

УДК 669-1(075.8+669.01/09(075.8). 3418

DOI: 10.15372/KhUR2019149

## Исследование процессов получения обезжелезенного сырья из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей КАТЭК

В. Ф. ПАВЛОВ<sup>1</sup>, В. Ф. ШАБАНОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>СКТБ “Наука” КНЦ СО РАН,  
Красноярск (Россия)

E-mail: Pavlov@akadem.ru

<sup>2</sup>ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск (Россия)

(Поступила 21.03.19; после доработки 16.04.19)

### Аннотация

Исследованы процессы получения обезжелезенного рентгеноаморфного алюмосиликатного сырья заданного состава из золошлаковых отходов (ЗШО) от сжигания бурых углей КАТЭК. Для извлечения железа и его соединений использован метод углетермического восстановления в процессе плавления ЗШО. Показано распределение элементов – железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{\text{общ}}$ ), серы (S) и углерода (C) – в металлической (магнитной) и силикатной (немагнитной) фракциях при разных температурах нагревания ЗШО. Приведены уравнения температурной зависимости стандартного изменения энергии Гиббса для реакций восстановления оксидов железа. Обсуждается влияние карбида кремния, образовавшегося в силикатной фракции расплава, на до-восстановление оксидов железа до металлического железа и стойкость пены, обусловленной восстановительными газами. Выработка расплава в воду изменяет его морфологию и приводит к формированию вспененного теплоизоляционного материала. Подшихтовка в процессе плавления позволяет получать вспененные материалы заданного состава.

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, восстановительное плавление, магнитная и немагнитная фракции, кипящий слой, бурые угли, карбид кремния, силицид железа, вспенивание расплава, углетермическое восстановление

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционной областью применения золошлаковых отходов (ЗШО) как в России, так и за рубежом является строительная индустрия [1–12]. Уникальный по разнообразию практического использования компонент зол уноса – алюмосиликатные полые микросферы [13–18], однако их содержание очень незначительно. Применение накопленных огромных запасов ЗШО в производстве материалов не превышает 10 %. Ограничение широкого использования ЗШО с основными компонентами  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  обусловлено их

переменным химическим и фазовым составом. Наличие примесей переходных металлов (железа, марганца, хрома, титана в разных валентных состояниях и др.), свободного оксида кальция также препятствует их применению. Для промышленного использования этого сырья с целью получения широкого спектра керамических, стеклокерамических, теплоизоляционных, оптически прозрачных материалов заданного состава необходимы стабилизация его химического состава и нейтрализация свободного оксида кальция с извлечением красящих оксидов переходных металлов. В этой связи поиск методов комплексного безотходного использования

ЗШО с получением стабилизированного сырья особенно актуально. Восстановительное плавление ЗШО с нормализацией состава расплава отвечает этим требованиям. В отличие от классического способа пирометаллургической переработки железосодержащих руд данный метод обеспечивает получение заданного состава расплава золы в процессе плавления с попутным извлечением металла. Как и в металлургическом процессе переработки железосодержащих руд, железо восстанавливается в результате химического взаимодействия газообразного оксида углерода (II) с оксидом металла по схеме, известной как двухстадийная адсорбционно-автокаталитическая схема углетермического восстановления железа [19–23].

Цель работы – исследование процесса получения обезжелезненного силикатного расплава стабильного химического состава, пригодного для производства керамических материалов на основе ЗШО, методом восстановительного плавления с попутным извлечением металла.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с золой ТЭЦ-1 (г. Красноярск) следующего состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  50.2,  $\text{CaO}$  25.3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  8.31,  $\text{MgO}$  4.31,  $\text{TiO}_2$  0.39,  $\text{C}$  0.1,  $\text{S}$  0.39,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.19,  $\text{K}_2\text{O}$  0.41.

Плавление зол проводили в печи Таммана в графитовых тиглях с добавлением бурого угля для восстановления оксидов металла. Температуру регистрировали с помощью вольфрам-рениевой термодомы. В печь помещали тигли с тщательно перемешанной пробой, состоящей из 500 г золы и 14 г бурого угля, нагревали до заданных температур 700, 900, 1100, 1200, 1250, 1300, 1500 °С. После охлаждения массу пробы измеряли на лабораторных весах ВЛКТ-500М. Погрешность взвешивания составляла 0.1 г.

Пробы измельчали на дисковом истирателе типа ЛДИ-3 до крупности 80 мкм и подвергали магнитной сепарации. Массу магнитной (металлической) фракции определяли на тех же весах. Массу немагнитной (силикатной) фракции рассчитывали по разности масс всей пробы и магнитной фракции.

