП) при повышении срока службы эксплуатации свойства футеровочных материалов играют основное значение. Огнеупорность, теплоемкость, теплопроводность, пористость, механическая прочность это и есть основные свойства, которые должны сохранять в условиях длительной эксплуатации в условиях химически агрессивной среды расплава под действием высоких температур 200-2000 °С.

Отличительной особенностью огнеупорных материалов является их способность при длительной эксплуатации сохранять свои функциональные свойства без существенных нарушений. Основу большинства огнеупоров составляют минеральные вещества и добавки [34].

При анализе технических решений по вещественному составу масс и способов получения огнеупоров обнаруживается отсутствие комплексного решения по формированию текстуры масс и структуры огнеупорного материала. Как правило, предлагаются направления, касающиеся улучшения физико-технических и потребительских свойств огнеупоров за счет использования высокой чистоты исходных компонентов, вводе различных добавок, связующих компонентов, а также нанодобавок оксидов, карбидов, углерода. В многокомпонентных системах, содержащих огнеупорный наполнитель разных фракций, углеродистый компонент, антиокислительную добавку, пластификаторы и другие ингредиенты, возникают серьезные технологические проблемы с равномерным и воспроизводимым распределением этих ингредиентов в объеме смеси. По мере взаимодействия ингредиентов происходит изменение физико-

химических свойств образующейся массы, что сопровождается существенными колебаниями в физико-технических показателях огнеупора [57].

Выбор типа огнеупоров для футеровки печи определяется технологией плавки, а также температурным режимом плавления. Футеровка печи, как правило, отличается значительной толщиной пода (подина печи), что обеспечивает большую тепловую инерцию и стабильность температуры в зоне плавки печи во время коротких периодов холостого хода. Кроме того, общим фактом для всех является то, что фактическим рабочим слоем футеровки печи является так называемое покрытие, в виде настыли и гарнисажа, т.е. слой, образованный шихтой, компонентами, фрагментами футеровки и выплавленными сплавами [22].

Огнеупорная футеровка обычно изготавливается из высокоглиноземистых кирпичей, и предназначена для удержания горячего материала и уменьшения потери тепла. Условия эксплуатации внутри печи являются экстремальными при больших температурных перепадах в различных частях футеровки (блоки, кирпичи, плиты, заливные бетоны) подвергаются химическим, механическим и термическим нагрузкам. Повреждение огнеупорных кирпичей неизбежно, и требуется регулярное техническое обслуживание, заделка и локальный ремонт.

В зависимости от условий эксплуатации огнеупоры должны быть устойчивы к тепловому удару, быть химически инертными, и иметь определенные значения теплопроводности и коэффициента теплового расширения [97].

Каждая зона металлургической печи обуславливает применение огнеупоров с заданными свойствами и составом, соответствующим тепловому состоянию печи и условиям ее эксплуатации. Для придания огнеупорам этих свойств необходим ввод модификаторов и добавок, которые их кардинально улучшат. Например, подины доменных печей облицованы углеродными и графитовыми огнеупорами из-за их высокой теплопроводности, и необходимой смачиваемости с расплавом, при этом, дымовая труба облицована огнеупорами модифицированными карбидом кремния [74], чтобы противостоять истиранию из-за движения кокса и окатышей в этой области.

Износ огнеупоров подины печи обычно совпадает с общей схемой по циклу износа. Образование трещин и дефектов в огнеупорах может начаться с ранней стадии монтажа, обжига, пуска и первичной эксплуатации. В процессе производства, а затем во время транспортировки и строительства огнеупорные кирпичи подвергаются образованию трещин и микротрещин за счет механического износа и истирания.

Во время пуска печи огнеупорная футеровка особенно подвергается быстрому разрушению при нагреве, изменения, приводящие к тепловым напряжениям и разрывам, вызывают зарождение, расширение и рост существующих трещин. Сколы начинаются по углам и краям, а затем образуются новые трещины из-за тепловых ударов и расширения огнеупора. В местах контакта с расплавленным металлом и шлаком пропитка начинается с огнеупорной горячей поверхности и заполняет трещины и поры. Горячая поверхность трещин начинает изнашиваться из-за коррозии и эрозии, вызванных присутствием расплавленного металла. В итоге, расплав начинает проникать между слоями кирпича через стыки и трещины, и проходит до самого кожуха печи. Со временем существующие трещины расширяются из-за тепловых циклов, и в конечном итоге соединяются между собой, образуя зону хрупкости. На горячей поверхности зоны охрупчивания начинают образовываться пустоты на поверхности огнеупора, и в некоторых областях расплавленный металл заполняет пустоты. Давление и термические напряжения вызывают дальнейшее растрескивание пустот, что приводит к поднятию, и сколу поврежденных частей и хрупких огнеупоров [79,86,101].

Ввод модификаторов с учетом фазовых переходов диоксида кремния полиморфного состояния можно существенно изменить свойства материала. Представляет научно-практический интерес использовать отходы производства с учетом их изученных свойств, таких как плотность, теплопроводность, величина удельной поверхности, коэффициент термического расширения (КТР).

Таким образом, учитывая проблемы эксплуатации футеровки в плавильных и нагревательных печах, необходимо повышать характеристики и свойства

огнеупорных материалов за счет ввода дополнительных компонентов, модификаторов, пластификаторов, упрочнителей. С экономической точки зрения, использование отходов кремниевого производства в виде техногенного микрокремнезема позволит в значительной степени снизить себестоимость производства новых изделий.

### **1.5 Выводы по главе 1**

Исходя из аналитического обзора, литературных данных и патентного исследования в области производства кремния, можно сделать следующие выводы по первой главе:

1. Кремний и его соединения являются стратегическими материалами в металлургической, электронной, электротехнической и энергетической отраслях промышленности. В период с 2021-2022 гг. наблюдается рост цены на кремний (на 60%) по сравнению с ценами последних лет, сохраняется тенденция увеличения объемов производства.

2. С ростом объемов выпуска металлургического кремния ежегодно увеличивается количество отходов техногенного микрокремнезема (350-400 кг на 1 т готового кремния). Актуальным является масштабирование переработки технического микрокремнезема, и его использование в различных отраслях промышленности.

3. 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.

4. Литературный анализ и патентный поиск способов переработки указывает на возможность увеличения степени использования отходов кремниевого производства (микросилики) в качестве модификатора структуры и упрочняющей добавки в бетонные смеси, в том числе и для производства

огнеупорных материалов металлургических печей.

5. Необходимо научное обоснование «эффекта упрочнения» огнеупорных смесей с учетом текущего полиморфного состояния микрокремнезема, и изучения влияния температурных режимов и технологических параметров на фазовые переходы диоксида кремния.

6. 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.

В связи с вышеизложенным, целью исследования является разработка технологии переработки тонкодисперсных отходов кремниевого производства для получения огнеупорных материалов с высокими теплофизическими свойствами для их эффективного использования в металлургических агрегатах.

Для реализации поставленной цели необходимо решить задачи исследования, приведенные выше.

## **ГЛАВА 2 МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОСТАТКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **2.1 Аппаратурная схема и установки для изучения свойств, характеристик, и состава тонкодисперсных остатков диоксида кремния.**

К основным свойствам и показателям качества тонкодисперсных остатков диоксида кремния относят химический состав, распределение частиц по размеру в заданном объеме, гранулометрический состав, плотность, потери при прокаливании, влажность, значение рН, содержание полиморфных кристаллических фаз, распределение химических элементов и соединений в общей массе.

Для оценки теплофизических и механических характеристик необходимо проведение термогравиметрического и дифференциально-термического анализов.

Анализ теоретических и практических данных, представленных в 1 главе, позволяет рекомендовать в качестве добавки к огнеупорным материалам тонкодисперсные остатки диоксида кремния (микросилику).

Для изучения химического состава образцов был использован рентгеновский многоканальный спектрометр (СРМ-25), изображенный на рисунке 6. Данный спектрометр предназначен для анализа дискретных проб материалов флуоресцентным рентгеноспектральным методом одновременно любых восьми, двенадцати или шестнадцати элементов в диапазоне от углерода до урана, исключая азот и инертные газы. При анализе необходимо учитывать, что химический состав микрокремнезема, как и исходного сырья – кварца, влияет на несколько характеристик огнеупорных материалов, среди которых одной из основных является теплопроводность, которая, в свою очередь, зависит общего состава самого огнеупора. Пористость также влияет на огнеупорные свойства, прочность и теплоемкость готовых изделий.



Рисунок 6 - Рентгеновский многоканальный спектрометр (СРМ-25)

Для повышения контактного (координационного) числа (КЧ) огнеупорной смеси, увеличения ее спекаемости и легкой формуемости, важным показателем является размер частиц (гранулометрический состав). Причем, в процессе переработки, подготовки, и в производстве огнеупорных смесей необходимо всегда учитывать величину усредненного размера всех составляющих и добавок.

На лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 (рисунок 7) в промышленных условиях (лаборатория АО Боровичский комбинат огнеупоров) определяли распределение частиц по размеру в заданном объеме формы для производства огнеупорных изделий. Прибор производит оценку размера элементов вещества, и их распределение по группам. Это дает возможность контролировать в образцах отсутствие как крупных, так и мелких частиц, имеющих большие отклонения от среднего значения по размеру, что крайне важно для любых добавок. Программное обеспечение прибора позволяет пересчитывать получаемые размерности частиц порошков в соответствующие значения, определяемые методом седиментации. Для анализа подготавливали несколько навесок (отобранных проб) микрокремнезема по 100 г.



Рисунок 7 - MicroSizer 201

Анализ гранулометрического состава техногенного микрокремнезема и других компонентов огнеупорных смесей был проведен на приборе Mastersizer-3000 (лаборатория Центра переработки техногенного и минерального сырья Горного университета). Mastersizer 3000 (рисунок 8) использует технологию лазерной дифракции для измерения размера частиц и распределения частиц материалов по размерам. Интенсивность рассеянного света лазерного луча измеряется при его прохождении через образец с дисперсными частицами, затем эти данные анализируются для расчета размера частиц огнеупорной смеси и самого модификатора, создавших общую картину рассеяния. Представленная система последовательно и надежно предоставляет точные и надежные данные измерения размера частиц, необходимые для эффективной работы многих промышленных процессов, в частности, при смешении компонентов смеси.

Для определения размера частиц техногенного микрокремнезема был использован лазерный дифракционный анализатор. Измерения основаны на методе лазерной дифракции. Лазерный дифракционный анализатор Mastersizer 3000 состоит из модуля диспергирования и модуля персонального компьютера (ПК). Анализатор может определять размеры частиц от 0.01 до 1800 мкм. Также Mastersizer 3000 использует в расчете распределения частиц по размерам (теорию Ми или приближения Фраунгофера) [58].



Рисунок 8 - Mastersizer-3000

С помощью оптического модуля регистрируется сигнал рассеянного света, а данные передаются на ПК. Полученные данные позволяют вычислять распределения частиц микрокремнезема по размерам. Основная задача модуля диспергирования - подготовка и подача образца в зону измерения. Во время измерения частицы микрокремнезема, проходя через луч лазера, рассеивают свет. Размеры частиц влияют на угловую зависимость интенсивности рассеянного света. С помощью набора светочувствительных детекторов измеряется интенсивность света, который рассеян на различные углы. Картина распределения интенсивности рассеянного света в зависимости от угла является первым источником информации, который помогает вычислять размеры частиц. Источник коротковолнового синего света позволяет регистрировать рассеяния в прямом и обратном направлениях. Задача регистрации состоит в улучшении аналитических характеристик системы.

После предварительной сушки в течение 2 часов при помощи анализатора были получены результаты анализа проб микрокремнезема по крупности для каждого образца (рисунок 9). Чтобы построить функцию эффективности

разделения и распределения частиц микрокремнезема был произведен расчет значений на окончательном этапе.

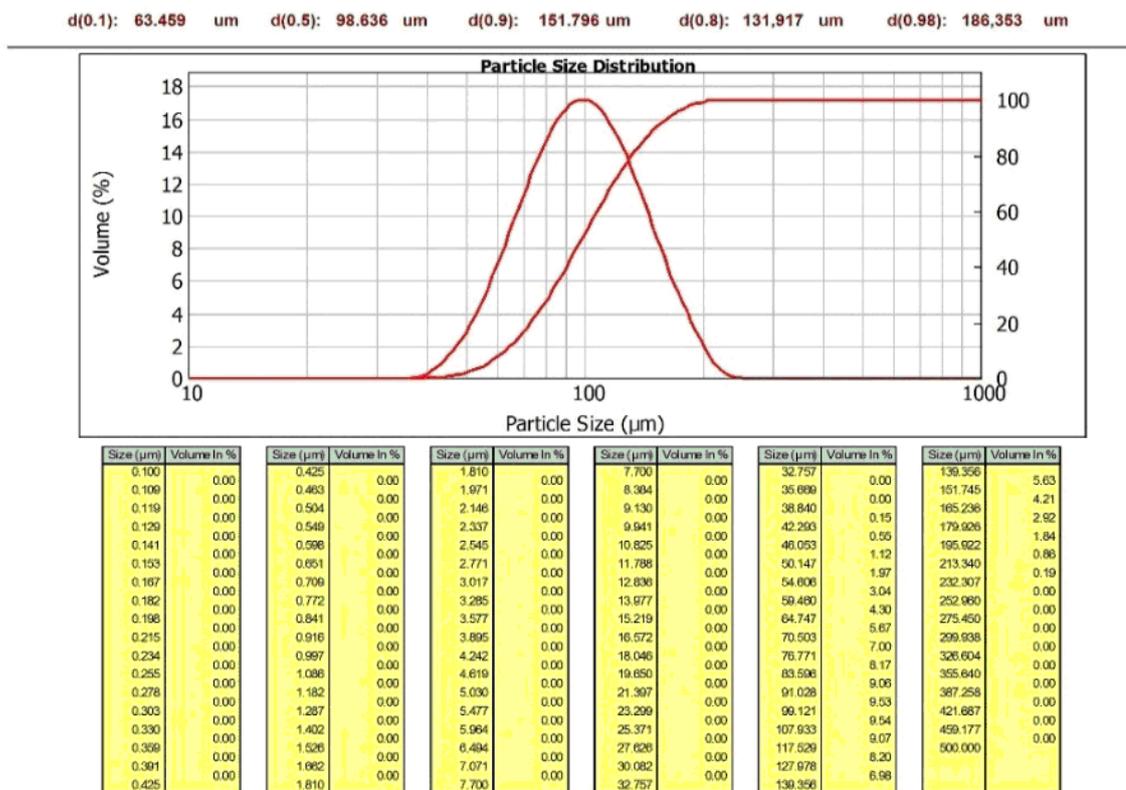


Рисунок 9 – Протокол распределения частиц микрокремнезема по крупности после предварительной сушки в течение 2 часов

Для обеспечения эффективного упрочнения смесей гранулометрический состав следует рассматривать, как один из главных показателей. Суммарная рабочая поверхность частиц микрокремнезема при смешении с другими материалами огнеупорной смеси соответствует гранулометрическому составу. Очищенный микрокремнезем имеет белый цвет и является порошкообразным материалом. Крупность частиц чистого микрокремнезема составляет 10-150 мкм.

Результаты анализа показали, что крупность частиц обычно не превышает 100 мкм. Фракционный состав частиц микрокремнезема находится в широких пределах. На него влияют свойства гидрата, а также условия его прокалики. Микрокремнезем в своей составе содержит различные примеси [31], такие как сера, фосфор и др. Их присутствие, а также крупность и форму частиц обычно определяет способ производства и сырье. Способ производства отличается меньшим содержанием  $\alpha$  фракции  $\leq 25\%$ , более крупным и однородным

гранулометрическим составом: фракции - 45 мкм  $\leq 15\%$ ; - 160 мкм  $\leq 7\%$ . Удельная поверхность составляет  $\geq 40$  м<sup>2</sup>/г. Следует отметить, что представленный микрокремнезем обладает большой сорбционной способностью к частицам углерода. Увеличение истираемости микрокремнезема объясняется высоким содержанием фракций +150 мкм, а содержание фракции - 45 мкм приводит к повышенному пылению [73].

