

УДК 544.02,669.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЛАКА ЦИКЛОННОЙ ПЛАВКИ ДЛЯ ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЯ ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2019 г. *И. Н. Танутров^{а,*}, М. Н. Свиридова^а, С. О. Потапов^а**^аИнститут металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия***e-mail: intan38@live.ru*

Поступила в редакцию 05.07.2018

После доработки 17.07.2018

Принята к публикации 29.07.2018

На металлургическом предприятии Дальнего Востока (район поселка Новошахтинский Приморского края) в процессе переработки германийсодержащего сырья Павловского буроугольного месторождения образуются отходы производственного процесса – гранулированный шлак, отправляемый на складирование. В целях утилизации данного техногенного образования необходимо предложить энергоресурсоэффективный безопасный для окружающей среды способ переработки отходов металлургического предприятия с соблюдением экологических норм. В соответствии с современными требованиями необходимо решить вопрос с утилизацией шлака циклонной плавки до начала эксплуатации объекта. В проектной документации рекомендовано использование шлака циклонной плавки в строительстве или производстве строительных материалов. Для определения направления утилизации шлака циклонной плавки необходимы сведения о химическом, гранулометрическом составе шлака, а также свойствах материала при взаимодействии с водой. Методом восстановительно-сульфидирующей циклонной плавки с добавками флюса и сульфидизатора проведено экспериментальное получение в лабораторных условиях гранулированного шлака, сходного по свойствам к шлаку циклонной плавки, получаемого на предприятии. Получены образцы шлака для дальнейшего изучения. С использованием современных методов и подходов, примененных в ходе выполнения работы, определены составы и свойства шлаков и добавок, химический анализ шлака на макрокомпоненты, рентгенофазовый анализ, необходимые для экологической оценки. Физико-химические и органолептические показатели шлака определены в соответствии с существующими стандартами. Так, максимальный размер частиц шлака, не более 10 мм, содержание в материале частиц размером более 5 мм, не более, 9.70%, что соответствует ГОСТ 5578-94. Определены также плотность и влажность шлака. Найдено, что при взаимодействии с водой образующийся раствор характеризуется слабой щелочной реакцией, не препятствующей использованию материала в промышленном процессе. Показано, что полученный шлак пригоден для последующей его утилизации.

Ключевые слова: расплавленный шлак, водная грануляция, германийсодержащее сырье, переработка, циклонная плавка, свойства.

DOI: 10.1134/S023501061902004X

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена получению в лабораторных условиях шлака, приближающегося по свойствам к шлаку циклонной плавки для определения его состава и свойств, необходимых для экологической оценки и выбора направлений возможного использования. Для поставленной задачи ООО “Германий и приложения” предоставлены образцы германийсодержащих угля и алевролита.

Таблица 1

Составы сырья и добавок

| Материал | Содержания на сухую массу, % | | | | | | Влажность, % |
|-----------------|------------------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|-------|--------------|
| | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | S | C | |
| Уголь | 1.10 | 0.46 | 9.3 | 31.25 | 0.46 | 33.01 | 7.56 |
| Алевролит | 0.73 | 0.78 | 17.9 | 61.28 | 0.12 | 4.53 | 2.47 |
| Известь гашеная | 67.2 | 0.66 | 0.19 | 0.36 | 0.00 | н/о | 0.48 |
| Алебастр | 40.4 | 0.00 | 0.59 | 2.56 | 20.60 | н/о | 0.35 |

В настоящее время за рубежом и в России отсутствует освоенная промышленностью технология циклонной плавки для извлечения германия из смеси углей и алевролитов, являющаяся первой стадией переработки. Институтом металлургии УрО РАН были выданы технологические данные [1], по которым выполнен рабочий проект [2] переработки германийсодержащего сырья Павловского бурогоугольного месторождения. Основным процессом является восстановительно-сульфидирующая циклонная плавка смеси угля и алевролита [3] с добавками флюса и сульфидизатора. Продуктом процесса являются обогащенные германием возгоны [4], а отходом – складированный в отвал шлак циклонной плавки. Авторы статьи имеют большой опыт проведения исследований по способам и условиям [5–7] высокотемпературной переработки продуктов и отходов угледобычи.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы и подходы, использованные в ходе выполнения работы включали в себя определения: химического состава стандартными аналитическими методами на спектрометрах “Z-8000” и “9 Optima 2100 DV”; гранулометрического состава дробленых и измельченных образцов сырья на просеивающей машине “Lavib”; фазового состава на рентгеновском дифрактометре “Дрон-2”; влажности материалов и их насыпной массы стандартными методами; изменений массы, знака и последовательности термических превращений при нагревании с постоянной скоростью в атмосфере воздуха на термоанализаторе “Netzsch”.

