

УДК 553.6: 666.7

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ КАРЕЛИИ В ОГНЕУПОРНОМ И КЕРАМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВАХ

© Д-р геол.-минерал. наук В.В. Щипцов, Т.П. Бубнова, Л.С. Скамницкая

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии
Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия

Щипцов В.В.



Бубнова Т.П.



Скамницкая Л.С.

Акцент сделан на промышленную ценность высококремнеземистого сырья Карелии, где основным полезным компонентом является кремнезем (кварц). Рассмотрены основные особенности трех главных объектов докембрия — это кварциты и кварцито-песчаники месторождения Метчангъярви, кварцевожильный комплекс месторождения Фенькина-Лампи и кварцевый участок Меломайс. Приведены результаты исследований в области комплексного использования высококремнеземистого сырья вышеупомянутых объектов и показана возможность их использования в огнеупорном и керамическом производствах.

Ключевые слова: высококремнеземистое сырье, кварцит, кварц, комплексное использование, огнеупоры, керамика, докембрий, Республика Карелия.

Accent is made on the commercial value of highly siliceous Karelian raw materials where the main component is silica (quartz). It was considered the main features of the three main objects of the Precambrian — are quartzite and quartzite-sandstone Metchangyarvi deposits, Fenkina-Lumpy quartz-veined complex and quartz-bearing of Melomays domine. It's given the results of research in the field of comprehensive utilization of highly siliceous raw materials of the above objects and it was shown the possibility of their use in the refractory and ceramic industries.

Keywords: highly siliceous raw material, quartzite, quartz, complex use, refractories, ceramics, Precambrian, Republic of Karelia.

Введение

С XVI века начался революционный этап изучения кварца, с которым связано применение его в качестве сырья для стекольной промышленности и флюса в металлургическом производстве в европейских странах. Первый стекольный завод в России был построен в 1636 г. близ г. Воскресенска под Москвой [1]. В бывшем СССР начало промышленного производства кварцевого стекла относится к 1930 г., когда впервые стали выпускаться ртутные кварцевые лампы на Московском электроламповом заводе, а лабораторная кварцевая посуда и приборы на Ленинградском фарфоровом заводе им. Ломоносова.

Породы, где основным полезным компонентом является кремнезем (кварц), носят название «высококремнеземистое сырье» [1]. Этот термин является собирательным, однако традиционно он используется для таких пород, как кварциты, кварцито-песчаники, пески, маршаллиты, которые применяются, главным образом, для производства диносовых изделий, в качестве металлургического флюса, а также для варки непрозрачного кварцевого стекла, в стеколь-

ной промышленности, в производстве тонкой керамики и фарфоро-фаянсовых изделий. Отдельные разновидности кварцитов являются сырьевой базой для получения ферросплавов, карбида кремния и кристаллического кремния.

Характер промышленного использования кремнезема (кварца) обуславливается его физико-химическими особенностями: высокой огнеупорностью и стойкостью к воздействию большинства кислот и щелочей, способностью образовывать стойкие, диэлектрические, прозрачные стекла, а также различные эвтектики и химические соединения, обладающие ценными техническими свойствами. Области применения высококремнеземистого сырья определяются вещественным составом, структурой, физико-механическими свойствами и обогатимостью сырья [2].

Высококремнеземистое сырье на территории Республики Карелия достаточно широко распространено и наиболее интересными в практическом отношении являются кварциты, кварцито-песчаники и кварцевые жилы, приуроченные к различным формационным комплексам неорхея и палеопротерозоя. В 60—70-е гг. прошлого

века изучались и оценивались в Карелии кварцевые образования участка Фенькина-Лампи и кварциты месторождения Метчангярви-1 и 2 для использования в металлургическом производстве. Спустя определенный промежуток времени нами получены новые результаты исследований высококремнеземистых пород двух вышеуказанных объектов, а также по весьма перспективной кварценозной зоне Меломайс (рис. 1). Комплексная оценка использования высококремнеземистого сырья данных объектов основывается на основных технических требованиях к кварцевому сырью для огнеупорной и керамической промышленности, а также для других областей промышленного использования данного вида сырья.

Кварциты и кварцито-песчаники месторождения Метчангярви

В западной части Республики Карелия в 70-е гг. прошлого столетия были разведаны кварциты ятулийского надгоризонта, в которых открыты месторождения Метчангярви-1 и 2, Нестерова Гора, Боконвара, Шалговара. Впоследствии в результате исследований сделан вывод о пригодности кварцитов как сырья для изготовления огнеупорного порошка и декоративного щебня [3], футеровки индукционных тигельных печей [4] и т.п.