Другим важным показателем, влияющим на эффективность упрочнения смесей является размер площади удельной поверхности (ВЕТ). Данный показатель зависит от наличия пор, микротрещин и от дефектности кристаллов. На величину ВЕТ оказывают влияние теплоемкость, пористость и внутренняя влага микрокремнезема. Высокая гигроскопичность микрокремнезема появляется из-за высокой удельной поверхности. Из-за гигроскопичности увеличивается адгезия частиц углерода [24]. С увеличением удельной поверхности улучшается адсорбционная способность микрокремнезема. На рисунке 10 показана зависимость содержания углерода в микрокремнеземе от величины ВЕТ-поверхности.

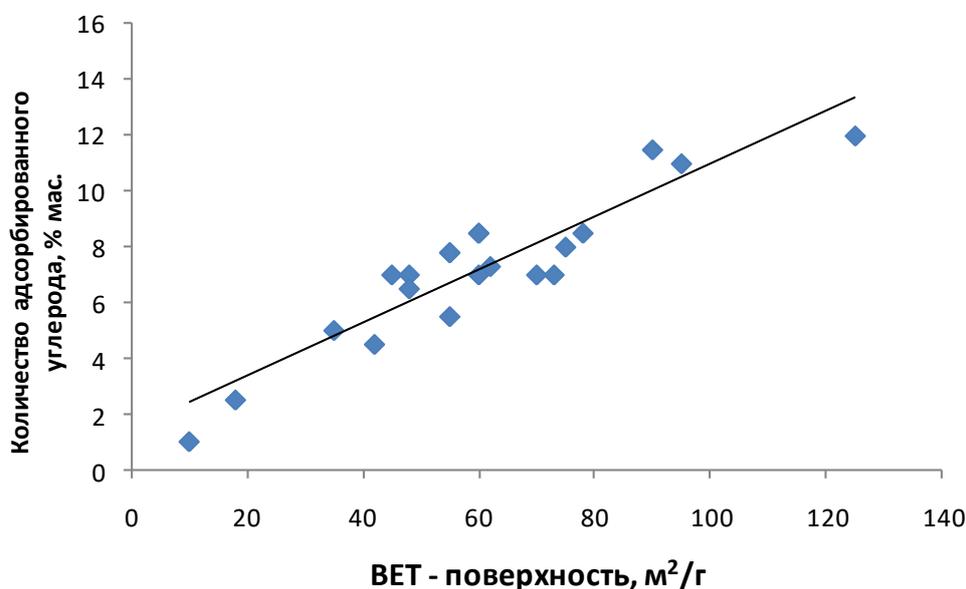


Рисунок 10 – Зависимость количества адсорбированного углерода от ВЕТ-поверхности микрокремнезема

Авторы научной работы [3] приходят к выводу, что глубокая прокатка оказывает влияние на снижение дефектности частиц. Было установлено, что увеличение содержания чистого микрокремнезема приводит к снижению величины его удельной поверхности, из-за чего уменьшается адсорбционная способность. Содержание углерода на поверхности микрокремнезема снижается из-за его сгорания (окисления) на поверхности, которое происходит при увеличении потерь при прокаливании (ППП).

Во время проведения экспериментальных исследований необходимо было выявить качественно-количественные закономерности. Данные закономерности позволяют установить соотношение между переменными. С помощью переменных происходит описание объекта в статическом режиме. Корреляционный и регрессионный анализ позволяют решать подобные задачи. Обычно используются.

В рамках исследования были отобраны пробы микрокремнезема после длительного хранения. Эти пробы сравнивали с пробами технического микрокремнезема, которые были получены на экспериментальной установке. В опытах было использовано от 3 до 5 проб. Обработка результатов производилась с помощью программы Statistica.10. Уравнения регрессии описывали зависимости степени насыщения и скорости хемосорбции от давления и времени в системе. Коэффициенты уравнения рассчитывали по формулам (1,1; 1,2; 1,3) соответственно:

$$b_0 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N Y_j; \quad (1.1)$$

$$b_1 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N X_{ji} Y_j, \quad (j = 1, 2, \dots, n); \quad (1.2)$$

$$b_{lm} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N X_{jl} X_{jm} Y_j, \quad (\text{где } l \neq m), \quad (1.3)$$

где  $N$  – число опытов в многофакторном эксперименте;

$Y_j$  – экспериментально определенные температуры начала кристаллизации;

$J$  – номер опыта;

$i, l, m$ , – номера влияющих факторов;

$X_{ji}$  – кодированные значения факторов.

Связь между физическими и кодированными значениями факторов  $X_i$  определялась по формуле (1.4):

$$X_i = \frac{x_i - x_{0i}}{\Delta x_i}; \quad (1.4)$$

где  $x_{0i}$  – нулевое значение фактора;

$x_i$  – физическое значение, отличающееся от нулевого на величину интервала варьирования  $\Delta x_i$ .

Матрица планирования из программы Statistica.10 позволила определить кодированные значения переменных. Кодированные значения матрицы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Кодированные значения матрицы по программе Statistica.10.

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$ ( $X_1X_2$ )	$X_5$ ( $X_1X_3$ )	$X_6$ ( $X_2X_3$ )	$X_7$ ( $X_1X_2X_3$ )
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

После производился расчет оценки дисперсии, с которой определяли коэффициенты (1.5; 1.6):

$$S_b^2 = S_y^2 / kN, \quad (1.5)$$

где  $N$  – число опытов в полном факторном эксперименте;

$k$  число параллельных опытов ( $k=1$ );

$$S_b^2 = \frac{4,25}{8} = 0,33. \quad (1.6)$$

Коэффициенты считаются значимыми при условии  $|b| \geq S_b \cdot t$  где  $b$ -любой из рассматриваемых коэффициентов регрессии;  $t$  – табличное значение критерия Стьюдента [52].

Таким образом, уравнение регрессии будет иметь следующий вид (1.7):

$$Y_T = 914,8 + 12,8X_1 - 3,5X_2 - 11,3X_3 - 2,8X_1X_3 \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) описывает зависимость скорости хемосорбции  $Y_T$  от содержания углерода ( $X_1$ ), содержания давления газов ( $X_2$ ) и температуры ( $X_3$ ). Расчетные значения хорошо совпадают с экспериментальными данными. Необходимо проверить адекватность полученного уравнения, то есть способность достаточно точно описывать указанную зависимость. Для этого вычисляли оценку дисперсии адекватности (1.8, 1.9):

$$S_{ao}^2 = 1/(N - B) \sum_{j=1}^N (Y_j^a - Y_j^p)^2, \quad (1.8)$$

где  $B$  – число значимых коэффициентов регрессии.

$Y_j^a, Y_j^p$  экспериментальное и расчетное значения степени насыщения в каждом опыте;

$$S_{ao}^2 = 1/(8 - 5) \cdot [(918 - 912)^2 + (958 - 954,2)^2 + (904 - 902)^2 + (942 + 945,2)^2] = 5,36 \quad (1.9)$$

Уравнение считается адекватным, если выполняется условие  $F_p \leq F_T$  т.е. расчетное значение критерия Фишера (1.10) должно быть меньше или равно табличному:

$$F_p = \max(S_{ao}^2, S_Y^2) / \min(S_{ao}^2, S_Y^2) = 5,36 / 4,25 = 1,26 \quad (1.10)$$

Значение критерия Фишера в данном случае 1,26. Таким образом, принимается адекватность уравнения. Расчет по формулам проводили при помощи программного приложения MatCAD [20].

Изменение удельной поверхности микросилики очень важные для доказательства упрочняющего эффекта в огнеупорных смесях. Изотермы адсорбции, полученные на анализаторе Nova 1000e показаны на рисунке 11.

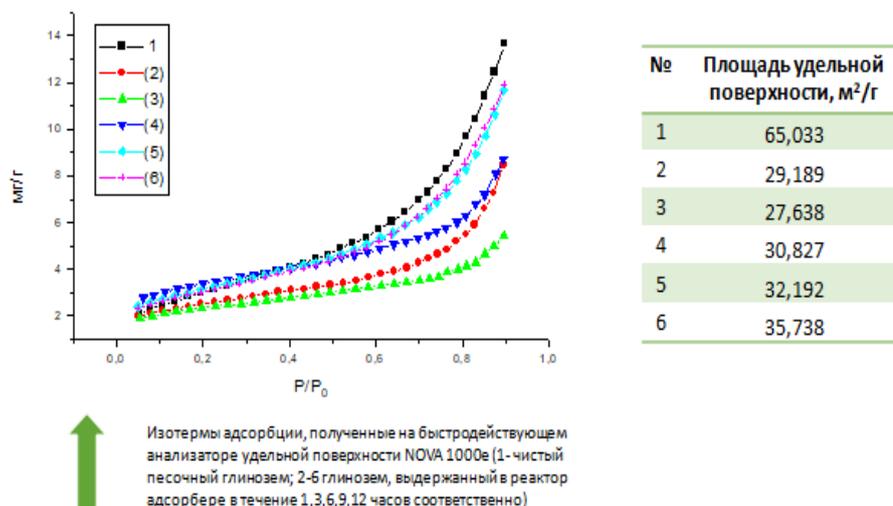


Рисунок 11 – Изотермы адсорбции, полученные на анализаторе Nova 1000e  
**Определение содержание влаги в микрокремнеземе**

Содержание влаги в микрокремнеземе определяется, в основном, технологией обогащения и подготовкой кварцевого сырья, а также напрямую зависит от характера термообработки (сушка и прокалка) микрокремнезема, и в итоге определяется гигроскопичностью готового продукта – огнеупора.

Установлено, что кроме связанной воды частицы микрокремнезема, благодаря развитой удельной поверхности, содержат сорбированную влагу. Общее количество H<sub>2</sub>O может достигать 5%. Удельная поверхность и количество воды в микрокремнеземе определяется в основном содержанием в нем переходных модификаций (полиморфных структур) и наличием водорастворимых фаз.

В микрокремнеземе, поступающем на смешение с шамотной смесью, можно выделить основные типы влаги:

- адсорбированная влага удаляется при прокаливании до 350 °С. Содержание влаги ограничивается по ГОСТ 30558-98 не более 0,5 % (влага физически-адсорбированная, удаляется при 120-150 °С, а химически-адсорбированная, испаряется при повышении температуры до 350 °С);

- гидратированная влага, соответствует потерям при нагреве, в виде химических соединений (карбид кремния, фторид кремния), удаляется при прокаливании от 320 до 1250 °С, и оптимальное ее содержание находится в диапазоне 0,6- 0,8 %.

С другой стороны влага, входящая в состав кристаллической решетки микрокремнезема в состоянии водорастворимой фазы при прокатке микрокремнезема в течение 8 ч при температуре 1250 °С сохраняется на уровне около 0,2-0,4%. Нежелательное влияние излишней влаги в микрокремнезема приводит к образованию пыли.

Наличие влаги в микрокремнезема уменьшает время его распределение в огнеупорной смеси и изменяет ее плотность, которая является важным показателем для модификатора в матрице, поскольку его значение определяет равномерность распределения частиц в заданном объеме формы огнеупорной смеси. В нашем случае, кажущуюся плотность частиц можно принять как меру соотношения массы и объема, а также как характеристику, при увеличении которой при уплотнении увеличивается теплопроводность микрокремнезема.

### **Определение площади поверхности частиц техногенного микрокремнезема.**

Площадь поверхности частиц один самых главных показателей для упрочнения смесей, поскольку от этого зависит площадь контакта между частицами микрокремнезема и частицами огнеупорной смеси.

Для определения площади удельной поверхности микрокремнезема был использован анализатор удельной поверхности и размеров пор марки NOVA 1000e (рисунок 12а). Данный анализатор основывается на BET-методе (измерение сорбции газов). Исследования проводились в лаборатории Центра переработки техногенного и минерального сырья Санкт-Петербургского горного университета.

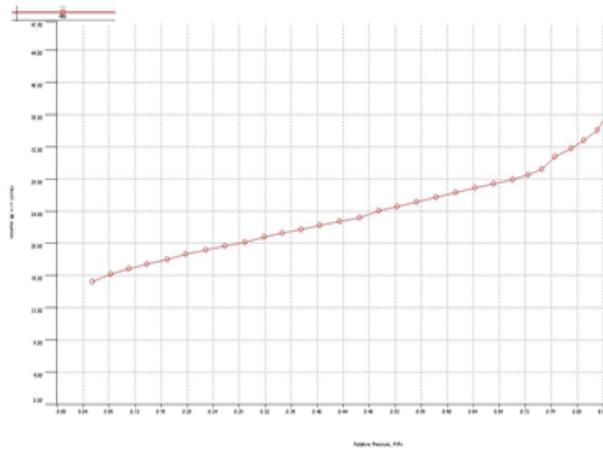
Анализатор NOVA 1000e позволяет определять пористость и площадь поверхности различных веществ и порошков. Диапазон измеряемых площадей поверхности составляет от 0,001 и более 2000 м<sup>2</sup>/г. Диапазон диаметров пор: 2,5 - 2000 Å. Принцип работы анализатора состоит в сорбции газа на испытуемых образцах при температуре жидкого азота. Измеряемой величиной является давление газа в ячейке с образцом. Образец исследуемой пробы микрокремнезема предварительно был обработан. Обработка производилась при нагреве в условиях вакуума, с последующей продувкой в динамическом газовом потоке. Далее в

ячейку с образцом микрокремнезема добавляли небольшое количество адсорбирующего газа. Молекулы газа осаждаются на поверхности образца и образуют тонкий монослой. По изменению давления адсорбата можно судить о количестве сорбированного газа и углерода на поверхности микрокремнезема.

В результате проведенного исследования были получены изотермы (рисунок 12б), и построены соответствующие графики скорости хемосорбции.



а)



б)

Рисунок 12 – Определение площади поверхности частиц техногенного микрокремнезема: а - анализатор площади удельной поверхности NOVA 1000e ; б - изотерма адсорбции углерода для образца микрокремнезема с площадью удельной поверхности  $38,01 \text{ м}^2/\text{г}$  после сушки

В ходе опытов установлен типичный диапазон удельной поверхности микрокремнезема  $50 - 70 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Можно сделать вывод, что когда ВЕТ – поверхность характеризуется низким значением, это ухудшает адсорбционную способность микрокремнезема, а с уменьшением содержания углерода и фракции –  $40 \text{ мкм}$ ; при росте площади повышается гигроскопичность микрокремнезема.

## **Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы микрокремнезема**

Для изучения изменений, которые происходят в техногенном материале (образцах микрокремнезема) отобранном непосредственно с производства кремния во время всех этапов переработки, был использован термогравиметрический и дифференциально-термический анализы.

Программное обеспечение STARe Excellence - Mettler Toledo позволяет обработать результаты термического анализа. Доступным и совершенным прибором для дифференциально-термического анализа является венгерский дериватограф Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D с максимальной температурой нагрева образца до 1500°C.

Для рентгенофазового анализа изучаемых образцов и материалов использовался дифрактометр рентгеновский Дрон-8, который изображен на рисунке 13. Расчет содержания кристаллических фаз проводился методом Ритфельда (полнопрофильный анализ, и нормирование на 100%) [115], при этом, учитывали состав аморфной фазы модификатора (техногенного микрокремнезема) и составляющих огнеупорной смеси.



Рисунок 13 - Рентгеновский дифрактометр Дрон-8

Рентгенофазовый анализ, в данном исследовании, позволил определить состав и содержание неметаллических включений в образцах (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), а также, распределение элементов в многофазных соединениях. Рентгенофазовый анализ наиболее подходит для изучения и экспресс оценки состояния поликристаллического материала, и обладает возможностью быстрых массовых измерений, при определении полиморфных модификаций из экспериментальной дифрактограммы.

Наряду с данными о фазовом составе, необходимо получить данные о структурных характеристиках отдельных фаз и полиморфных состояний диоксида кремния, и их количестве в огнеупорной смеси. С другой стороны, важным

фактором является определение распределения частиц модификатора в заданном объеме (форме) смеси.

## **2.2 Методика исследования качественных показателей шамотных изделий общего назначения**

При проведении работ по оценке качественных показателей по формованным огнеупорным материалам, в качестве сырьевых материалов использовались следующие компоненты смеси:

- шамот рядовой марки
- смесь глины и каолина 1:1
- тонкодисперсные остатки диоксида кремния

Все используемые сырьевые материалы соответствовали предъявляемым требованиям ГОСТ.