От немагнитной фракции методом квартования отбирали пробу массой 50 г на измерение содержания углерода, серы, железа общего ( $\text{Fe}^{\text{общ}}$ ), металлического ( $\text{Fe}^0$ ), двух- ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и трехвалентного ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Магнитную фракцию полно-

стью использовали для химического анализа на исследуемые компоненты. Анализ проб проводили из двух параллельных навесок.

Химический анализ зол и полученных материалов выполняли в основном по стандартной методике анализа цемента (ГОСТ 5382–91). Содержание диоксида кремния определяли гравиметрическим солянокислотным методом; оксидов алюминия, кальция, магния – объемным трилонометрическим; диоксида титана – фотоколориметрическим методом с применением диантипирилметана; оксидов калия и натрия – пламенно-фотометрическим методом.

Содержание железа общего в магнитной фракции устанавливали бихроматным методом с применением в качестве восстановителя дихлорида олова. В немагнитной фракции железо общее определяли фотоколориметрическим методом с 2,2-дипиридиллом путем разложения пробы сплавлением в платиновых тиглях со смесью соды и буры. Железо металлическое как в магнитной, так и в немагнитной фракциях определяли медносульфатным методом [24]. Сумму двухвалентного и металлического железа – бихроматным методом после растворения навески в соляной кислоте плотностью 1.19 см<sup>3</sup>/г в атмосфере углекислого газа. Железо трехвалентное вычисляли по разности железа общего и суммы железа двухвалентного и металлического. Железо двухвалентное вычисляли по разности между суммой двухвалентного и металлического железа и железом металлическим.

Содержание углерода измеряли методом, основанным на сжигании навески в токе кислорода с потенциометрическим окончанием анализа на газоанализаторе АН-7529 (Россия) (ГОСТ 23881.9–79). Серу определяли сжиганием навески в токе кислорода с йодометрическим окончанием анализа (ГОСТ 18262.13–88). При определении углерода и серы в качестве плавня использовали оксид меди (II).

Электронно-микроскопический и рентгенофазовый анализ полученных из пеносиликата образцов проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi TM 3000 (Япония) в центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам химического анализа и массам выделенных проб рассчитаны массы компонентов по формуле:  $m = (C \cdot M)/100$ , где  $m$  –