Особенность формирования кварцитов Метчангярви заключается в том, что на начальной стадии произошло образование песков за счет размыва докембрийских кор выветривания в условиях теплого и недостаточно влажного климата при наличии в атмосфере свободного кислорода и большого количества CO_2 , что объясняет повышенные содержания закисного железа и калия в кварцитах. Отложение осадков происходило в бассейновой фациальной обстановке с циркулирующими донными течениями и в условиях хорошего перемыва и сортировки осадочного материала, что привело к образованию текстурно- и химически-зрелых практически мономинеральных песчаников и кварцито-песчаников, метаморфизованных в дальнейшем в кварциты [5].

Кварциты, традиционно применяемые для производства диносовых изделий, лимитируются по содержанию в обогащенном продукте SiO_2 (не менее 97 и 98 %), Al_2O_3 (не более 1,6 и 1,1 %) и Fe_2O_3 (не более 0,7 и 0,6 %) в зависимости от марок. Для производства карбида кремния содер-

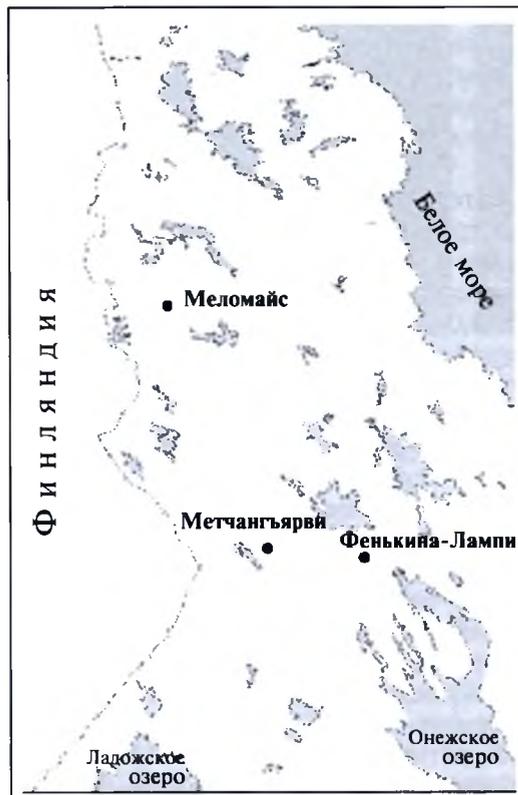


Рис. 1. Расположение главных объектов высококремнеземистого сырья на территории Республики Карелия

жание в кварцевом продукте SiO_2 должно быть не менее 98,5 %, а содержание вредных примесей не должно превышать определенных значений. Наиболее широкое применение высококремнеземистое сырье находит в стекольной промышленности, где используются кварцевые пески, песчаники, кварциты и жильный кварц. Требования к кварцевым продуктам варьируют в зависимости от марок, предусмотренных ГОСТами или ТУ. Кварцевый песок для производства изделий из тонкой керамики имеет ограничения по содержанию (для 1 и 2 сорта) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (не более 0,2 и 0,3 %), CaO (не более 1 и 2 %), каолина (не более 1 и 2 %) и влаги (не более 5 %), а в кварцевом песке для сварочных материалов лимитируются содержания серы и фосфора. Содержание двуокси кремния (SiO_2) в кварцевом песке для тонкой керамики в зависимости от марок варьирует от 93 до 95 %, а в кварцевом песке для сварочных материалов составляет 97 %.

Кварциты Метчангярви обладают белым и сероватым цветом, иногда со слабым розовым, сиреневым или зеленым оттенком, участками наблюдаются отдельные прослои мелко-среднезернистых кварцито-песчаников. По химическому составу кварциты по изученным пробам имеют свои особенности. Среднее содержание SiO_2 в кварцитах Метчангярви 98,5 %. Как правило, отвечающие требованиям содержания Al_2O_3 (в пределах 0,65 %), TiO_2 (0,01 %), Fe_2O_3

(0,16 %), Na_2O (0,1 %), K_2O (0,22 %) и др. Титан связан с развитием игольчатых включений рутила внутри зерен кварца. Основным второстепенным минералом является серицит, который чаще всего образует чешуйки в кварц-серицитовом цементе (размеры 0,01—0,4 мм). Кроме того, внутри крупных регенерированных зерен или в бластах кварца присутствуют мелкодисперсные серицитовые чешуйки (размеры 0,01—0,05 мм), развитые вблизи границ зерен (в местах регенерации) и по микротрещинкам. Минералы-примеси (циркон, амфибол, гематит, эпидот, лимонит, апатит, гранат, турмалин, магнетит, пирит, мартит, сфен, ильменит, лейкоксен, пироксен) по содержанию достигают в сумме 24,4 г/т.