В качестве основной части шихты использовали ковшевой шамот, полученный путем обжига смеси глин во вращающихся печах.

Полученный шамот проходил стадии дробления (грубый и средний помол) до используемой фракции заданного размера.

Подготовка формовочной массы осуществлялась в лабораторных бегунах, и масса навески составляла 5 кг (по 2 замеса). Вещественный состав смесей, в мас.%, приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Вещественный состав смесей, мас. %

	№1	№2	№3
Шамот	60%	55%	50%
Смесь глины и каолина	40%	40%	40%
Техногенный микрокремнезем	-	5%	10%

Состав №1 являлся контрольным для сравнения показателей остальных смесей.

Прессование образцов с размером ребра 50 мм производили на лабораторном гидравлическом прессе ИП-500 с усилием 5 МПа. После прессования определяли кажущуюся плотность, линейные размеры и массу сырого (необожжённого) образца огнеупора.

После формовки прочность сырой смеси необожженного образца имеет минимальные значения и не превышает 0,05-0,07 МПа. В результате измерений было установлено, что в процессе сушки влажность огнеупорного материала снижается до 10-12%, при этом механическая прочность повышается до 0,2-0,5 МПа. Такой уровень прочности придает устойчивую форму огнеупорным изделиям, что увеличивает механическую прочность и снижает износ во время эксплуатации.

Для окончательного удаления влаги образцы сушили в туннельных печах, и именно в этот период происходят фазовые переходы, полиморфные превращения  $\text{SiO}_2$  и химические реакции. Химические реакции связаны с процессами нагревания и удаления влаги. Величина конечной влажности шамотного кирпича, который поступает после сушки на обжиг, составляет 2-5%.

Обжиг является завершающей стадией производства шамотного кирпича. Протекание физико-химических процессов в шамотных заготовках при обжиге зависит от температуры обжига и его продолжительности, скорости нагрева и охлаждения, состава газовой среды и условий обжига. При производстве шамотного кирпича в туннельной печи сырец последовательно проходит 3 стадии (зоны) — сушки, обжига и охлаждения. Основные физико-химические процессы при обжиге: режим от 150 до 250 °С, когда удаляется остаточная влага, гигроскопическая испаряется в интервале 400-600 °С.

Во время нагрева при отборе текущих образцов наблюдалось частичное разложение каолинита с выделением химически связанной воды. В это время отмечается незначительная линейная усадка, до 0,5%.

В интервале температур 600-900 °С установлено, что разлагаются карбонаты магния и кальция, и сульфиды и углеродные примеси переходят в оксидные комплексы. В этот период времени равномерная линейная усадка составляет 2-3%.

В интервале температур 1000-1100 °С и до конечной температуры обжига шамотного кирпича — 1350-1400 °С начинается спекание общей массы изделий. Время выдержки при обжиге составляет 5-6 часов.

Для предотвращения образования поверхностных трещин необходим режим охлаждения шамотных кирпичей до температур 800-1000 °С, чтобы избежать деформацию изделий, снижение температур выполняют со скоростью, 25-35 °С/час.

В ходе исследования, после приготовления огнеупорных изделий были определены качественные показатели образцов в соответствии с требованиями ISO-2000 для шамотных изделий общего назначения.

Дополнительно, в рамках работы, были проведены испытания образцов на соответствие требованиям международного стандарта ISO-2000 для кирпича кислотоупорного марки КП класса А по показателям водопоглощения и кислотостойкости.

### **2.3 Методика исследования качественных показатели силикатных огнеупоров**

Экспериментальные исследования по разработке технологии переработки тонкодисперсных отходов кремниевого производства для получения огнеупорных материалов с высокими теплофизическими свойствами и их использования в металлургических агрегатах проводились частично на базе научных лабораторий Санкт-Петербургского горного университета и АО «Боровичский комбинат огнеупоров». В соответствии, с технологическими инструкциями, образцы готовили из смеси кварца, микрокремнезема, глины и шамота (таблица 3).

Выбран размер частиц исходных материалов, мкм: кварц 90, микрокремнезем 1, глина 160, шамот 1000.

В приготовленную шихту добавляли небольшое количество воды (15-20 %), полученную массу укладывали в прямоугольную форму размерами 40×10 мм и прессовали под давлением 120 МПа.

После формовки, образцы сушили в электрической воздушной печи при 120°С в течение 1 сут с последующим спеканием в печи (4 ч) и далее при 1200 °С (5 часов). Время смачивания сухой смеси составляло 2 ч, после чего ее охлаждали до комнатной температуры в течение 8 ч.

Таблица 3 – Состав исследуемых образцов модифицированной смеси, %\*

Образец	Кварц, %	Микросилика, %
1	50	0
2	40	10
3	30	20
4	20	30
5	10	40
6	0	50

\* Во всех образцах содержалось 40 % глины и 10 % шамота.

Для подготовки образцов использовали обожженную огнеупорную глину с высоким содержанием кремния и глинозема. Как правило, после сушки глинистые материалы восстанавливают свои когезионные свойства, и связывают все компоненты композиции вместе.

В химический состав глины входит ряд оксидов, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 53,45;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 33,21;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 1,28;  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,72;  $\text{MgO}$  - 0,69;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,42;  $\text{TiO}_2$  - 0,07.

Для исследования характеристик спеченных образцов применяли рентгеноструктурный анализ (скорость сканирования 5 °/мин в диапазоне от 10 до 100 °C), сканирующую электронную микроскопию (микроскоп EVO 18-2045, Karl Zeiss, Германия).

Пористость и насыпную плотность измеряли методом Архимеда по ASTM C20 [65], линейную усадку по ASTM C356-10 [66], предел прочности при сжатии по ASTM C133 [64]. Теплопроводность образцов измеряли методом горячей поперечной проволоки [129].

#### **2.4 Методика исследования качественных показатели изделий в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок, и изготовления огнеупорных изделий**

Для обеспечения промышленного производства качественных огнеупорных изделий необходимо выдерживать технические показатели. Требуемые физико-химические показатели огнеупорной бетонной смеси представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические показатели огнеупорной бетонной смеси

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля компонента, %:	
- $Al_2O_3$ , не менее	90
- $Fe_2O_3$ , не более	1,0
- CaO, не более	1,0
Массовая доля влаги, %, не более	0,7
Зерновой состав, %	
- остаток на сетке №7, не более	10
- проход через сетку № 0063, не менее	30
Предел прочности при сжатии после обжига при температуре 1300 °С, Н/мм <sup>2</sup> , не менее	70*
Кажущаяся плотность после обжига при температуре 1300 °С, г/см <sup>3</sup> , не менее	3,00*

\*-не определяется при входном контроле у потребителя

После смешения и обработки все образцы огнеупоров выдерживали в помещении при температуре  $20 \pm 2^\circ C$  не менее 3 ч.

Изготовление образцов производили методом формования в смесителях под вибрационным воздействием с заданной частотой. Смешивание компонентов производилось с водой при температуре 20-25 °С. Количество воды для затворения массы составляло 4,5 – 5,0 % сверх 100% сухой массы.

Приготовление массы из сухой смеси производили в смесителе периодического действия в следующем порядке: загрузка в смеситель сухой массы, сухое перемешивание (2-3 мин), подача в смеситель воды, перемешивание (3-4 мин).

Полученную бетонную массу постепенно укладывали в смазанные машинным маслом металлические формы при включенной виброплощадке до полного заполнения форм. Вибрация массы в формах производится до выравнивания поверхности и прекращения интенсивного выделения воздуха, но не более 10 минут с момента укладки первой порции массы в форму с частотой 300-400. Рекомендуется избегать длительной вибрации бетонной массы из-за

возможного ее расслоения, всплытия на поверхность мелких частиц, что приведет к снижению качественных показателей.

Отвердевание массы в формах производилось не менее 24 часов при комнатной температуре воздуха  $20 \pm 2$  °С. Затем образцы извлекали из формы и выдерживали в тех же условиях в течение 3 суток.

По истечении 3 суток образцы сушили при температуре  $110 \pm 10$  °С до постоянной массы не менее 24 часов в сушильном шкафу. Массу образца приняли постоянной, учитывая то, что после повторной сушки в течение 1 ч результат взвешивания отличается от предыдущего не более чем на 0,1 %.

Обжиг образцов осуществлялся при температуре 1300 °С, согласно следующим режимам термообработки: выдержка в интервале от 20 до 500 °С (в течение 4ч), переход на другой интервал температур от 500 до 1300 °С (3ч), и выдержка 1300 °С (в течение 2,5 ч).

После нагрева и выдержки, образцы охлаждают в печи до температуры менее 50 °С, и далее извлекали из печи и подвергали испытаниям.

Массовую долю  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO определяли по ГОСТ 2642.0-2014 [11], ГОСТ 2642.4-2016 [12], ГОСТ 2642.5-2016 [13], ГОСТ 2642.7-2017 [14].

Массовую долю влаги определяли по ГОСТ 28584-90 [16].

Фракционный состав определяли по ГОСТ 27707-2007 [15].

Предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ Р 53065.2-2008 [17].

Кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409-2014 [10].

Для выявления характера и степени взаимодействия разработанных составов, в лабораторных условиях были проведены дополнительные исследования по стойкости образцов. Испытания проводились тигельным методом. Формование образцов производилось при помощи дополнительного груза в формах 70x70x70 мм. Условия испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты испытаний образцов тигельным методом

Наименование показателя		Бетонные образцы
Форма и размер: - образцов-тиглей		Куб 70x70x70 мм
- углубления		Цилиндрическое Ø = 22 мм, h = 36 мм
Температура предварительной обработки, °С		1000
Материал для испытаний		Сталь 45 / высокоосновный шлак
Параметры обжига тиглей	Температура	1550 °С
	Выдержка при макс.	4 часа
Метод анализа		Videotest

## 2.5 Выводы по главе 2

Для получения высококачественных огнеупорных материалов необходимо соблюдать технические условия и соответствующие технологические параметры с периодическим контролем состава компонентов смесей по разработанным методикам и ГОСТ. Исходя из этого, можно сделать следующие выводы:

1. Описана поэтапно методика изучения свойств и характеристик частиц модификатора (техногенного микрокремнезема), и компонентов смеси для сырых и обожженных образцов огнеупорного бетона и кирпичей.

2. Экспериментальные исследования по разработке технологии переработки тонкодисперсных отходов кремниевого производства для получения огнеупорных материалов с высокими теплофизическими свойствами и их использования в металлургических агрегатах проводились частично на базе научных лабораторий Санкт-Петербургского горного университета и АО «Боровичский комбинат огнеупоров».

3. Рассмотрена аппаратурная схема исследования и показаны основные принципы работы оборудования и установок для изучения свойств, характеристик, и состава тонкодисперсных остатков диоксида кремния, в

частности для изучения значений кажущейся плотности, содержания влаги, химического состава, удельной поверхности частиц, гранулометрического состава.

4. Разработана методика пробоподготовки образцов для исследования качественных показателей шамотных изделий общего назначения и огнеупорных бетонов для металлургических печей.

5. Представлена и описана методика исследования качественных показателей изделий в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок, и изготовления огнеупорных изделий.

6. Применяемые методики планирования и обработки результатов экспериментов позволяют оптимизировать достаточный объем экспериментальных исследований и повысить достоверность полученных данных.

## ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОСТАТКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

### 3.1 Изучение химического состава, влажности, размеров, и распределения частиц в микрообъемах отходов кремниевого производства

Для того чтобы, определить, что техногенный микрокремнезем может быть использован в технологии производства огнеупорных шамотных изделий общего назначения, кремнеземистых огнеупоров или в виде добавок в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок печей и изготовления огнеупорных изделий необходимо изучить свойства, состав и структуру.

Для научного обоснования выбора заданного содержания микрокремнезема в составе огнеупорных смесей, и для оценки теплофизических и механических характеристик полученной продукции в соответствии с разработанной методикой исследования и экспериментов, необходимо проведение серии последовательных опытов.

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 и бетоны для футеровки металлургических печей.

Как правило, в действующем производстве используют несколько источников кварца. При смешении различных 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 учитывается, 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 составлении и учете

балансовых расходов учитывать, что 20-30%  $\text{SiO}_2$  составляют полиморфные структуры, образовавшиеся в ходе реакции восстановления монооксида кремния, разложения кремниевой кислоты. Также, необходимо иметь в виду наличие инертных невосстановленных структур  $\text{SiO}_2$  (ультрамелкие фракции пылеуноса).

Из литературы известно [55,68], что в техногенном микрокремнеземе при переходе от  $\alpha$  к  $\beta$  кремнезем атомы кремния сохраняют свои положения в слоях по оси  $Z$ , а по направлению осей  $X$  и  $Y$  смещаются к центрам элементарных трансляций на небольшие величины. Эти фазы имеют родственные пространственные группы, но симметрия в  $\beta$ -кварце выше. Необходимо отметить, что процессе этого полиморфного превращения происходит только снятие искажений и поворот тетраэдров, а связи Si-O не разрушаются, и именно они, по нашему мнению, создают в дальнейшем эффект упрочнения. В дальнейшем, эту гипотезу можно доказать рентгеноструктурным анализом полученных образцов на каждой стадии нагрева.

При образовании 300-450 кг отходов в виде угольной пыли и микросилики необходимо учитывать все фракции и полиморфные модификации могут существовать в пылегазовом потоке за счет изменения температуры и давления в системе газоходов в трактах системы ГОУ.

При образовании переходных полиморфных фаз при наличии влаги может образовываться кремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , но так как кислота не имеет постоянного состава, её обозначение иногда принимает вид  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует поликремниевым типам, таким как, 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 —  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Подготовку материалов осуществляли после следующей схеме:

Изучали химический состав, влажность, размер, и распределение в микрообъемах частиц самих отходов кремниевого производства.

Данный этап исследования необходим для прогноза эксплуатационных характеристик готового изделия, и определяет присутствие в образце примесей и включений, которые могут повлиять на свойства образца.

Для изучения химического состава образцов (таблица 6) был использован рентгеновский многоканальный спектрометр (СРМ-25).

Таблица 6 – 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
pH	7,70	7,79	7,81
Влажность, %	1,2	0,8	0,8

Сепарированный (очищенный) микрокремнезем имеет меньше примесей, в сравнении с первоначальным образцом и серийно применяемой МКУ – 95, и в нем отсутствуют примеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. На лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 определяли распределение частиц по размеру в заданном объеме. Результаты измерений представлены в таблицах 7,8.

Таблица 7 – 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 8 – 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

Было установлено, что отобранные образцы микрокремнезема представляют собой мелкие шарообразные частицы аморфного кремния. На

приборе Mastersizer-3000 был определен гранулометрический состав. По результатам исследования размер большинства частиц микрокремнезема не превышает 2 мкм, а средний размер частиц составляет около 1 мкм. Гранулометрический состав микрокремнезема приведен в таблице 9.

Таблица 9 – Гранулометрический состав микрокремнезема (после длительного хранения и процессов самокоагуляции)

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 %

Анализ гранулометрического состава показывает, что средний состав сепарированного микрокремнезема снизился, и по усредненному размеру стал меньше, чем для образцов техногенного микрокремнезема и чистого МКУ-95.

Обнаружено, что техногенный микрокремнезем имеет в своем составе следы S и C до 100 ppm. Также, проведенный анализ потерь при прокаливании при pH 5% суспензии с МКУ-95 показал, что содержание примесей имеет сравнимые значения.

Показатели влажности МКУ – 95 и микрокремнезема имеют схожие значения.

### **3.2 Определение площади поверхности и размера частиц технического микрокремнезема**

Для определения площади и соответствия частиц микрокремнезема для компонентов смеси по заданному размеру выполнялась задача выявления функциональных и количественных закономерностей, устанавливающих соотношение между переменными, которые описывают статистический объект исследования при использовании корреляционного и регрессионного анализа. Методика обработки данных описана в главе 2.

Показатели изменения удельной поверхности микросилики очень важные 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 14.