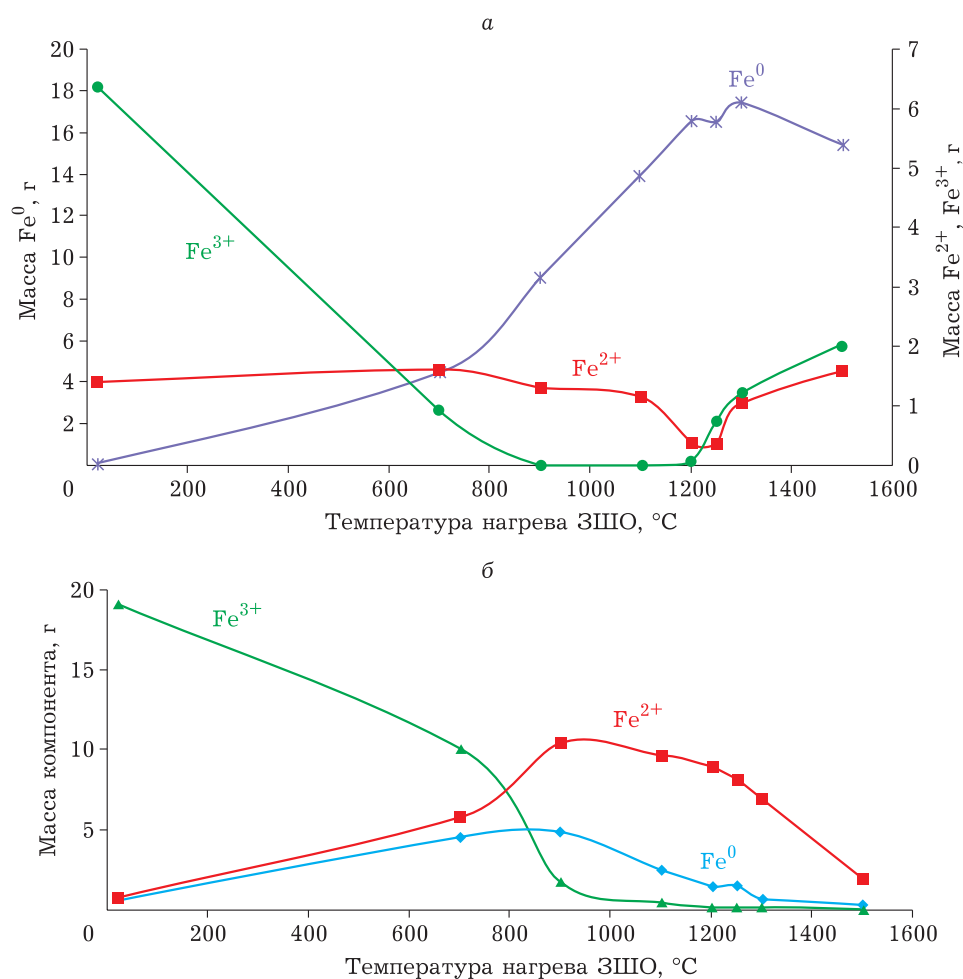


Рис. 1. Зависимость количества  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитной (а) и немагнитной (б) фракциях от температуры нагревания ЗШО.

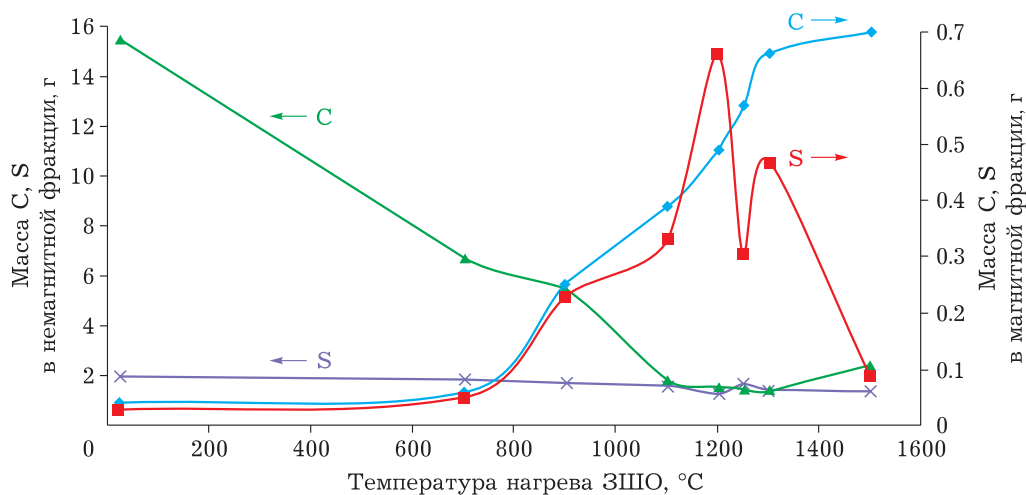


Рис. 2. Зависимость количества углерода и серы в магнитной и немагнитной фракциях от температуры нагревания ЗШО.

масса компонента в пробе,  $C$  – содержание компонента в пробе, мас. %,  $M$  – масса пробы. На рис. 1, 2 представлены зависимости количества компонентов в магнитной и немагнитной фракциях от температуры нагревания ЗШО.

Видно, что в исходных пробах железо находится преимущественно в трехвалентном состоянии как в магнитной, так и в немагнитной фракциях (см. рис. 1). Это обусловлено тем, что сжигание углей происходит в присутствии избытка

ТАБЛИЦА 1

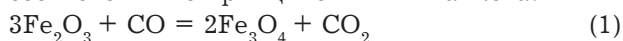
Уравнения температурной зависимости стандартного изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  реакций восстановления железа из FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> углеродом (реакции (5), (6)) и оксидом углерода (II) (реакции (2), (4)) при  $T = 1273$  К

Соединение	Восстановитель	
	C	CO
FeO	$\Delta_r G_{1273}^0$ (6) = $-0.1543 T + 153.46$	$\Delta_r G_{1273}^0$ (4) = $0.0212 T - 18.023$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\Delta_r G_{1273}^0$ (5) = $-0.6595 T + 654.91$	$\Delta_r G_{1273}^0$ (2) = $0.041 T - 30.065$

кислорода, поэтому железо находится в высшей степени окисления +3 в виде оксидов в магнитной и солей железа в немагнитной фракциях.