При получении образцов расплавленного шлака использовали метод технологического моделирования процессов циклонной и электроплавки, включающий операции, предусмотренные проектной технологической схемой. Первой стадией переработки является шихтовка сырья и добавок, второй – сушка и измельчение шихты до крупности минус 0.2 мм и, наконец, термическая обработка в электрообогреваемом реакторе в окислительных условиях при коэффициенте избытка воздуха 1.2 и температуре реактора 1300°C, с получением расплавленного шлака и пылегазовой фазы, включающей продукты окисления горючих составляющих угля и алевролита, а также продуктов восстановления сульфата кальция и сульфидирования германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изначально для расчетов состава шихты выполнены анализы (табл. 1) использованных материалов, а также флюса (гашеной извести) и сульфидизатора (алебаstra). Соотношение угля и алевролита согласно плану отработки месторождения составляет 60 : 40, а оптимальный состав шихты отвечает основности (отношения содержания $(CaO + MgO)/SiO_2$) в пределах 0.4–0.5, содержанию в шихте серы в пределах 3–4%.

Таблица 2

Результаты химического анализа шлака на макрокомпоненты

| Компоненты | Содержания, % (на сухую массу) | Методы анализа |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------|
| CaO | 24.54 | АЭ |
| MgO | 0.92 | АЭ |
| SiO ₂ | 54.01 | АЭ |
| Al ₂ O ₃ | 15.10 | АЭ |
| S | 0.048 | ИА |
| C | 0.035 | ИА |
| Fe _{общ} | 2.16 | АЭ |
| Ni | 0.0017 | АЭ |

Таблица 3

Результаты элементного анализа шлака методом РФА

| Определяемый компонент | Содержания, % на сухую массу | Определяемый компонент | Содержания, % на сухую массу |
|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
| Al | 7.4400 | Nb | 0.0026 |
| Ba | 0.0510 | O | 37.1000 |
| Ca | 22.5900 | Rb | 0.0160 |
| Co | 0.0100 | S | 0.0650 |
| Cr | 0.1230 | Si | 25.4800 |
| Cu | 0.0313 | Sr | 0.1390 |
| Fe | 3.4250 | Ti | 0.4670 |
| Ge | 0.0071 | W | 0.0475 |
| K | 2.1000 | Y | 0.0124 |
| Mg | 0.5550 | Zn | 0.0208 |
| Mn | 0.0414 | Zr | 0.0348 |
| Na | 0.2670 | | |

Состав шихты для получения модельного шлака рассчитан следующим, %: уголь – 45.6; алевролит – 30.4; известь – 9.1; алебастр – 14.9.

В результате термообработки выход шлака составил 58.6% от массы шихты. Также определен состав шлака и другие показатели, необходимые для экологической оценки и определения возможного способа утилизации. Данные приведены в табл. 2–4 вместе со ссылками на использованные методы исследований: атомно-эмиссионный (АЭ) и инфракрасно-адсорбционный (ИА) для макрокомпонентов и рентгено-флуоресцентный (РФ) для полного элементного состава. Физико-химические и органолептические показатели шлака определены в соответствии с существующими стандартами на соответствующие отходы металлургического производства (табл. 4).

Результаты исследований позволяют рассматривать основной отход циклонной плавки германийсодержащего углеродистого сырья – гранулированный шлак – в качестве материала, пригодного для последующей утилизации.

Классическим применением техногенных образований принято считать производство строительных материалов. Наиболее перспективным представляется вариант ис-

Физико-химические и органолептические показатели шлака

| Наименование показателя | Значение | ГОСТ или ТУ |
|---|--------------------|---|
| Внешний вид, цвет | Черно-серое стекло | – |
| Максимальный размер частиц материала, мм, не более | 10.00 | ГОСТ 5578-94 Межгосударственный стандарт “ЩЕБЕНЬ И ПЕСОК ИЗ ШЛАКОВ ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ БЕТОНОВ” |
| Содержание в материале частиц размером более 5 мм, % не более | 9.70 | То же |
| Насыпная плотность, т/м ³ | 1.47 | То же |
| Влажность, % не более | 0.00 | То же |
| Показатель активности водородных ионов, рН | 9.60 | ПНДФ 16.2.2:2.3:3.3 Методика выполнения измерений водородного показателя (рН) твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом |

пользования шлака для закладки [8] горных выработок – карьеров. Вместе с этим очень важно соблюдение экологической безопасности германиевого производства, расположенного вблизи жилого комплекса поселка Новошахтинский (Приморского края).

Рекомендуемое направление утилизации позволит исключить образование шлакового отвала и способствовать его рациональному использованию. Экологические показатели будут улучшаться методом снижения нагрузки на окружающую среду.

ВЫВОДЫ

1. Методом технологического моделирования в лабораторных условиях получен гранулированный шлак, сходный по свойствам к шлаку циклонной плавки металлургического предприятия.

2. Выполнен химический анализ шлака на макрокомпоненты. Определены составы и свойства шлаков, а также флюса и сульфидизатора.

3. В результате исследований сделан вывод о возможности использования отхода циклонной плавки – гранулированного шлака в дальнейшей утилизации. Снижается экологическая нагрузка вблизи жилого комплекса поселка Новошахтинский.

Работа выполнена в рамках проекта Президиума РАН № 18-5-5-42.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 71–75.