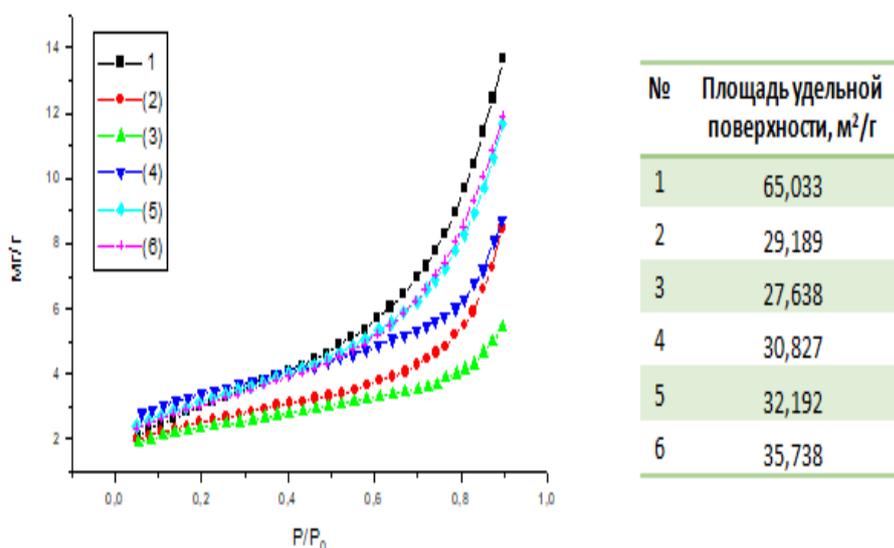


Рисунок 14 – Изотермы изменения площади поверхности, полученные на анализаторе Nova 1000e

Площадь удельной поверхности частиц зависит от их размера, и меняется в диапазоне от 35 до 65 м²/г, в зависимости от количества адсорбированного на их поверхности углерода.

### 3.3 Исследование структурных и морфологических особенностей тонкодисперсных остатков диоксида кремния.

На следующем этапе были проведены рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы изучаемых образцов материалов.

Рентгенофазовый анализ позволяет определить состав и содержание неметаллических включений в образцах (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), а также, распределение элементов в многофазных соединениях. Рентгенофазовый анализ наиболее подходит для изучения и экспресс оценки

состояния поликристаллического материала, и обладает возможностью быстрых массовых измерений, при определении полиморфных модификаций из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данных о структурных характеристиках отдельных фаз, и их количестве. Для выполнения этих задач 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 10).

Таблица 10 – 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>	Кристобалит	Тетрагональная	3,33
Si	Кремний	Кубическая	0,33
Аморфная фаза			71

Установлено, что морфологические особенности, химический состав микрокремнезема, его количество определяют избирательность действия примесей на коллоидно-химические и структурно-механические процессы, характер и кинетику гидратации глиноземистых и высокоглиноземистых огнеупорных смесей, тип и состав новообразований и являются факторами, изменяющими характер протекания физико-химических процессов в условиях температурного воздействия. Результаты исследования позволяют предположить, что аморфное высокоактивное состояние технического микрокремнезема может привести к раннему накоплению жидкой фазы (иногда, в виде кремниевой кислоты) во временном агрегатном состоянии 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>.

При анализе микроструктуры на рисунках 15а, 15б и 15в в пробе техногенного микрокремнезема в интервале температур 280-290 °С наблюдается незначительное аморфное “гало”, свойственное некристаллическому углероду, который может выступить в качестве связующего при нагреве в общей комбинации с частицами микрокремнезема.

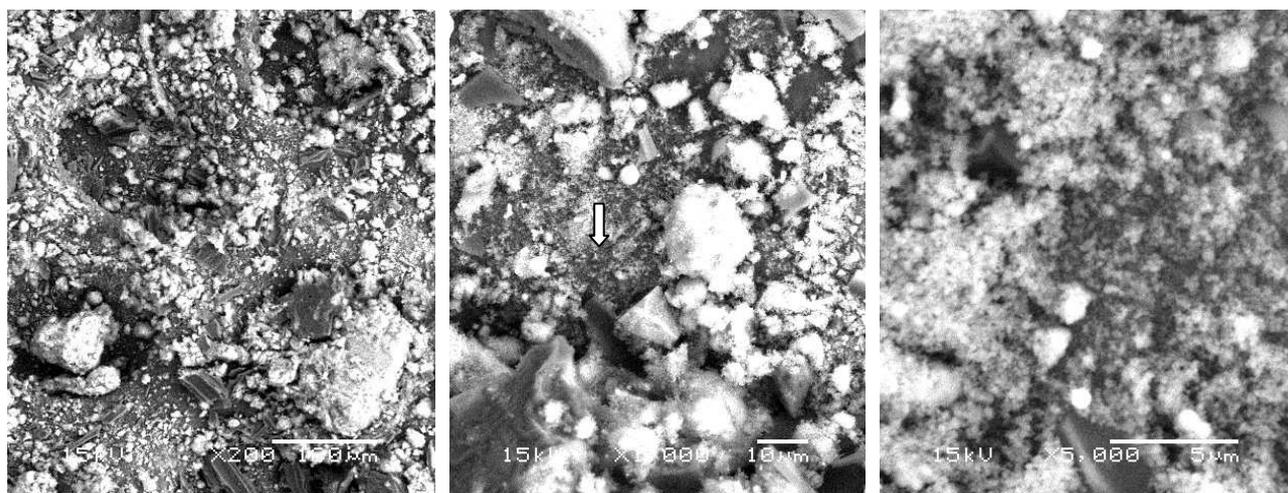


Рисунок 15а –  
Структура  
техногенного  
микрокремнезема  
(x200)

Рисунок 15б –  
Структура  
техногенного  
микрокремнезема  
(x1000)

Рисунок 15в –  
Структура  
техногенного  
микрокремнезема  
(x5000)

Энергодисперсионный (ЭДС) микроанализ микрокремнезема проведен на электронном микроскопе JEOL – 6380 LV с встроенным спектрометром INCA E-350 (таблица 11). Энергодисперсионный микроанализ позволил определить элементный состав образцов, для понимания возможных фазовых переходов и полиморфных переходов диоксида кремния при обработке и нагреве образцов (рисунок 16).

Таблица 11 – 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

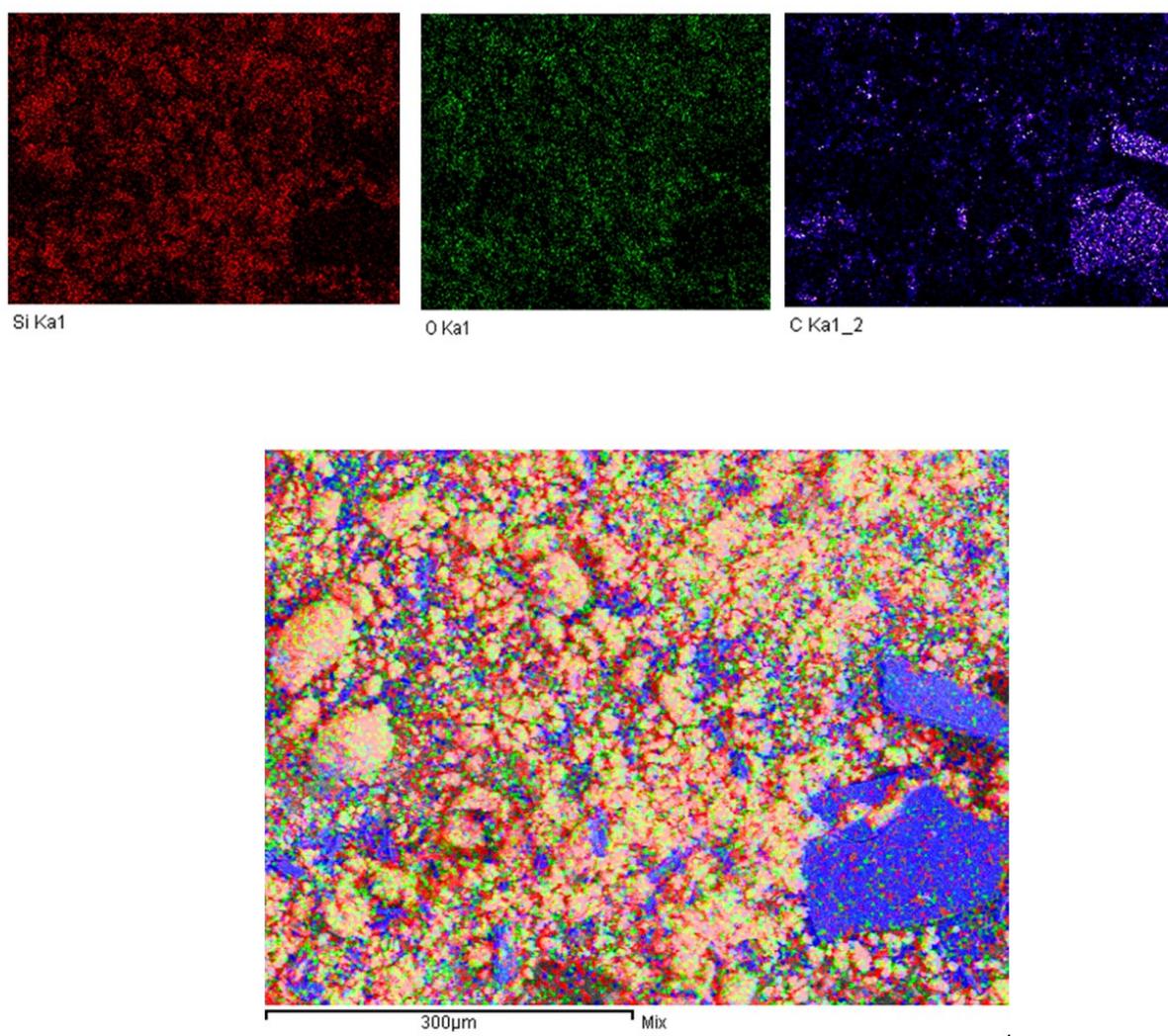


Рисунок 16 - Карта распределения элементов в INCA Mapping для техногенного микрокремнезема

Анализ микроструктур указывает на появление агломератов и участков срастания полиморфных структур за счет высокоразвитой поверхности микрокремнезема, особенно при образовании  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ . На рисунке 16 видно, что такие примеси как углерод распределяются более равномерно в поле, это может создавать условия для равномерного распределения агломератов (в виде карбидов), и в целом, определять адсорбцию частиц на поверхности других компонентов огнеупорных смесей. Неравномерное распределение калия и магния (в виде шпинелей) в микрообъемах может привести к образованию полостей и трещин при дальнейшей переработке смесей, как обнаружено на рисунке 15(а-в).

Таким образом, можно заключить, что микрокремнезем обладает свойствами высокореакционного пуццолана в полиморфной фазы  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ , и

вызывающего эффект упрочнения твердеющей системы, связывающего известь из смесей более интенсивнее, чем другие минеральные добавки.

### 3.4 Экспериментальное исследование кинетических зависимостей изменения теплового расширения техногенного микрокремнезема, и его теплофизических свойств при различных скоростях нагрева

На следующем этапе были изучены результаты изменений свойств и структуры, которые происходят в техногенном материале отобранном непосредственно с производства кремния во время всех этапов переработки при помощи термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (рисунок 17).

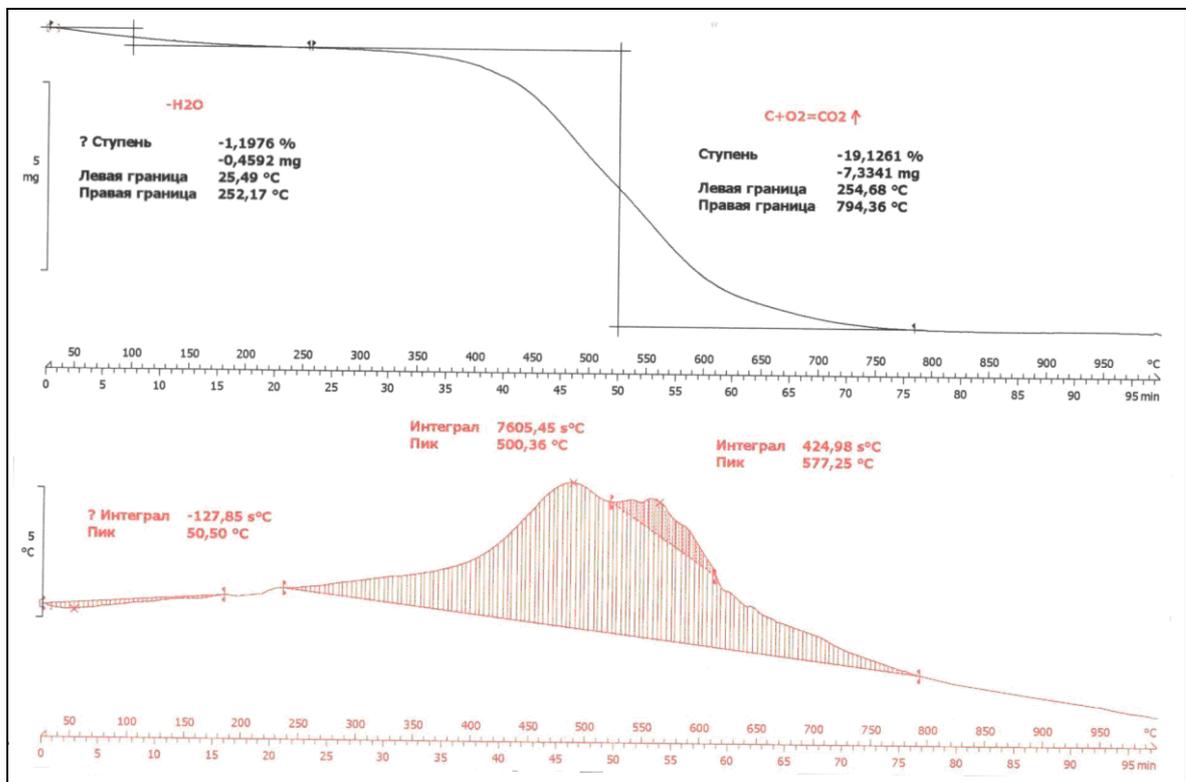


Рисунок 17 - Термогравиметрическая кривая нагрева техногенного микрокремнезема

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

Кроме всего, анализ показал, что частицы микрокремнезема имеют низкий коэффициент термического расширения КТР, что неизбежно сказывается на показателях теплопроводности и огнеупорности образцов.

Изученные свойства и поведение образцов микрокремнезема во время термообработки позволяют предположить, что данная добавка может позитивно изменять свойства огнеупорных материалов, улучшая их качественные характеристики, такие как, прочность, проницаемость, химическую стойкость, сульфатостойкость, износостойкость и др., что позволяет полученным огнеупорным материалам продолжительное время находиться под воздействием химически агрессивной высокотемпературной среды – расплава в плавильных печах.

### 3.5 Выводы по главе 3

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

2. 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.

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, тип и состав новообразований, которые являются факторами, изменяющими характер протекания физико-химических процессов в условиях температурного воздействия.

4. 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.

5. 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  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.

На основании представленных выводов сформулировано и доказано научное положение 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>.

## ГЛАВА 4 ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ОТХОДАМИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

### 4.1 Анализ экспериментальных исследований с отходами микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий общего назначения

Выявленные ранее (глава 3), уникальные свойства техногенного микрокремнезема (отхода производства кремния) дают возможность использовать его в качестве модифицирующей добавки в огнеупорных смесях и материалах. В этой связи, на следующем этапе исследования был рассмотрен вопрос применения микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий общего назначения, а также в разрезе производства огнеупорной бетонной смеси для монолитных бетонных футеровок, и других огнеупорных изделий для металлургических печей.

Для обоснования использования технического микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий общего назначения были подготовлены следующие материалы:

- шамот рядовой марки фр. 3-0 мм (таблица 12)

Таблица 12 – Гранулометрический состав шамота, %

+3	+2	+1	+0,5	- 0,5
1,7	9,9	26,5	21,8	40,1

- смесь глины и каолина в соотношении 1:1 (таблица 13)

Таблица 13 – Гранулометрический состав смеси глины и каолина, %

+3	+2	+1	+0,5	- 0,5
-	0,4	5,7	17,0	76,9

После измерений установлено, что состав №1 имеет кажущуюся плотность сырца 2,23-2,40 г/см<sup>3</sup>, состав №2 - 2,18-2,21 г/см<sup>3</sup>, состав №3- 2,11-2,14 г/см<sup>3</sup>).