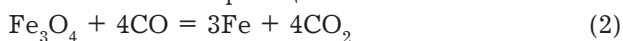
При проведении плавов в графитовых тиглях сначала сгорает добавленный бурый уголь, необходимый для восстановления железа. Поскольку уголь распределяется при перемешивании равномерно по всему объему шихты, внутри пробы в тигле из-за недостатка кислорода он сгорает с образованием оксида углерода (II), а на поверхности пробы – с образованием оксида углерода (IV).

Поднимаясь вверх, оксид углерода (II) восстанавливает оксид железа (III). В начале процесса образуется оксид железа (II, III) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) в соответствии с принципом А. А. Байкова:



Эта реакция возможна в широком диапазоне температур (см. рис. 1).

Рост количества металлического железа в области низких температур (см. рис. 1) происходит в соответствии с реакцией



и одновременно протекает восстановление железа (III), входящего в состав оксида железа (II, III), сначала до оксида железа (II)



а затем из оксида железа (II) до железа металлического



Образование металлического железа из оксида железа (II, III) при температурах  $T > 800$  °С в соответствии со значениями стандартного изменения энергии Гиббса возможно только при взаимодействии с твердым углеродом:

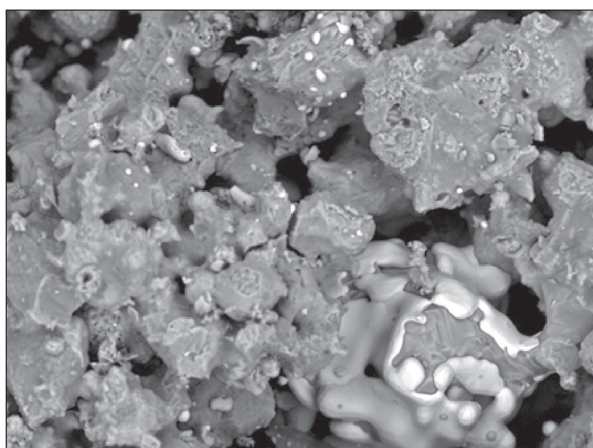


Кинетическими условиями для протекания реакций (5) и (6) в процессе восстановительного плавления золы от сжигания бурых углей являются мелкодисперсное состояние летучей золы и газовый поток, образуемый восстановительными газами. За счет превышения силы динамического давления ( $P$ ) газов над силой тяжести ( $F$ ), действующей на частицы золы ( $P \geq F$ ),

создается эффект кипящего слоя. Газообразным продуктом реакций будет оксид углерода (II), так как равновесие реакции газификации углерода при  $T \geq 800$  °С смещено в сторону его образования. Уравнения температурной зависимости стандартного изменения энергии Гиббса ( $\Delta_r G_T^0$ ) реакций восстановления железа приведены в табл. 1.

Видно, что наибольшее развитие при высокой температуре имеет реакция (5) восстановления железа углеродом из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Полученные результаты не противоречат данным работы [25] по исследованию термодинамики восстановления железа из кислородных и сульфидных соединений.

Сера в исходных пробах, как и железо, находится в высшей степени окисления +6 в виде сульфатов. При температуре около 500 °С сульфат железа (III), присутствующий в немагнитной фракции, начинает разлагаться до оксида серы (VI), который с повышением температуры разлагается до оксида серы (IV). Последний, поднимаясь вверх и контактируя с углеродом, восстанавливается до элементарной серы:  $\text{SO}_2 + \text{C} = \text{S} + \text{CO}_2$ . На этом этапе происходит бурное выделение газов (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) из внутренних слоев шихты, что способствует образованию кипящего слоя в тигле. В процессе плавления зол бурых углей, при дальнейшем повышении температуры до 900 °С, продолжается разложение сульфатов, карбонатов и гидроксида кальция, присутствующих в золах. Так, карбонат кальция разлагается при температуре 800 °С. Оксид углерода (IV), который образуется как при разложении карбонатов, так и при углетермическом восстановлении железа, поднимаясь вверх и соприкасаясь со стенками графитового тигля и углеродом угля, превращается в оксид углерода (II), который участвует в дальнейшем восстановлении железа по реакциям, указанным выше. Часть оксида углерода (II) при температуре 1100 °С диссоциирует на углерод и оксид углерода (IV). Выделяющийся при разложении сажистый углерод осаждается на восстановленных частицах железа и по мере



TM3000\_2603 2016-01-13 AL D6.0 1.0k 100 мкм

Рис. 3. Форма частиц металла, выделившихся на поверхности спекшихся частиц золы в объеме образца, при температуре нагрева ЗШО 1100 °С по данным сканирующей электронной микроскопии.