Физические свойства метчангъярвинских кварцитов следующие: плотность — 2,67 г/см³; объемная масса — 2,65 г/см³; пористость эффективная — 0,27 %; пористость общая — 0,91 %; прочность при одноосном сжатии в сухом состоянии — 355 МПа, в водонасыщенном — 284 МПа; после 25-кратного замораживания — 270 МПа; потери при истирании на круге ЛКИ — 0,14 г/см²; не разрушаются при нагревании вплоть до температуры плавления — 1750 °С; термостойкость (нагревание до 600 °С — охлаждение в воде) — 23 цикла; коэффициент термического расширения — $1,13 \cdot 10^{-5}$ 1/град.; коэффициент теплопроводности — 5,35 Вт/(м · К).

По вещественному составу и физико-механическим свойствам и по результатам испытаний кварциты Метчангъярви являются комплексным сырьем и могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства:

- производство технического кремния марок Кр-1, Кр-2;
- в качестве флюсов при выплавке меди, никеля, фосфора;
- в качестве футеровочных масс для индукционных печей и сталеразливочных ковшей;
- производство диносовых изделий для мартеновских печей и воздухонагревателей доменных печей;
- для производства ферросплавов;
- для производства черного карбида кремния;
- для производства фарфоро-фаянсовых изделий любого назначения;
- производство технического, лабораторного, медицинского и оконного стекла;
- изготовление керамических литейных форм;
- в качестве футеровки помольных агрегатов и мелющих тел;

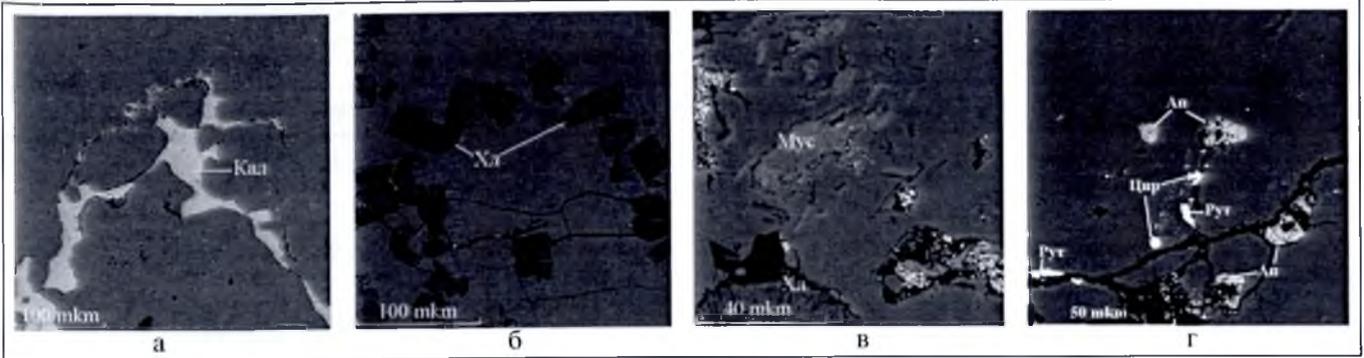
- в качестве кислотостойких материалов в химической промышленности;
- производство жаростойких бетонов;
- в качестве высокопрочных строительных материалов, белого декоративного щебня, и долговечных облицовочных материалов.

Технологическая схема подготовки природного кварцита месторождения Метчангъярви по его использованию в различных направлениях промышленного производства классифицирует разделение продуктов на различные фракции: фракция 5 — 70 мм — щебень, 3 — 0,6 мм — огнеупоры, 0,5 — 2 мм — минеральные фильтры, 0,1 — 0,5 мм — стекло, керамика, менее 0,1 мм — пылевидный кварц.