С учетом изменения линейных размеров, были получены следующие характеристики огнеупорных смесей (таблица 14).

Таблица 14 – Характеристики полученных образцов смесей

	т. сух, г	т. гидр.	т. нас.ж	П <sub>откр.</sub> %	ρ <sub>каж</sub> , г/см <sup>3</sup>	W, %
3/2	242,11	147,9	269,7	22,65	1,99	11,40
3/3	242,29	148,14	269,52	22,43	2,00	11,24
3/4	240,62	147,1	268,35	22,87	1,98	11,52
2/1	244,43	149,78	267,49	19,59	2,08	9,43
2/2	246,77	151,19	269,66	19,32	2,08	9,28
2/3	244,67	149,89	267,61	19,49	2,08	9,38
1/2	257,97	159,79	280,83	18,89	2,13	8,86
1/3	254,3	157,46	276,83	18,87	2,13	8,86
1/7	259,55	160,78	282,42	18,80	2,13	8,81

На рисунке 18 представлены полученные образцы огнеупорных материалов с добавкой технического микрокремнезема.



Рисунок 18 - Образцы огнеупорных материалов с добавкой технического микрокремнезема.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов, полученных огнеупоров (рисунок 18), показал наличие β-двухкальциевого силиката  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) во всем объеме материала. Это подтверждает гипотезу «упрочняющего» эффекта при участии полиморфной структуры диоксида кремния β -  $\text{SiO}_2$ . Эффект усиливается в присутствии извести, которая передает (трансформирует) добавке выраженные свойства гидравлического вяжущего. При нагреве это переход происходит активнее, кальций и его соединения переходят при контакте с техническим микрокремнеземом в агломераты β-двухкальциевого силиката. Тепловой эффект гидратации составляет всего лишь 25978 Дж/г. В данном случае, при смешении β - 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.

Дополнительно были проведены испытания образцов на соответствие требованиям международного стандарта ISO-2000 для кирпича кислотоупорного марки КП класса А по показателям водопоглощения и кислотостойкости.

В результате экспериментов были определены качественные показатели образцов в соответствии с требованиями ISO-2000 для шамотных изделий общего назначения (таблица 15). Зависимость предела прочности от содержания техногенного микрокремнезема в составе изделия показана на рисунке 19.

Таблица 15 – 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 $\text{Al}_2\text{O}_3$
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 IIIA (I подгруппа)			-	≤24	-	≥20	≥1300	≥1690	≥30	
ISO-2000 – кислотоупорный кирпич марки КП кл. А			-	-	≤6	≥55	-	-	-	

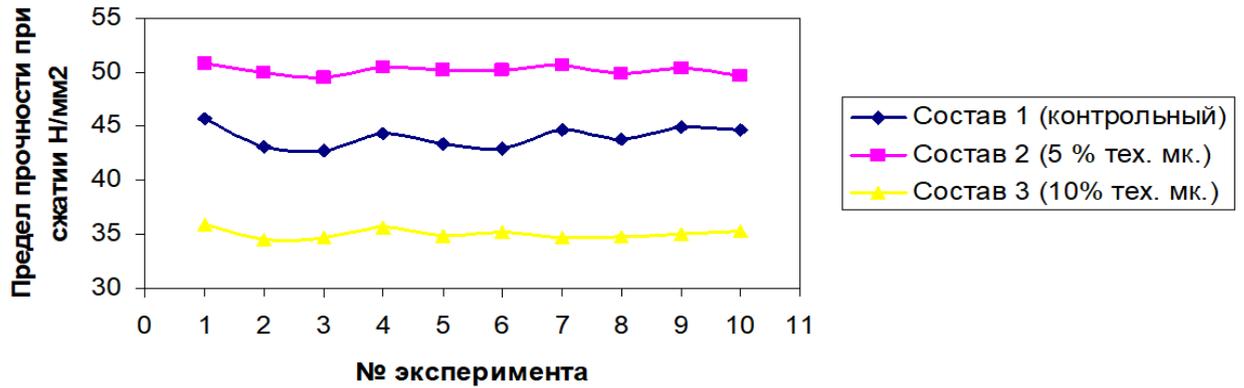


Рисунок 19 - Зависимость предела прочности от содержания техногенного микрокремнезема в составе изделия

Видно, что основные изменения прочности в образцах происходят при повышенном содержании углерода в микрокремнеземе, а уровень прочности снижается при повышении содержания  $\text{SiO}_2$  до 10%.

Результаты экспериментов, проведенные с исходными материалами и изучение их поведения в смесях, и в шамотных изделиях общего назначения указывают на то, что техногенный микрокремнезем может быть использован в шамотных изделиях. Однако, для дальнейших исследований целесообразности применения микрокремнезема в шамотных изделиях, необходимо изучить влияние количества углерода на качественные показатели продукции. Для этого, 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 16 и на рисунке 20.

Таблица 16 – 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>
Шамот	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

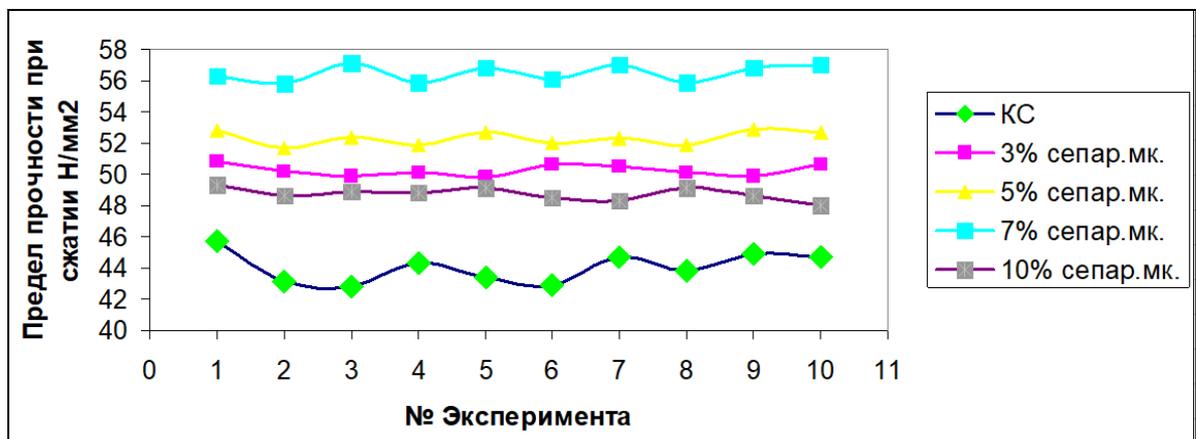


Рисунок 20 - Зависимость предела прочности от содержания сепарированного микрокремнезема в составе изделия

Результаты экспериментов проведенные с применением сепарированного микрокремнезема и поведение его в шамотных изделий общего назначения указывают на то, что очищенный от углерода микрокремнезем позволяет улучшить качественные показатели изделия.

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 (из монооксида кремния) между молекулами микрокремнезема, а также остатками углерода и частицами основной огнеупорной массы. При повышении содержания микрокремнезема более 7%, происходит наложение этих связей, приводящих к разупрочнению образца. Это подтверждается данными микроструктурного исследования.

Анализ показал, что при заданных условиях и температурах термообработки обеспечиваются необходимые показатели кажущейся плотности, пористости и огнеупорности полученных изделий соответствующие ISO-2000 марки ША (I подгруппа).

#### **4.2 Результаты экспериментальных исследований с отходами микрокремнезема в технологии производства кремнеземистых огнеупоров**

Кремнеземистые огнеупоры обычно выпускаются в виде формованных изделий, а также сыпучих порошков (литые изделия). Огнеупоры обладают повышенной термостойкостью к ударам, особенно в определенном температурном диапазоне [48,55,56]. Несмотря на небольшое сокращение их применения в последние десятилетия кремнеземистые (силикатные) огнеупоры по-прежнему востребованы в металлургической отрасли. Они используются в кровельных конструкциях стекловаренных печей, в коксовых печах, для изготовления воздухонагревателей доменных печей, и в некоторых конструктивных элементах печей для обжига керамики, а также в печах по производству цветных металлов [94].

Результаты измерения открытой пористости и насыпной плотности спеченных образцов показаны на рисунке 21.

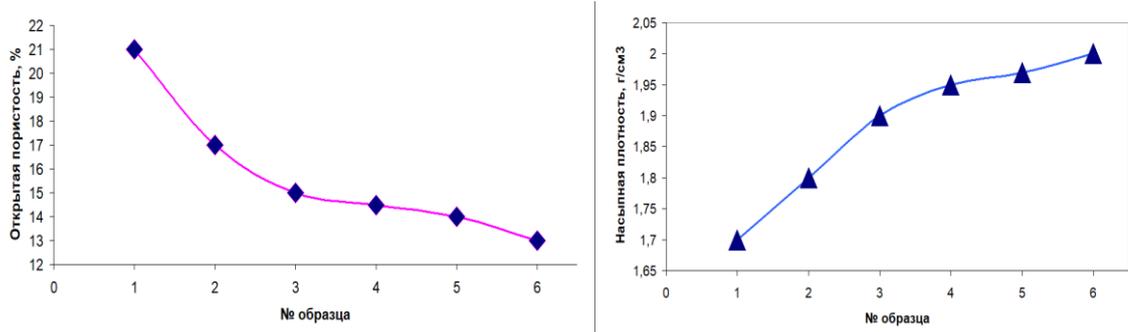


Рисунок 21 - Открытая пористость и насыпная плотность опытных образцов

При замене кварца микрокремнеземом в огнеупорной смеси наблюдается значительное снижение пористости, а значение насыпной плотности образцов увеличивается. Таким образом, замена в образце обычного соединения кремния в виде кварца на активный микрокремнезем приводит к уменьшению пространства между частицами и микропорами, в результате чего образцы лучше уплотняются при последующем спекании. Линейная усадка образцов показана на рисунке 22.

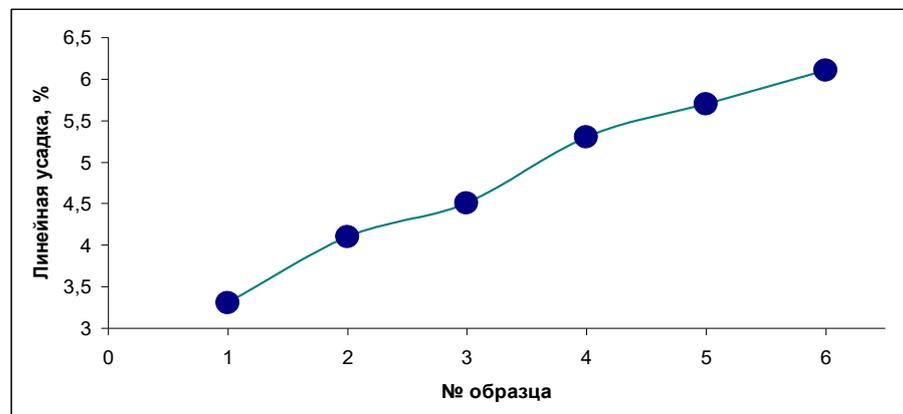


Рисунок 22 - Линейная усадка опытных образцов

Видно, что происходит снижение пористости, и это связано с уменьшением доли пустот за счет увеличения числа поверхностных контактов (координационного числа) и пространства между частицами в процессе спекания, а также за счет того, что полиморфные фазы диоксида кремния, присутствующие в микросилике, при спекании образцов переходят в кристаллическую форму.

Образцы показали достаточно высокий предел прочности при сжатии (рисунок 23).

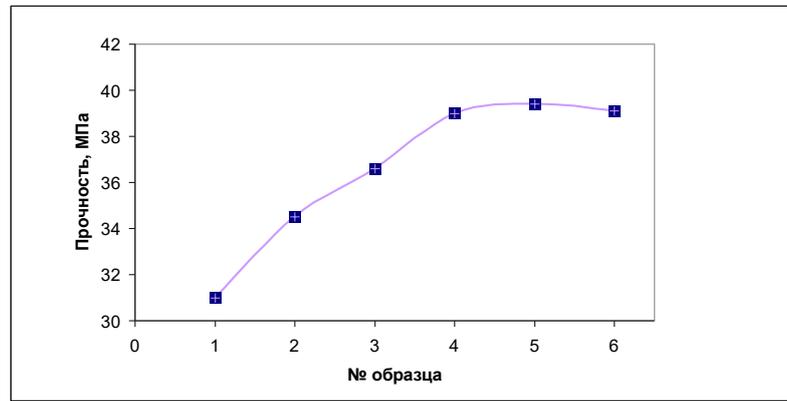


Рисунок 23 - Предел прочности при сжатии опытных образцов

Увеличение прочности можно наблюдать при замене кварца на микросилику при изменении содержания от 10 до 30 %; но дальнейшее увеличение прочности незначительно. Это объясняется тем, что после уплотнения материала за счет удаления пор микросилика и кварц переходят в одну и ту же кристаллическую фазу, что в дальнейшем практически не приводит к упрочнению образцов, что подтверждается рентгеноструктурным анализом образцов.

Как известно, значение теплопроводности особенно важна для огнеупоров, работающих при значительных интервалах температур, начиная с нагрева до плавки [106]. Теплопроводность образцов измеряли при температурах 250, 650 и 850 °С (рисунок 24). С другой стороны, теплопроводность огнеупоров также зависит в основном от их химического и минерального составов, и изменения температур в течение всего срока службы, а также связано присутствием в их составе стеклофазы, что подтверждает влияние полиморфных структур в виде  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  на «эффект упрочнения» для всей огнеупорной смеси.

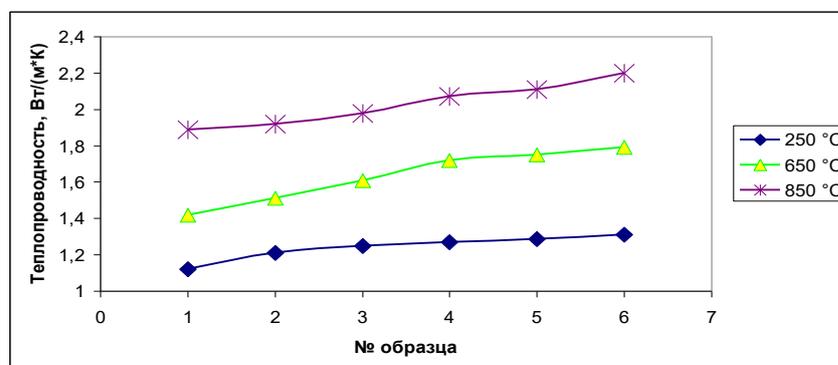


Рисунок 24 - Теплопроводность опытных образцов, измеренная при 250, 650 и 850 °С

Один из способов передачи тепла через твердое тело происходит за счет перехода энергии между колебаниями атомов ближнего порядка. При низких температурах (до 400 °С) энергия проходит преимущественно через материал посредством колебания кристаллической решетки, называющийся фононом, почти со скоростью звука. В общем случае с повышением температуры наблюдается уменьшение фононной проводимости в кристаллических материалах, а рассеивание увеличивается. При более высоких температурах фононная проводимость, называемая излучением, становится преобладающим механизмом передачи энергии, за счет которой и возможны фазовые переход и структурные изменения, в том числе в самой кристаллической решетке диоксида кремния.

Увеличение теплопроводности с ростом температуры наблюдалось во всех образцах. Замена кварца на микросилику в огнеупорном материале не оказывает никакого значимого влияния на значение теплопроводности. Тем не менее, удаление пор, и увеличение компактности частиц приводит к улучшению теплопроводности.

#### **4.3 Результаты экспериментальных исследований с отходами микрокремнезема в технологии производства огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок и изготовления огнеупорных изделий**

Для расширения использования (масштабирования) микрокремнезема в технологии производства огнеупорных бетонных смесей, предназначенных для монолитных бетонных футеровок и для изготовления огнеупорных изделий металлургических печей были подготовлены следующие 3 состава смесей для образцов:

Состав №1 является контрольным (таблица 18).