повышения температуры реагирует с ним, что подтверждается увеличением содержания углерода в магнитной фазе (см. рис. 2). Это обуславливает понижение температуры плавления науглероженного железа и способствует его растеканию по поверхности частиц золы (рис. 3).

Металлические частицы имеют округлую оплавленную форму. Как видно из рис. 4, на этом этапе восстановительного плавления происходит спекание золы с образованием пористой структуры. Аналогичное выделение металлической фазы в пористой железосодержащей руде наблюдалось в работе [26], где авторы рассматривали вероятность электрохимической природы восстановления металла. Уменьшение содержания серы и железа (II) в магнитной фракции золы ТЭЦ-1 при температуре 1250 °С и увеличение серы в немагнитной фракции при этой температуре можно объяснить образованием немагнитного пирита:  $\text{Fe} + 2\text{S} = \text{FeS}_2$ . Пирит непрочен и при дальнейшем повышении температуры легко распадается на пирротин (магнитен) и серу:  $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$ , что подтверждают данные анализов (см. рис. 1, 2). При быстром повышении температуры расплава процесс образования пирита не всегда удается зафиксировать. Сульфид железа (II) – пирротин, смешивается с расплавом железа в любых соотношениях. Это приводит к некоторому повышению содержания серы в магнитной фракции при температуре нагревания ЗШО 1300 °С и, следовательно, к уменьшению относительной доли металлического железа, по сравнению с ее значением при 1200 °С.

С увеличением температуры растекшиеся частицы науглероженного металла по поверхности спекшейся золы стягиваются в субмикронные частицы, расположенные в объеме расплава. Восстановление оксида железа (II) углеродом металла переводит эту реакцию в объем расплава, вспенивая его восстановительными газами, по реакции  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ . В результате образования газов конвекционные потоки барботируют шлаковый слой и выносят восстановленные частицы железа в верхние слои, где они удерживаются силами поверхностного натяжения расплава [27]. Схлопывание газовых пузырей с частицами металла приводит к их коагуляции в более крупные капли со смещением к стенке тигля и стеканию на дно тигля по границе “графит – расплав” с захватом выделившейся серы и углерода и образованием жидкой металлической фазы. Находящиеся в верхних слоях расплава сульфиды металлов захватываются частицами металлического железа, что определяет повышенное содержание серы в магнитной фракции (см. рис. 2).

Появление жидкой металлической фазы создает термодинамические предпосылки для восстановления кремния из шлакового расплава и образования силицидов железа ( $\text{FeSi}$ ), что обуславливает увеличение массы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитной фракции (см. рис. 1, а). При повышении температуры более 1500 °С в немагнитной фракции расплава образуются карбиды кальция, магния, алюминия, кремния по реакциям, аналогичным  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ . Эти карбиды удерживаются силами поверхностного натяжения вспененного расплава и равномерно распределяются в его объеме, участвуя в довосстановлении  $\text{FeO}$  в расплаве по реакции  $\text{FeO(ж)} + \text{SiC(тв)} = [\text{FeSi(ж)}] + \text{CO(г)}$ . Образование оксида углерода (II) в этой реакции на этом этапе восстановления металла способствует дополнительному увеличению времени жизни вспененного состояния расплава [28, 29], оказывающего влияние на тепломассообмен реакций восстановительного плавления. Стойкость пены, обусловленной реакцией образования  $\text{CO(г)}$  и зависящей от содержания карбида кремния в расплаве и его температуры, сохраняется до полного восстановления железа. Расплав заданных алюмосиликатных составов стабилизируется подшишкой в процессе восстановительного плавления. Отсутствие железа в расплаве является началом выработки силикатной (немагнитной) фракции расплава в воду с получением вспененного рентгеноаморфного материала (пеноси-

ликата). При нагревании полученного пеносиликата следующего состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  48.03,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.27,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не обнаружен,  $\text{CaO}$  45.8,  $\text{MgO}$  2.3,  $\text{SO}_3$  0.47,  $\text{ZrO}_2$  0.02,  $\text{K}_2\text{O}$  0.09,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.02, кристаллизуется структура волластонита. Магнитная фракция состава, мас. %:  $\text{Fe}$  73.7,  $\text{Si}$  24.5,  $\text{Al}$  0.59,  $\text{Cr}$  0.29,  $\text{Mn}$  0.39,  $\text{C}$  не обнаружен,  $\text{P}$  0.54 – вырабатывается в изложницу. Полученное соединение по составу практически соответствует ферросилицию – легирующему сплаву железа марки ФС25 (ГОСТ 1415–93).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При восстановительном плавлении установлены температурные интервалы распределения элементов – железа  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{\text{общ}}$ , серы и углерода в металлической (магнитной) и силикатной (немагнитной) фракциях, что позволило определить последовательность физико-химических процессов, протекающих при получении обезжелезненного расплава.