Кварцевожильный комплекс месторождения Фенькина-Лампи

В 60-х гг. в центральной Карелии на участке Фенькина-Лампи Остреченской партией Карельской комплексной экспедиции СЗГУ проведены поисково-разведочные работы с целью выявления высококремнеземистых пород, пригодных для получения, в основном, карбида кремния. Были опробованы две кварцевые жилы мощностью 70 и 20 м по канавам и скважинам, в результате сделан вывод о пригодности данного кварцевого сырья для производства карбида кремния, а также для производства кристаллического кремния марки КР-3 и динаса [6]. Установлены три разновидности кварца: молочно-белый, серовато-белый крупнокристаллический и зернистый ноздреватый кварц с включениями карбоната и хлорита. Само месторождение Фенькина-Лампи представлено двумя крупными кварцевыми жилами. Образованию кварцевых тел данного участка способствовало, по-видимому, появление трещин растяжения, по которым поступали растворы SiO_2 . Химические анализы исходной породы показали довольно высокое содержание SiO_2 в пределах 97,44—99,30 %, среднее содержание 98,5—98,7 %. Твердые минеральные примеси представлены различными минералами, основными и наиболее часто встречаемыми являются слюды (мусковит, серицит и биотит), полевой шпат (микроклин и плагиоклаз), карбонаты, рутил, апатит, титанит и циркон (рис. 2).

Химический состав микро- и макро-включений хлорита и кальцита практически не отличается. Характерной особенностью включений хлорита является отсутствие примеси TiO_2 , низкое содержание оксидов



железа и повышенное оксида магния, мусковит микровключений характеризуется высоким содержанием оксидов железа.

С учетом потенциала кварца, для более эффективного удаления микроминеральных включений (1–2 мкм), ГЖВ (<10 мкм), находящихся внутри зерен, нами разработаны общие принципы технологии, позволяющей удалять их из кварца. Их создание стало возможным благодаря детальному изучению форм нахождения, областей локализации и характера поведения рассеянных примесей в кварце при различных способах энергетического воздействия на кварц (работы проводились совместно с ФГУП «ВИМС» и ИГЕМ РАН). Исследования выполнены на сильнозагрязненном кварце пробы с содержанием примесей 4366 ppm.

При сочетании магнитной сепарации с обработкой электромагнитными полями сверхвысокой частоты классификацией по узким классам крупности и доводка отдельно в кислотах позволили снизить количество примесей в концентратах крупности от 0,63–0,5 мм до 0,2–0,1 мм до 43–45 ppm (рис. 3).

Использование направленных воздействий на кварц позволяет расширить диапазон крупности обогащаемого материала, снизить даже из очень загрязненного исходного сырья потери со шламами и получить кварцевый концентрат удовлетворительного качества [7].

Кварценосный участок Меломайс

Данная кварценосная зона расположена в пределах Костомукшского железорудного района. Вмещающими породами являются плагиогнейсо-граниты Карельского кратона, составляющими Костомукшский гранит-зеленокаменный пояс. На контакте с кварцевой жилкой прослеживается значительное окварцевание гранито-гнейсов и милонитизация пород. Мощность жилы достигает 100 м, а протяженность более

1 км. Это жила — гигант на всем Фенноскандинавском щите.

Кварц составляет от 96 до 99 % породы, в краевых частях порода более минерализована. Вторичные минералы представлены биотитом, мусковитом, полевым шпатом, эпидотом, хлоритом, апатитом. Внутри кварцевых зерен встречаются мелкие включения мусковита, биотита и полевого шпата (размеры от 0,02–0,05 мм до 0,2 мм), приуроченные к микротрещинкам и зонам дислокаций. По трещинам также наблюдается ожелезнение в виде гидроокислов железа.

По данным химических анализов природного жильного кварца на участке Меломайс, среднее содержание SiO₂ 97,3 %. Характерно постепенное увеличение содержания SiO₂ и уменьшение содержания примесей от приконтактной части жилы к ее центральному частям (табл. 1).