Состав №2 с добавлением 1% микрокремнезема (таблица 19).

Состав №3 с добавлением 2% микрокремнезема (таблица 20).

В качестве образцов выступали сформованные брикеты (70x70x70 ±2мм). Используя заданное соотношение добавок технического микрокремнезема

определяли качественные показатели образцов, в соответствии с техническими требованиями (по пределу прочности при сжатии, по химическому составу, и кажущейся плотности). Кроме этого для получения объективной оценки, образцы погружали, и выдерживали в расплаве.

Результаты качественных показателей представлены в таблицах 17-19.

Таблица 17 – Качественные показатели изделий (состав №1):

	a, мм	b, мм	Предел прочности при сжатии после обжига при температуре 1300 °С, Н/мм <sup>2</sup>
1	70	69,1	88,9
2	70,3	70	89
3	70,1	69,2	95,9
4	70,1	70,4	91,4
5	70,7	70,3	89,5
Массовая доля компонента			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	
94,7		0,16	
Кажущаяся плотность = 3,19 г/см <sup>3</sup>			

Таблица 18 – Качественные показатели изделий (состав №2):

	a, мм	b, мм	Предел прочности при сжатии после обжига при температуре 1300 °С, Н/мм <sup>2</sup>
1	70,1	71,1	89,2
2	70,1	70,5	90,0
3	70,3	70,1	92,1
4	70,1	70,5	88,3
5	70,1	70,2	92,4
Массовая доля компонента			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	
94,6		0,16	
Кажущаяся плотность = 3,18 г/см <sup>3</sup>			

Таблица 19 – Качественные показатели изделий (состав №3):

	a, мм	b, мм	Предел прочности при сжатии после обжига при температуре 1300 °С, Н/мм <sup>2</sup>
1	70,3	70,2	92,3
2	70,3	70,1	93,4
3	70,2	70,2	93,6
4	70,0	70,1	93,5
5	70,2	70,1	92,9
Массовая доля компонента			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	
94,4		0,16	
Кажущаяся плотность = 3,18 г/см <sup>3</sup>			

Следует отметить, что в процессе формовки и затвердевания бетонных образцов, изменений в реологических свойствах не наблюдалось. Данные результатов исследований представлены в таблицах 20 и 21.

На рисунке 25 представлены полученные образцы огнеупорной бетонной смеси с добавкой микрокремнезема.



Рисунок 25 - Образцы огнеупорной бетонной смеси

Таблица 20 – Результаты испытаний огнеупорных смесей (по составам)

Наименование показателя	Огнеупорная бетонная смесь		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Химический состав, %			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,6	93,0	92,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,25	0,25
MgO	2,77	3,17	3,17
CaO	0,89	1,33	1,33
SiO <sub>2</sub>	1,29	1,32	1,39
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	0,49	0,50	0,50
Предел прочности при сжатии после обжига при температуре 1300 °С, Н/мм <sup>2</sup> (не менее 45)	109,9;	112,3;	117,2;
	113,1;	113,7;	118,5;
	110,6;	111,6;	118,7;
	111,0	110,5	119,1
Кажущаяся плотность после обжига при температуре 1300 °С, г/см <sup>3</sup> (не менее 2,7)	3,21; 3,20;	3,18; 3,18;	3,19; 3,18;
	3,20; 3,21	3,19; 3,17	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

Таблица 21 – Результаты испытаний огнеупорной смеси

Наименование показателя	Температура испытания, °С	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Изменение линейных размеров, %	100	0,03	0,03	0,03
	200	0,11	0,11	0,11
	300	0,18	0,18	0,18
	400	0,27	0,26	0,26
	500	0,37	0,35	0,34
	600	0,46	0,44	0,43
	700	0,55	0,54	0,53
	800	0,64	0,62	0,61
	900	0,74	0,72	0,70
	1000	0,84	0,83	0,81
	1100	0,94	0,92	0,91
	1200	1,05	1,02	1,00
	1300	1,15	1,05	1,02
	1400	1,22	0,74	0,73
	1500	1,16	0,69	0,68
ТКЛР $\times 10^{-6}$ , град $^{-1}$	100	4,23	4,18	4,17
	200	6,27	6,27	6,25
	300	6,92	6,91	6,91
	400	7,30	7,29	7,27
	500	7,57	7,58	7,56
	600	7,81	7,81	7,80
	700	8,00	8,00	8,02
	800	8,19	8,18	8,18
	900	8,35	8,35	8,34
	1000	8,52	8,51	8,50
	1100	8,69	8,65	8,64
	1200	8,83	8,77	8,75
	1300	8,95	8,33	8,35
	1400	8,80	5,46	5,45
	1500	7,80	4,70	4,68

По результатам проведенных испытаний можно заключить:

1. Образцы с добавкой микрокремнезема содержат большее значение MgO и CaO, что приводит к образованию промежуточных фаз в виде шпинелей, и

связано с химическим составом исходной добавки. Высокое содержание СаО привело к росту геленита.

2. Показатели предела прочности при сжатии, кажущейся плотности, ТНР, устойчивости к расплаву железа имеют сравнимые между собой значения.

3. Использование микрокремнезема в смесях приводит к незначительному снижению устойчивости бетона к расплаву, и пассивности к воздействиям высокоосновного шлака, при этом наблюдается сокращение зоны интенсивного взаимодействия с разъеданием и разрушением образцов.

4. Более быстрое начало усадки образца во время нагрева начинается после температуры 1400 °С, в то время как на составе с микрокремнезема, данный процесс начинается только после 1300 °С.

Из вышеизложенного, можно заключить, что использование микрокремнезема в составе сухой огнеупорной бетонной смеси не приводит к снижению качественных характеристик продукции.

#### **4.4 Разработка программы управления установкой для производства огнеупорных материалов при модифицировании металлургического кремния для ПЛК Schneider Electric M580**

Программа предназначена для производства огнеупорных материалов при модифицировании огнеупорных смесей отходами металлургического кремния (техническим микрокремнеземом) [53].

Программа управления обеспечивает выполнение следующих функций: автоматической загрузки, поддержания температуры в печах, управление конвейерами при передаче материалов между узлами установки, процессом смешения и обжига.

Разработанная программа основана на последовательном контроле всех стадии производства огнеупорных изделий с учетом изменений дозирования технического микрокремнезема при различном времени операции (тайминге)

- 1 стадия – обработка и очистка техногенного микрокремнезема
- 2 стадия – классификация частиц по размеру в заданном интервале.
- 3 стадия – сушка шамотной смеси и микрокремнезема

4 стадия – смешение огнеупорной смеси и добавление воды для получения огнеупора-сырца.

5 стадия – формовка и сушка изделий, и обжиг.

6 стадия – термическая обработка огнеупорных изделий для упрочнения и повышения стойкости.

Все стадии связаны между собой. Операции контроля температурного режима, и измерения массы (материальный баланс) фиксируются в Базе данных, а управляющее воздействие по каждой стадии осуществляется по алгоритму.

Программа разработана в среде Unity Pro XL V13 и может быть использована в учебном процессе для студентов специальности 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств» в рамках дисциплины «Автоматизация».

Тип ЭВМ: ПЛК Schneider Electric M580

Язык программирования: ST МЭК 61131-3

Объем программы для ЭВМ: 1,37 Мб

#### **4.5 Расчет экономического эффекта**

Футеровка печи (подина, боковые элементы ванны печи, стенки, свод) является основным конструкционным элементом металлургической печи. Огнеупорные материалы различных свойств, состава и качества используются в различных рабочих зонах печного агрегата. Наибольшее тепловое и химическое воздействие, наряду с механическим износом испытывают места контактные с расплавом. Это под печи и боковая футеровка. Повышенные требования к стойкости и прочности этих зон связаны со сроком службы печи, что и влияет на экономические показатели. Для обоснования экономической целесообразности ввода модифицирующих добавок в огнеупорные смеси необходимо учитывать рост себестоимости при изготовлении огнеупоров с учетом затрат на всех стадиях производства, цену самой добавки и с учетом прогноза эксплуатационных характеристик нового изделия

Удельный расход футеровочной массы на тонну получаемого материала изменяется в широких пределах; от 2-3 кг/т на передовых предприятиях, и до 15-

20 кг/т на заводах, пользующихся местными песками и кварцитами собственного помола. Такие колебания в расходе футеровочных материалов свидетельствуют о том, что для повышения производительности и эксплуатационных характеристик печей необходимо пользоваться высококачественным сырьем.

В таблице 22 приведен расчет экономического эффекта от использования микрокремнезема в огнеупорах металлургических печей.

Таблица 22 - Экономический эффект от применения микрокремнезема в огнеупорных материалах

	Объем футеровки, м.куб.	Рабочий объем печи, м. куб.	Масса футеровки, кг	Средняя цена изделия руб/т	Затраты на футеровку, руб.	Затраты на замену футеровки, руб.
Кирпич шамотный ША	90	130	180000	30000	5 400 000	850 000
Огнеупорный материал с добавлением микрокремнезема	90	130	180000	31000	5 580 000	0

Цена шамота рядовой марки составляет 6000 руб/т.

Рыночная цена микрокремнезема составляет 15000 руб/т.

**Плата за размещение отходов от производства металлургического кремния.**

Расчет платы за размещение отходов, образующихся в процессе производственной деятельности предприятия, выполняется в соответствии с Постановлением Правительства РФ №255 по базовым нормативам цен, утвержденным Постановлением Правительства РФ № 913 от 13.09.2016.

Расчет суммы платы за размещение отходов производства, осуществляется по формуле (1.11):

$$П = М \times НП \times К_1 \quad (1.11)$$

где М – количество отходов за год, тонны;

НП - норматив платы за размещение во внешнем отвале отходов производства добывающей промышленности в 2022 году, рублей/тонна;

$K_1$  - коэффициент при размещении отходов на специализированных полигонах и промышленных площадках, оборудованных в соответствии с установленными требованиями и расположенных в пределах промышленной зоны источника негативного воздействия.

Расчет суммы платы за размещение отходов (пыль неорганическая, содержащая диоксид кремния в процентах: выше 70%) на внешнем отвале приведен в таблице 23.

Таблица 23 - Расчет суммы платы за размещение отходов на внешнем отвале

Год эксплуатации предприятия	Класс опасности отхода	Количество размещаемых отходов, млн.т./год	Базовый норматив платы на 2022 г, руб/т	Понижающий коэффициент	Размер платы, руб./год
2020	3	1-1,5	109,5	0,3	32 850 000 – 49 275 000
2021	3	1,05-1,55	109,5	0,3	34 495 500 – 50 917 500

Всего за рассматриваемый период (2021 г) плата за размещение отходов на объекте размещения отходов составила от 34 495,500 до 50 917,500 тыс. руб. и с каждым годом будет увеличиваться.

Показатели экономической эффективности применения микрокремнезема приведены в таблице 24.

Таблица 24 - Показатели экономической эффективности применения микрокремнезема

Показатели экономической эффективности:	Численный показатель, руб.
Снижение затрат на футеровку (с учетом ее замены и тех.обсл.)	670 000
Снижение затрат на размещение отходов на внешнем отвале (в год)	34 495 500 – 50 917 500

Таким образом, применение микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий общего назначения позволяют снизить затраты на футеровку, связанные с ее заменой и техническим обслуживанием оборудования на 670 000 руб. Утилизация представленного техногенного отхода снизит затраты в размере 34 495 500 – 50 917 500 руб/год на размещение отходов на внешнем отвале, шламовых полях, в «биг-бег» таре.

Помимо снижения негативного влияния на окружающую среду путем сокращения объема размещаемых отходов III класса опасности и затрат на футеровку, следует отметить, что потенциальная емкость российского рынка продукции с добавочной стоимостью (содержащих в своем составе микрокремнезем) оценивается в более чем 60 млрд. руб./60 тыс. тонн в год (количество микрокремнезема на всех российских предприятиях).

Реализация проектов по технологическим направлениям связанными с утилизацией и переработкой микрокремнезема в товары широкого назначения имеет большие положительные последствия для экономического, экологического и социального развития предприятий-инициаторов различных технаправлений, которые позволят создать более нескольких тысяч высокопроизводительных рабочих мест на предприятиях - изготовителях конечного продукта.

#### **4.6 Выводы по главе 4**

1. 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.

2. При заданных условиях и температурах термообработки обеспечиваются необходимые показатели кажущейся плотности (2,18-2,20 г/см<sup>3</sup>), пористости (18,3%) и огнеупорности (1710 °С) полученных изделий, соответствующие ISO-2000 марки ША (I подгруппа).

3. Результаты экспериментов с применением сепарированного микрокремнезема и изучение его поведения в шамотных изделиях общего

назначения указывают на то, что очищенный от углерода микрокремнезем улучшает качественные показатели изделия такие как: прочность, пористость, огнеупорность.

4. 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.

5. 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).

6. Рациональный состав с высокими качественными характеристиками с размером частиц в интервале 10-25 мкм достигается при добавке микрокремнезема от 1 до 10 мас. %.

7. 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.

8. Разработана программа управления установкой для производства огнеупорных материалов при модифицировании металлургического кремния для ПЛК Schneider Electric M580.

9. Применение микрокремнезема в технологии производства шамотных изделий общего назначения позволяют снизить затраты на футеровку, связанные с ее заменой и техническим обслуживанием оборудования на 670 000 руб. Утилизация представленного техногенного отхода снизит затраты в размере 34 495 500 – 50 917 500 руб/год на размещение отходов на внешнем отвале, шламовых полях, в «биг-бег» таре.

Принимая во внимание результаты проведенных экспериментов с полученными огнеупорными материалами было сформулировано и доказано научное положение 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.

## 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 особенностей 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  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>.

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 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.

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ рынка микрокремнезема (химических добавок к бетонам) в России: сайт. – URL: <https://drgroup.ru/1416-Analiz-rynka-mikrokremnezema-v-Rossii.html>, (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
2. Бабков, В.В. Аморфный микрокремнезем в процессах структурообразования и упрочнения цементного камня / В.В. Бабков, А.И. Габитов, Р.Р. Сахибгареев / Башкирский химический журнал. 2007. - Т. 17. - №3. - С. 206-210.
3. Власов, А. А. Использование глинозема песчаного типа для производства алюминия / Власов А. А., Сизяков В. М., Бажин В. Ю. // Вестник ИРГТУ. — 2017. — Т. 21 (№ 6). — С. 111-118.
4. Гамалий, Е.А. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбосилатного пластификатора / Е.А. Гамалий, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия Строительство и архитектура. – 2009. – Вып.8. – №16. – С. 29-35.
5. Гасик, М. И. Электротермия кремния. / Гасик, М. И., Гасик, М. М. // Днепрпетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. – 487 с.
6. 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.
7. Глазьев, М.В. Комбинированные огнеупорные материалы с добавкой техногенных отходов для металлургических агрегатов / В.Ю. Бажин, М.В. Глазьев // Новые огнеупоры. 2020. №11. С. 21-27.

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

9. Глобальный рынок металлического кремния: сайт. – URL: <https://мниап.рф/analytics/Globalnyj-rynok-metalliceskogo-kremnia/>, (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

10. ГОСТ 2409-2014 огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости – Введен 2015–09–01. – М. : МНТКС. – 2015. – 12 с.

11. ГОСТ 2642.0-2014 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа – Введен 2016–01–01. – М. : МНТКС. – 2016. – 8 с.

12. ГОСТ 2642.4-2016 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида алюминия– Введен 2017–01–01. – М.: МНТКС. – 2017. – 24 с.

13. ГОСТ 2642.5-2016 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида железа (III) – Введен 2017–01–01. – М. : МНТКС. – 2017. – 22с.

14. ГОСТ 2642.7-2017 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кальция – Введен 2018–06–01. – М. : МНТКС. – 2018. – 20 с.

15. ГОСТ 27707-2007 Огнеупоры неформованные. Методы определения зернового состава – Введен 2008–06–01. – М. : МНТКС. – 2008. – 8 с.

16. ГОСТ 28584-90 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения влаги – Введен 1991–07–01. – М. : МНТКС. – 1991. – 4 с.

17. ГОСТ Р 53065.2-2008. Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45%. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре. – Введен 2009–07–01. – М. : МНТКС. – 2009. – 8 с.