Заданный состав пеносиликата определяется подшихтовкой, температурными режимами и типом восстановителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савинкина М. А., Логвиненко А. Т., Анищенко Л. Я. // Экспресс-информация ВНИИСМ. Сер. 11. Отечеств. опыт. 1988. Т. 4. С. 9–13.
- Костин В. В. // Изв. вузов. Стр.-во. 1994. № 5–6. С. 53–56.
- Костин В. В. // Изв. вузов. Стр.-во. 1999. № 8. С. 49–53.
- Цельковский Ю. К. // Электрические станции 2000. С. 23–25.
- Иванов К. С., Иванов Н. К. // Изв. вузов. Стр.-во. 2004. № 9 (549). С. 26–30.
- Цельковский Ю. К. // Энергетик. 2006. № 10. С. 29–33.
- Крашенинников О. П., Пак А. А., Бастрыгина С. В. // Экол. промышл. пр.-ва. 2007. № 2. С. 48–56.
- Петросов А. А. // Горный журнал. 2007. № 11. С. 50–51.
- Овчаренко Г. И., Шукина Ю. В., Черных К. П. Газобетон на основе высококальциевых зол ТЭЦ. Барнаул: Алт. ГТУ, 2009. 233 с.
- Ватин Н. И., Петросов Д. В., Колачев А. И., Лахтинен П. // Инж.-строит. журн. 2011. Т. 22, № 4. С. 16–21.
- Афанасьева О. В., Мингалеева Г. Р., Добронравов А. Д., Шамсутдинов Э. В. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2015. № 7–8. С. 26–36.
- Путалин Е. И., Цветков В. С. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог / Автомобильные дороги и мосты. Обзорная информация // Информавтордор. 2003. вып. 5. С. 1–60.
- Верещагина Т. А., Аншиц Н. Н., Зыков И. Д., Саланов А. Н., Третьяков А. А., Аншиц А. Г. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 3. С. 379–391.
- Зырянов В. В., Зырянов Д. В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: ООО “ИПЦ “Маска”, 2009. С. 319.
- Аншиц А. Г., Низов В. А., Кондратенко Е. В., Фоменко Е. В., Аншиц Н. Н., Ковалев А. М., Баюков О. А., Шаронова О. М., Саланов А. И. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 2. С. 105–118.
- Wicks G. G., Heung L. K., Schumacher R. F. // Amer. Ceram. Soc. Bul. 2008. Vol. 87, No. 6. 23–28.
- Аншиц Н. Н., Федорчак М. А., Жижжаев А. М., Аншиц А. Г. // Неорг. материалы. 2018. Т. 54, № 3. С. 265–273.
- Hoffman G. K. Uses of fly ash from New Mexico Coals. New Mexico Geology. 2000. Vol. 22 (2). P. 22–36.
- Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1 / О. А. Есин, П. В. Гельд. Свердловск: Metallurgizdat, 1962. 671 с.
- Богданди Л. Восстановление железных руд / Л. Богданди, Г. Ю. Энгель. М.: Metallургия, 1971. 520 с.
- Рыжонков Д. И. Теория металлургических процессов: учебник для вузов / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев [и др.]. М.: Metallургия, 1989. 392 с.
- Елютин В. П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. В. Шеболдаев. М.: Metallургия, 1976. 359 с.
- Ростовцев С. В. Теория металлургических процессов. М.: Metallургия, 1976. 515 с.
- Пономарев А. И. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. М.: Изд-во “Наука”, 1966. –406 с.
- Chekushin V. C., Oleinikova N. V. // Journal of Siberian Federal University. Engineering Technologies. 2008. No. 2. 126–134.
- Рощин В. Е., Рощин А. В. // Металлы. 2013. № 2 С. 12–20.
- Павлов В. Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 191 с.
- Леонтьев В. Г., Брюквин В. А., Гуревич Е. Я. // Цветные металлы. 1995. № 10. С. 32–34.
- Гуревич Е. Я., Резник И. Д., Леонтьев В. Г., Брюквин В. А. // Цветные металлы, № 6. 1992. С. 21–23.