На основе разработанной технологической схемы с применением как стандартных методов обогащения (магнитной сепарации и выщелачивания), так и методов направленного воздействия, получены кварцевые концентраты по двум классам крупности. Кварцевый концентрат крупности 0,315–0,1 мм соответствует требованиям сорта КГО-1 (глубокого обогащения) ТУ 5726-002-11496665–97 для плавки прозрачного кварцевого стекла. Кварцевые концентраты крупности 1–0,315 мм характеризуются более высокими суммар-

Рис. 2. Минеральные включения в кварце месторождения Фенькина Лампи: а — кальцит, б — хлорит, в — мусковит, хлорит, г — акцессорные апатит, рутил, циркон (СЭМ VEGA II LSH)

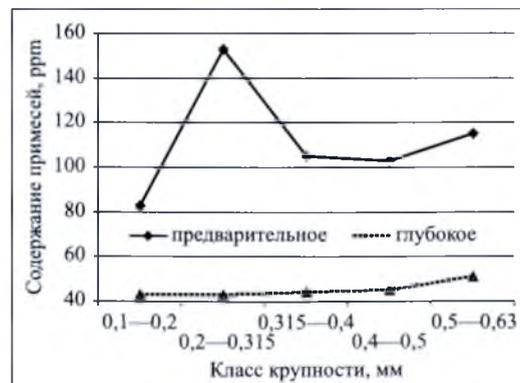


Рис. 3. Качества концентратов различных стадий обогащения

Таблица 1. Химический анализ природного кварца участка Меломайс и вмещающих гранито-гнейсов

Порода	Содержание окислов, %											ппп	Сумма
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O		
Рассланцованная кварцевая порода вблизи контакта (среднее по 2 пробам)	81,09	0,17	9,83	0,87	0,65	0,02	1,02	0,67	3,24	1,25	0,10	0,80	99,68
Кварц в основной массе жилы (среднее по 10 пробам)	97,06	0,07	1,26	0,27	0,04	0,005	0,14	0,09	0,28	0,25	0,08	0,19	99,73
Кварц из центральной части жилы (среднее по 4 пробам)	98,43	0,01	0,54	0,06	0,04	0,006	0,1	0,23	0,05	0,19	0,12	0,09	99,87

Анализы выполнены в Институте геологии Кар.НЦ РАН



Рис. 4. Схема комплексного использования кварцевого сырья жилы Меломайс

ными содержаниями элементов-примесей, но низкими концентрациями В и Р, и могут рассматриваться как сырье для получения кристаллического кремния. Материал крупностью -0,1 мм (шламы) может идти на стекло и керамику. В результате предложена схема комплексного использования кварцевого сырья жилы Меломайс с получением трех кварцевых продуктов (рис. 4).

Выводы

Имеющиеся результаты по трем крупным объектам кремнеземистого сырья на территории Республики Карелия свидетельствуют о большом потенциале минерально-сырьевой базы. Данные месторождения надо рассматривать с позиций комплексного подхода, позволяющим оценить их как источники многоцелевого использования сырья путем развития инновационных процессов переработки минерального сырья.

Организация производства высококачественных кварцитовых порошков является актуальной. Создание такого производства на базе кремнеземов Карелии вполне оправдано, так как здесь имеются оцененные запасы сырья, пригодного для производ-

ства огнеупорных порошков, керамики, стекла и других видов конечной продукции, отвечающих требованию современной промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. Кварцевое сырье Карелии. — Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2004. — 226 с.
2. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. — Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд., 1988. — 272 с.
3. Задков Д.В. Отчет о доразведке неосвоенного промышленностью месторождения кварцитов Метчангъярви в качестве сырья для изготовления огнеупорного порошка и декоративного щебня, проведенного в Муезерском районе в 1990 г. Петрозаводск: Карелгеолфонд, 1990.
4. Щипцов В.В., Перепелицин В.А., Гришенков Е.Е., Ененко В.П., Заверткин А.С. Исследования первоуральского и карельского кварцитов для футеровки индукционных тигельных печей // Новые огнеупоры. — № 6, 2002. — С. 37—46.
5. Геология, литология и палеогеография ятулия Центральной Карелии // В.А. Соколов, Л.П. Галдобина и др. — Петрозаводск, 1970. — 345 с.
6. Николаевский Г.М., Зиновьева З.А. Отчет о поисково-разведочных работах Остречьенской партии в Медвежьегорском районе на месторождении кварца Фенькина-Лампи в 1962—63 гг. Петрозаводск: Карелгеолфонд, Э. — 1963.
7. Скамницкая Л.С., Щипцов В.В., Бубнова Т.П. Интенсификация процессов очистки кварца с использованием направленных воздействий на примере жильного кварца месторождения Фенькина-лампи (центральная Карелия) // Мат. межд. сов. Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья. Томск: 2013. — С. 160—163.
8. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Книга 2. Неметаллические полезные ископаемые. Подводные воды и лечебные грязи. — Петрозаводск: Карелия, 2006. — 356 с.