18. Евсеев, Н.В. Гранулирование пылевых отходов кремниевого производства для возврата в технологический процесс / Евсеев Н.В., Тютрин А.А., Пастухов М.П. // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2019. Т. 23. № 4. С. 805–815.
19. Иванов, И.М. Влияние комплекса "микркремнезем-суперпластификатор" на формирование структуры и свойств цементного камня / И.М. Иванов, Л.Я. Крамар, А.А. Кирсанова, В. Тъери // Вестник ЮУрГУ. Серия Строительство и архитектура. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 32-40.
20. Измайлов, Г. Пакет Mathcad: Лабораторный практикум. СПб.: СПбГТУ, 2001.
21. Исаева, Л.А. Глинозем и его применение в алюминиевых электролизерах: монография / Л.А. Исаева, Ю.Г. Михалев, П.В. Поляков. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2020. - 232 с.
22. Кашеев, И.Д. Служба огнеупоров: учеб.-метод. пособие / Кашеев И.Д., Земляной, К. Г. // Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2018. — 172 с.
23. Кузнецов, В.М. Мировой рынок кремния: тенденции и перспективы. Производство металлического кремния Свердловской области. 2017, - 7 с.
24. Кузьменков, М.И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / Кузьменков М.И., Куницкая Т.С. // Мн.: БГГУ, 2003, 212 с.
25. Логинова, И.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии / Логинова И.В., Шопперт А.А., Рогожников Д.А., Кырчиков, А.В. // Учебное пособие. — Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2016. — 253 с.
26. Лохова, Н.А. Обжиговые материалы на основе микркремнезема / Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. // Братск: БрГТУ, 2002. – 163 с., ил.

27. Маркус, А.А. Моделирование тепловых процессов в трубчатых вращающихся печах спекания. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург 2014.

28. Мартынов, С.А. Повышение эффективности автоматизированного контроля и управления производства металлургического кремния в руднотермических печах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург 2020.

29. Металлический кремний меняет мир: сайт. – URL: <https://www.products.pcc.eu/ru/>, (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

30. Мункхтувшин, Д. Опыт применения добавок микро- и наносилики из отходов кремниевого производства в бетонных технологиях / Д. Мункхтувшин, В.Б. Балабанов, К.Н. Пуценко // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2017. – № 3. – С. 107-115.

31. Немчинова, Н.В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинировании кремния. – М.: Академия естествознания, 2008. – 237 с.

32. Немчинова, Н.В. Утилизация пыли от производства кремния / Немчинова Н.В., Минеев Г.Г., Тютрин А.А., Яковлева А.А. // Steel in Translation. 2017, 47 (12). стр. 763–767.

33. Немчинова, Н.В. Экспериментальные работы по плавке окомкованной шихты в производстве кремния / Немчинова Н.В., Леонова М.С., Тютрин А.А. // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 1. С. 209–217.

34. Огнеупорные материалы: сайт. – URL: <https://metallplace.ru/about/stati-o-chnoy-metalurgii/ogneupornye-materialy/>, (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

35. Онасенко, Ю. А. Высокотемпературные процессы фазообразования в системе "цемент "Gorkal-70" — микрокремнезем" / Ю. А. Онасенко,

В. В. Песчанская // Технологічний аудит та резерви виробництва. - 2013. - № 1(2). стр. 25-28.

36. Патент № 2060242 Российская Федерация, С04В40. Способ приготовления водной суспензии: № RU2060242С1: заявлено 20.12.1995; опубликовано 20.05.1996 / Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Рудомино М.В., Гуревич М.З., Крутикова Н.И., Копейко Е.Г.; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский, проектно-технологический институт бетона и железобетона. – 3 с: ил.

37. Патент № 2086517 Российская Федерация, С04В35/16. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий: № RU 2086517: заявлено 06.05.1995; опубликовано 10.08.1997 / Тацки Л.Н., Лохова Н.А., Гершанович Г.Л., Сеничак Е.Б.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Братский государственный технический университет" - 6 с: ил.

38. Патент № 2191168 Российская Федерация, С04В35/16. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий: № RU 2191168: заявлено 22.05.2012; опубликовано 24.03.2013 / Лохова Н.А., Максимова С.М., Мамаева Т.В., Карнаухова А.С., Ильин Е.А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Братский государственный технический университет" - 5 с: ил.

39. Патент № 2257361 Российская Федерация, С04В35/56. Карбидкремниевый бетон: № RU 2257361: заявлено 30.07.2004; опубликовано 27.07.2005 / Каменских В.А., Кашеев И.Д., Гуляев А.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Центр энергосберегающих технологий" - 4 с: ил.

40. Патент № 2297993 Российская Федерация. Поробетон: № RU 2297993: заявлено 29.08.2005; опубликовано 27.04.2007 / Удачкин И. Б., Удачкин В. И., Смирнов В.М., Колесников В. Е.; заявитель и патентообладатель Удачкин И. Б., Удачкин В. И., Смирнов В.М., Колесников В. Е. - 5 с: ил.

41. Патент № 2338723 Российская Федерация, С04В38. Сырьевая смесь для приготовления ячеистого бетона: № RU 2338723: заявлено 27.10.2007; опубликовано 20.11.2008 / Лупачев Владимир Николаевич; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пионер" - 4 с: ил.

42. Патент № 2388874 Российская Федерация. Система, содержащая негорючие усиленные легкие панели из цементирующих материалов и металлическую раму, предназначенная для противопожарной стены и других огнестойких сборочных узлов № RU 2388874: заявлено 10.03.2009; опубликовано 10.05.2010 / Тимоти Д., Джеймс М. Джеймс Е.; заявитель и патентообладатель Юнайтед Стэйтс Джипсум Компании.

43. Патент № 2422393 Российская Федерация, С04В24/24. Комплексная добавка в бетонную смесь в виде стабилизированной суспензии микрокремнезема: № RU 2422393: заявлено 14.01.2010; опубликовано 27.06.2011 / Голоцан А. А., Долгополов А. Н.; заявитель и патентообладатель Долгополов А. Н.. – 4 с: ил.

44. Патент № 2593861 Российская Федерация, С01В33/18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния: № RU 2593861: заявлено 30.04.2015; опубликовано 10.08.2016 / Молодых А. С., Косарева М. А., Габдуллин А. Н., Катышев С. Ф., Вайтнер В. В., Байкова Л. А., Никоненко Е. А.; заявитель и патентообладатель Габдуллин А. Н.– 5 с: ил.

45. Патент № 2625114 Российская Федерация, С01В33/193. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема золь-гель методом: № RU 2625114: заявлено 22.04.2016; опубликовано 11.07.2017 / Селяев П. В., Куприяшкина Л. И., Седова А. А., Осипов А. К., Селяев В. П.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва"– 4 с: ил.

46. Патент № 2707837 Российская Федерация, МПК С09К8/467 С04В28/02 С04В22/06 С04В22/08 С04В18/14 С04В24/38 С04В111/20,

Тампонажный раствор: № RU2707837C1: 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».

47. Патент № 2726695 Российская Федерация, МПК C09K 8/467, E21B 33/138. Тампонажная смесь: № RU 2726695C1: заявлено 07.02.2020: опубликовано 15.07.2020 / В.Н. Бричкин, В.Ю. Бажин, С.А.Савченков, **М.В.Глазьев**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ высшего образования Санкт-Петербургский горный университет.

48. Перепелицын, В. А. Вторичные минеральные ресурсы для производства огнеупоров. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы / В. А. Перепелицын, Ф. Л. Капустин, А. А. Пономаренко [и др.] // Новые огнеупоры. 2017. № 5.С. 7-16.

49. Печи цветной металлургии: сайт. – URL: <https://metallplace.ru/about/stati-o-chnoy-metalurgii/pechi-tsvetnoy-metalurgii/>, (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

50. Процессы производства металлического кремния: сайт. – URL: <https://www.pcc.is/the-plant-technology/> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

51. Развитие рынка микрокремнезема в России: сайт. – URL: <https://drgroup.ru/press-relizy/1978-razvitiye-rynka-mikrokremnezema-v-rossii.html>, (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

52. Реброва, И.А. Планирование эксперимента: Учебное пособие / И.А. Реброва // Омск: СибАДИ. – 2010. – 105 с.

53. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа управления установкой для производства огнеупорных материалов при модифицировании металлургического кремния для ПЛК Schneider Electric M580 №2022616991 от 18.04.2022. Бажин В.Ю., Глазьев **М.В.**, Мартынов С.А. Правообладатель: федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

54. Семенов, Е.Ю. Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов : мат-лы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвященная 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов (Иркутск, 19–20 апреля 2017 г.). – Иркутск: Изд-во ИРННТУ, 2017. – 220 с.

55. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. М. : Metallurgia, 1985. 480 с.

56. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров ; 4-е изд. / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. М. : Metallurgia, 1988. 528 с.

57. Суворов, С. А. Формирование текстуры массы и структуры материала периклазового карбонированного огнеупора : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6--7 апреля 2017 г., Москва) / С. А. Суворов, В. В. Козлов, С. Н. Бочаров, Н. В. Арбузова // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 59.

58. Теория дифракции света Фраунгофера и теория светорассеяния Ми: сайт.-URL: <https://www.mybeckman.ru/resources/technologies/laserdiffraction/miefraunhofertheories>, (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

59. Тютрин, А.А. Рециклинг пыли производства кремния и ферросилиция. Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы: труды науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы для молодых ученых / Тютрин А.А., Немчинова Н.В. // Екатеринбург : ООО Издательство и типография «Альфа Принт», Иркутск: Изд-во ИРННТУ, 2018. С. 382–386.

60. Шляхтин, О.А. Особенности получения керамических материалов из тонких оксидных порошков, синтезированных криохимическим методом. Сборник докладов международной конференции «Керамика и композиты: перспективные решения и нанотехнологии». Белгород, 2010, с. 293-297.

61. Яковец, Ю.В. Глобальный прогноз «Будущее цивилизаций» на период до 2050 года и стратегия цивилизационного партнерства. Под ред. Ю.В. Яковца, Б.Н. Кузыка, Н.С. Бектурганова. М: МИСК, 2009, - 600 с.
62. Abdelgader, H.S. Mechanical properties of two-stage concrete modified by silica fume H.S. Abdelgader, R.S. Fediuk, M. Kurpinska et al. // Magazine of Civil Engineering. – 2019. – 89(5). – P.26–38.
63. Alonso-Domínguez, D. New mortars fabricated by electrostatic dry deposition of nano and microsilica additions: Enhanced properties / Alonso-Domínguez D., Álvarez-Serrano I., Reyes E., Moragues A. // Construction and Building Materials, 135, 2017, pp. 186–193.
64. ASTM C133, Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, ASTM International, 2015.
65. ASTM C20, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Modulus of Burned Refractory Brick and Shapes, ASTM International, 2010.
66. ASTM C356-10, Standard Test Method for Linear Shrinkage of Preformed High-Temperature Thermal Insulation Subjected to Soaking Heat, ASTM International, 2010.
67. Bareiro, W. G. The influence of alumina content on the chemical and mechanical behavior of refractory concretes fired at different temperatures / Bareiro W. G., de Andrade Silva F., Sotelino E. D., Gomes O. da F. M. // Construction and Building Materials, 2019, 187, pp. 1214–1223.
68. Bareiro, W. G. Thermo-mechanical behavior of stainless steel fiber reinforced refractory concrete: Experimental and numerical analysis / Bareiro W. G., de Andrade Silva F., Sotelino E. D. // Construction and Building Materials, 2020, 240, 117881.
69. Bayoumi, I. M. I. Rheology of refractory concrete: An article review / Bayoumi I. M. I., Ewais E. M. M., El-Amir A. A. M. // Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2021.

70. Bazhin, V.Y. Combined Refractory Materials with Addition of Technogenic Waste for Metallurgical Assemblies / Bazhin V.Y., **Glaz'ev M.V.** // Refractories and Industrial Ceramics, 2021, 61(6), pp. 644–648.
71. Bernhard, J. Report on experiments carried out with substances from Fiskaa, Report from Betonglaboratoriet, NTH,. 1951.
72. Bernhard, J. SiO<sub>2</sub> - dust as a cement additive. The Concrete Today 1952, 17(2):1952.
73. Braulio, M. A. L. Microsilica or MgO grain size: Which one mostly affects the in situ spinel refractory castable expansion? / Braulio M. A. L., Brant P. O. C., Bittencourt L. R. M., Pandolfelli V. C. // Ceramics International, 2009, 35(8), pp. 3327–3334.
74. Brulin, J. Thermomechanical modelling of a blast furnace hearth / Brulin J., Gasser A., Rekik A., Blond E., Roulet F. // Construction and Building Materials, Volume 326, 2022, pp. 126833.
75. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / Brunauer S.; Emmett P. H.; Teller E. // Journal of the American Chemical Society, 1938, 60 (2): 309–319.
76. Burnett, I. The development of silica fume concrete in Melbourne, Australia. In: Proceedings of international conference on concrete for the nineties, Leura, Australia; 1990.
77. Cao, J. Sinterability, microstructure and compressive strength of porous glass-ceramics from metallurgical silicon slag and waste glass / Cao J., Lu J., Jiang L., Wang Z. // Ceramics International, 2016, 42(8), pp. 10079–10084.
78. Cheol, MinYoon. Effect of surface properties of MgO on its dissolution and spinel growth in CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag / Cheol MinYoon, Dong Joon Min // Ceramics International (online), 2022.
79. Crudu, I. A tribosystemic approach to refractory lining destruction in blast furnaces. / Crudu I., Ionescu M.-P., Munteanu V., Sandu I.-F., Nedelcu P. // Wear, 1998, 216(2), pp. 251–261.

80. De Rojas, M. I. S. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate / De Rojas M. I. S., Rivera J., Frías M. // *Cement and Concrete Research*, 29(6), 1999, pp. 945–949.
81. Detwiler, R. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete / Detwiler R., Mehta P. // *ACI Mater J* 1989; 86(6): 609–14.
82. Elkin, K. S. Production of metallic silicon in Russia — state and prospects // "Non-ferrous metals and minerals 2014": materials of the sixth international. Congress, 2014. — Krasnoyarsk.
83. Fidjestøl, P. Silica fume-efficiency versus form of delivery. In: *Proceedings of the third international conference on the use of fly ash slag, silica fume and natural pozzolans in concrete*, Trondheim; 1989, supplementary papers volume.
84. Fidjestøl, P. The History of Silica Fume in Concrete from Novelty to Key Ingredient in High Performance Concrete / Fidjestøl P., Dåstøl M. // *Elkem Materials*, Norway, 2012.
85. Fiskaa, O. Concrete in Alum Slate / Fiskaa O., Hansen H., Moum J. // *Norwegian Geotechnical Institute*, Oslo, Publ. no. 86; 1971.
86. Fu, L. Design, fabrication and properties of lightweight wear lining refractories: A review / Fu L., Gu H., Huang A., Or S. W., Zou Y., Zou Y., Zhang M. // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 42, Issue 3, 2022, pp. 744-763.
87. Garg, R. Experimental study on strength and microstructure of mortar in presence of micro and nano-silica / Garg R. Garg R., Bansal M., Aggarwal Y. // *Materials Today: Proceedings*, 2020.
88. **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.
89. **Glazev, M. V.** Environmental technologies in the production of metallurgical silicon / **Glazev M. V.**, Bazhin V. Yu. // *In Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues*; CRC Press, 2019; pp. 114–119.

90. **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
91. Glazev, M.V. Refractory materials of metallurgical furnaces with the addition of silicon production waste / Glazev M.V., Bazhin V.Y. // *Non-ferrous Metals*, 1, 2022, pp. 45-58.
92. Guo, J. An overview of the comprehensive utilization of silicon-based solid waste related to PV industry / Guo J., Liu X., Yu J., Xu C., Wu Y., Pan D., Senthil R. A. // *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 169, 105450.
93. Heikal, M. Behavior of composite cement pastes containing microsilica and fly ash at elevated temperature / Heikal M., El-Didamony H., Sokkary T.M., Ahmed I.A / *Constr. Build. Mater.* 2013, 38, 1180–1190.
94. Heimann, R. B. Classic and advanced ceramics from fundamentals to applications / R. B. Heimann. Wiley-VGH, Weinheim, 2010. P. 76—81.
95. Hendi, A. Simultaneous effects of microsilica and nanosilica on self-consolidating concrete in a sulfuric acid medium / Hendi A., Rahmani H., Mostofinejad D., Tavakolinia A., Khosravi M. // *Construction and Building Materials*, 152, 2017, pp. 192–205.
96. Ioannou, S. Rheological, hydration and mechanical characteristics of microsilica fibre reinforced cement combinations with incremental fly ash contents / Ioannou S., Chowdhury M. S., Badr A. // *Construction and Building Materials*, 191, 2018, pp. 423–430.
97. Johnson, J. L. Metal injection molding of heavy alloys, refractory metals, and hardmetals / Johnson J. L., Heaney D. F., Myers N. S. // *Handbook of Metal Injection Molding*, 2019, pp. 535–573.
98. Katkov, O. M. Smelting of Technical Silicon. Irkutsk: ZAO Kremniy, 1999. 244 p.
99. Khater, G.A. Use of Arc Furnace Slag and Ceramic Sludge for the Production of Lightweight and Highly Porous Ceramic Materials / Khater G.A.,

Nabawy B.S., El-Kheshen A.A., Abdel Latif M.A.-B., Farag M.M. // *Materials* 2022, 15, pp. 1112.

100. Kuz'min, M. P. Obtaining of Al–Si foundry alloys using amorphous microsilica – Crystalline silicon production waste / Kuz'min M. P., Chu P. K., Qasim A. M., Larionov L. M., Kuz'mina M. Y., Kuz'min P. B. // *Journal of Alloys and Compounds*, 806, 2019, pp. 806–813.

101. Kuz'min, M. P. Possibilities and prospects for producing silumins with different silicon contents using amorphous microsilica / Kuz'min M. P., Kuz'mina M. Y., Kuz'min P. B. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(5), 2020, pp. 1406–1418.

102. Lewis, R. Microsilica as an Addition / Lewis R., Fidjestøl R. // *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)*, 2019, pp. 509-535.

103. Lopez Ferbera, N. Development of an electric arc furnace steel slag-based ceramic material for high temperature thermal energy storage applications / Lopez Ferbera N., Al Naimia K. M., Hoffman J., Al-Ali K., Calve N. // *Journal of Energy Storage* Volume 51, 2022.

104. Maciej, S. Fractal characterization of thermal cracking patterns and fracture zone in low-alkali cement matrix modified with microsilica. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 103732.

105. Madania, H. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement / H. Madania, A. Bagheria, T. Parhizkarb // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – Vol. 42. – Issue 12. – P. 1563-1570.

106. Mann, D.A. The effects of utilizing silica fume in portland cement pervious concrete / D.A Mann // *Masters Abstracts International*. – 2014. – 98p.

107. Mermerdaş, K. Combined effects of microsilica, steel fibre and artificial lightweight aggregate on the shrinkage and mechanical performance of high strength cementitious composite / Mermerdaş K., İpek S., Algın Z., Ekmen Ş., Güneş İ. // *Construction and Building Materials*, 262, 2020, pp. 120048.

108. Nesmelov, D.D. Structure and Mechanical Properties of Hot-Pressed Composite Ceramics  $W_2B_5-ZrB_2-SiC-B_4C$  / Nesmelov D.D., Ordan'yan S.S., Udalov Y.P. // *Refractories and Industrial Ceramics*, 2021, 62(2), pp. 202–207.
109. Ordan'yan, S.S. Revisiting the structure of  $SiC-B_4C-MedB_2$  systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them / Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Y.P. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2017, 58(5), стр. 545–551.
110. Pang, X. Nanosilicas as accelerators in oilwell cementing at low temperatures / X. Pang, P. J. Boul, J.W. Cuello // *Society of Petroleum Engineers*. – 2014. – Vol. 29. – P. 98-105.
111. Phiri, T. C. The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part II / Phiri T. C., Singh P., Nikoloski A. N. // *Minerals Engineering*, 2021, 172.
112. Puzenko, K. N. Balabanov V. B., Munchausen D. Experience with the use of additives, micro - and nanosilica from waste silicon production in concrete technology proceedings of the universities. Investment. Construction. Realty. 2017. Vol. 7. No. 3 (22).
113. Research and Markets - Market Research Reports: сайт. – URL: <https://www.researchandmarkets.com/> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
114. Richardson, I. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cem. Concr. Res.* 2004, 34, 1733–1777.
115. Rietveld, H. M.. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography* — 1969. — Vol. 2. — P. 65—71.
116. Ringdalen, E. Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions / Ringdalen E., Tangstad M. // *The Minerals, Metals & Materials Society*. (2012) 195–203.

117. Sako, E. Y. Microsilica role in the CA6 formation in cement-bonded spinel refractory castables / Sako E. Y., Braulio M. A. L., Milanez D. H., Brant P. O., Pandolfelli V. C. // *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (15-16), 2009, pp. 5552–5557.
118. Sako, E. Y. Microstructural evolution of magnesia-based castables containing microsilica / Sako E. Y., Braulio M. A. L., Pandolfelli V. C. // *Ceramics International*, 38(7), 2012, pp. 6027–6033.
119. Sandvik, M. Condensed silica fume in high strength concrete for offshore structures—a case record / Sandvik M, Haug A., Hunsbedt O. // In: *Proceedings of the third international conference on the use of fly ash slag, silica fume and natural pozzolans in concrete*, Trondheim; 1989. American Concrete Institute; SP 114-54.
120. Santos, D. Materials selection of furnace linings with multi-component refractory ceramics based on an evolutionary screening procedure / Santos D., Pelissari P., Oliveira B., Leiva D., Mello R., Pandolfelli V. // *Ceramics International*, 2019.
121. Siddiquea, R. Recycling copper slag in steel fibre concrete for sustainable construction / Siddiquea R., Singhb M. Jain M. // *Journal of Cleaner Production*, Volume 271, 2020.
122. Siddiqui, M. S. A systematic optimization technique for the coefficient of thermal expansion of Portland cement concrete / Siddiqui M. S., Fowler D. W. // *Construction and Building Materials*, 2015, 88, pp. 204–211.
123. Sobolev, K. The effect of natural SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the performance of portland cement based materials / K. Sobolev, I. Flores-Vivian, R.G.K. Pradoto et al. // *Bulletin of Belgorod state technological university named after V. G. Shukhov*. – 2018. – Vol. 3. – No.11. – P. 6-16.
124. Sree Manu, K. M. Structure and properties of modified compocast microsilica reinforced aluminum matrix composite / Sree Manu K. M., Sreeraj K., Rajan T. P. D., Shereema R. M., Pai B. C., Arun B. // *Materials & Design*, 88, 2015, pp. 294–301.

125. Srivastava, V. Effect of silica fume in concrete / V. Srivastava, A. Harison, P. K. Mehta et al. // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2014. – Vol. 3. – Issue 4. – P. 254-259.
126. Stojanovic, B. Application of Ceramic Matrix Composite in Automotive Industry / Stojanovic B., Glisovic J. // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2021.
127. Szelag, M. The influence of microsilica on the cluster cracks' geometry of cement paste. In Proceedings of the 18th International Conference on Civil Engineering and Building Materials, Rome, Italy, 8–9 December 2016.
128. Udalov, Yu.P. Erratum to: Physicochemical transformations in multicomponent melts containing uranium, zirconium, and iron oxides and calcium silicates and aluminates / Udalov Y.P., Pozniak I.V., Sazavsky P., Bakardieva S., Tirpekl V. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, 90, 6, pp. 838-845.
129. Vartanyan, M. A. Study of heat insulation material thermal conductivity by a hot-wire method / M. A. Vartanyan, R. I. Gerasimov, O. V. Pyren'kin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. 2016. Vol. 57, № 3. P. 332-333.
130. W. Xu. Pozzolanic reactivity of silica fume and ground rice husk ash as reactive silica in a cementitious system: a comparative study / W. Xu, T.Y. Lo, W. Wang et al. // Materials. – 2016. – Vol.9. – No.146. – P.1-14.
131. Wallevik, O. Effect of silica on concrete's reliability and workability / Wallevik, O., Gjorv, O. // Trondheim: Department of building materials; 1988, Report no. BML 88202.
132. Wu, Q. Preparation and performance of lightweight porous ceramics using metallurgical steel slag / Wu Q., Huang Z. // Ceramics International, 2021, 47(18), pp. 25169–25176.
133. Xiong, H. Foaming mechanism of polishing porcelain stoneware tile residues via adding C, Al and Si powder / Xiong H., Shui A., Shan Q., Zeng S., Xi X., Du B. // Journal of the European Ceramic Society Volume 42, Issue 4, 2022, pp. 1712-1721.

134. Zimina, D.A. Development of cement stone with enhanced strength properties / D.A. Zimina, M.V. Dvoynikov // Journal of mining and geological sciences. – 2019. – Vol. 62. – №1. – P. 128-132.

135. Zong, Y. Preparation of anorthite-based porous ceramics using high-alumina fly ash microbeads and steel slag / Zong Y., Wan Q., Cang D. // Ceramics International. Volume 45, Issue 17, Part B, 2019, pp. 22445-22451.

## СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

### *РИСУНКИ*

Рисунок 1 - Упрощенная схема производства металлического кремния [50]

Рисунок 2 - Применение металлического кремния для различных материалов (по данным Mordor Intelligence) [9]

Рисунок 3 - Рынок микрокремнезема в России в 2015-2019 гг., тн. [51]

Рисунок 4 - Объем производства микрокремнезема в России в 2015-2019 гг., тн.[51]

Рисунок 5 - Доли производителей в объеме импорта микрокремнезема в Россию в 2019 г., % от натурального объема [51]

Рисунок 6 - Рентгеновский многоканальный спектрометр (СРМ-25)

Рисунок 7 - MicroSizer 201

Рисунок 8 - Mastersizer-3000

Рисунок 9 – Протокол распределения частиц микрокремнезема по крупности после предварительной сушки в течение 2 часов

Рисунок 10 – Зависимость количества адсорбированного углерода от ВЕТ-поверхности микрокремнезема

Рисунок 11 – Изотермы адсорбции, полученные на анализаторе Nova 1000e

Рисунок 12 – Определение площади поверхности частиц техногенного микрокремнезема: а - анализатор площади удельной поверхности NOVA 1000e ; б - изотерма адсорбции углерода для образца микрокремнезема с площадью удельной поверхности 38,01 м<sup>2</sup>/г после сушки

Рисунок 13 - Рентгеновский дифрактометр Дрон-8

Рисунок 14 – Изотермы изменения площади поверхности, полученные на анализаторе Nova 1000e

Рисунок 15 - Структура техногенного микрокремнезема: а –х200; б – х1000; с – х5000.

Рисунок 16 - Карта распределения элементов в INCA Mapping для техногенного микрокремнезема

Рисунок 17 - Термогравиметрическая кривая нагрева техногенного микрокремнезема

Рисунок 18 - Образцы огнеупорных материалов с добавкой технического микрокремнезема.

Рисунок 19 - Зависимость предела прочности от содержания техногенного микрокремнезема в составе изделия

Рисунок 20 - Зависимость предела прочности от содержания сепарированного микрокремнезема в составе изделия

Рисунок 21 - Открытая пористость и насыпная плотность опытных образцов

Рисунок 22 - Линейная усадка опытных образцов

Рисунок 23 - Предел прочности при сжатии опытных образцов

Рисунок 24 - Теплопроводность опытных образцов, измеренная при 250, 650 и 850 °С

Рисунок 25 - Образцы огнеупорной бетонной смеси

### ***ТАБЛИЦЫ***

Таблица 1 – Кодированные значения матрицы по программе Statistica.10.

Таблица 2 – Вещественный состав смесей, мас. %

Таблица 3 – Состав исследуемых образцов модифицированной смеси

Таблица 4 – Физико-химические показатели огнеупорной бетонной смеси

Таблица 5 – Результаты испытаний образцов тигельным методом

Таблица 6 – Результаты химического анализа микрокремнезема

Таблица 7 – Соответствие размеров частиц ( $D$ , мкм) заданным значениям массовой доли

Таблица 8 – Массовые доли частиц ( $P$ , %) соответствующих заданным значениям размеров частиц

Таблица 9 – Гранулометрический состав микрокремнезема (после длительного хранения и процессов самокоагуляции)

Таблица 10 – Содержание кристаллических фаз в образцах микрокремнезема

Таблица 11 – Результаты ЭДС микрокремнезема

Таблица 12 – Гранулометрический состав шамота

Таблица 13 – Гранулометрический состав смеси глины и каолина

Таблица 14 – Характеристики полученных образцов смесей

Таблица 15 – Характеристики полученных образцов смесей

Таблица 16 – Качественные показатели изделий с добавлением сепарированного микрокремнезема

Таблица 17 – Качественные показатели изделий (состав №1)

Таблица 18 – Качественные показатели изделий (состав №2)

Таблица 19 – Качественные показатели изделий (состав №3)

Таблица 20 – Результаты испытаний огнеупорной смеси

Таблица 21 – Результаты испытаний огнеупорной смеси

Таблица 22 – Экономический эффект от применения микрокремнезема в огнеупорных материалах

Таблица 23 – Расчет суммы платы за размещение отходов на внешнем отвале

Таблица 24 – Показатели экономической эффективности применения микрокремнезема



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Акт о намерении внедрения результатов диссертационной работы в производственный процесс



Акционерное общество  
«БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ»



Награжден 4 мая 1985г.



Награжден 25 октября 1940г.

174411, г. Боровичи,  
Новгородской обл.,  
ул. Международная, 1  
тел. (81664) 9-20-65, 9-25-00  
факс (81664) 9-27-68, 9-27-96  
ИНН 5320002951  
E-mail: [info@aobko.ru](mailto:info@aobko.ru)  
[www.aobko.ru](http://www.aobko.ru)

199106 г. Санкт-Петербург  
21-я линия Васильевского острова, дом 2  
Санкт-Петербургский горный университет

№ Исх-ВП-28-05940 от 20.04.2022

#### АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации  
Глазьева Максима Валерьевича  
по научной по специальности 05.16.02 – Metallurgy черных, цветных и редких металлов

Центр совершенствования технологий и производств АО «Боровичский комбинат огнеупоров» в лице начальника центра Иксанова Ф.Р. настоящим актом подтверждает, что результаты диссертационной работы «Высокотемпературные фазовые взаимодействия при утилизации тонкодисперсных отходов производства металлургического кремния» Глазьева Максима Валерьевича на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallurgy черных, цветных и редких металлов, выполненные в Санкт-Петербургском горном университете, за период с 2018 г. по 2022 г. намерены быть приняты к внедрению на производстве АО «Боровичский комбинат огнеупоров» в период с сентября 2022 г. по декабрь 2023 г.

Форма внедрения результатов диссертационной работы:

- 1) методика изучения свойств и состава тонкодисперсных отходов диоксида кремния производства металлургического кремния
- 2) рекомендации по применению разработанной технологии использования тонкодисперсных отходов диоксида кремния в производстве шамотных изделий общего назначения
- 3) рекомендации по применению разработанной технологии использования тонкодисперсных отходов диоксида кремния в производстве огнеупорной бетонной смеси для выполнения монолитных бетонных футеровок и изготовления огнеупорных изделий

Результаты диссертационной работы позволяют предположить, что представленные тонкодисперсные отходы производства металлургического кремния могут позитивно изменить свойства огнеупорных материалов, улучшив их качественные характеристики, такие как, прочность, проницаемость, химическую стойкость, сульфатостойкость, износостойкость и др., что позволит им длительное время находиться под воздействием химически агрессивной высокотемпературной среды - расплава.

Применение тонкодисперсных отходов в технологии производства шамотных изделий общего назначения позволит снизить затраты на футеровку, связанные с ее заменой и техническим обслуживанием оборудования. Утилизация представленного техногенного отхода избавит компании от затрат на размещение отходов на внешнем отвале, шламовых полях.

Начальник ЦСТиП  
АО «Боровичский комбинат огнеупоров»



A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned above a horizontal line.

Ф.Р. Иксанов