2. Миносьянц С. В., Саенко Н. Д., Миносьянц С. С. Энерготехнологическое проектирование производства германиевого концентрата // Цветная металлургия. 2014. № 5. С. 41–43.

3. Танутров И. Н., Свиридова М. Н. Изучение свойств германийсодержащих углей и углистых пород // Комплексное использование минерального сырья. Алматы: Высшая школа Казахстана. 2014. № 3. С. 21–25.

4. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Потапов С.О., Лямкин С.А. Термообработка германийсодержащего углеродистого сырья // Бутлеровские сообщения. 2017. **49**. № 2. С. 117–121.

5. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Потапов С.О., Лямкин С.А. Исследование условий высокотемпературной переработки продуктов и отходов угледобычи с извлечением германия // Труды Конгресса и Конференции молодых ученых “Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований”. Россия, Екатеринбург. 2017. С. 330–333.

6. Потапов С.О., Свиридова М.Н., Танутров И.Н. Физико-химические свойства золы-уноса от сжигания экибастузских углей // Бутлеровские сообщения. 2016. **45**. № 3. С. 36–39.

7. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Направления совершенствования способов переработки техногенных отходов Уральского региона // Экология и промышленность России. 2015. **19**. № 8. С. 31–35.

8. Смирнов Л.А., Сорокин Ю.В., Снятиновская Н.М., Данилов Н.И., Еремин А.Ю. Переработка техногенных отходов. Екатеринбург: ООО “УИПЦ”. 2012. 607 с.

A Study of Slag Melting Cyclone to Select the Direction for the Future Use

I. N. Tanutrov¹, M. N. Sviridova¹, S. O. Potapov¹

*¹Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Amundsen st., 101, Yekaterinburg, 620016 Russia*

At the metallurgical enterprise of the Far East (the district of Novoshakhtinsky village of Primorsky Krai) during the processing of the germanium-containing raw materials of the Pavlovsky brown coal deposit, the waste of the production process is formed—granulated slag sent to storage. In order to dispose of this technogenic education, it is necessary to propose an energy-efficient, environmentally friendly method for processing waste from a metallurgical enterprise in compliance with environmental norms. In accordance with modern requirements, it is necessary to solve the problem with the utilization of cyclone smelting slag before the operation of the facility. The design documentation recommends the use of cyclone smelting slag in construction or production of building materials. To determine the direction of utilization of cyclone slag, information is needed on the chemical, granulometric composition of the slag, as well as on the properties of the material when interacting with water. Using the method of reducing sulfide cyclone melting with flux and sulphidizer additives, an experimental preparation in the laboratory of granulated slag similar in properties to the slag of cyclone smelting obtained at the enterprise was carried out. Slag samples were obtained for further study. With the use of modern methods and approaches applied during the work, the compositions and properties of slags and additives, chemical analysis of slag for macro components, X-ray phase analysis necessary for environmental assessment are determined. The physicochemical and organoleptic parameters of the slag are determined in accordance with existing standards. Thus, the maximum particle size of the slag, no more than 10 mm, the content of particles in the material of particles larger than 5 mm, not more than 9.70%, which corresponds to GOST 5578-94. The density and humidity of the slag are also determined. It was found that when interacting with water, the resulting solution is characterized by a weak alkaline reaction, which does not interfere with the use of the material in the industrial process. It is shown that the resulting slag is suitable for its subsequent utilization.

Keywords: melted slag, water granulation, germanium-containing raw materials, processing, cyclone melting, properties

REFERENCES

1. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Scientific substantiation, development and introduction of pyrometallurgical technology of obtaining of germanium concentrates [*Nauchnoye obosnovaniye, razrabot-*

ka i vnedreniye pirometallurgicheskoy tekhnologii polucheniya germaniyevykh kontsentratov] // Russian of Non-ferrous metals. 2014. № 2. P. 71–75. [In Rus.].

2. Minosiantz S.V., Saenko N.D., Minosiantz S.S. energy technology design of the production of germanium concentrate [*Energotekhnologicheskoye proyektirovaniye proizvodstva germaniyevogo kontsentrata*] // Nonferrous metallurgy. 2014. № 5. P. 41–43. [In Rus.].

3. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Study of the properties of germanium-containing coal and carbonaceous rocks [*Izucheniye svoystv germaniyosoderzhashchikh ugley i uglistykh porod*] // Complex use of mineral raw materials. Almaty: Higher School of Kazakhstan. 2014. № 3. P. 21–25. [In Rus.].

4. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Potapov S.O., Lyamkin S.A. Heat treatment of germanium-containing carbonaceous raw materials [*Termoobrabotka germaniyosoderzhashchego uglerodistogo syr'ya*] // Butlerov communications. 2017. **49**. № 2. P. 117–121. [In Rus.].

5. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Potapov S.O., Lyamkin S.A. Study of the conditions for high-temperature processing of products and coal wastes with the extraction of germanium [*Issledovaniye usloviy vysokotemperaturnoy pererabotki produktov i otkhodov ugledobychi s izyleniyem germaniya*] // Proceedings of the Congress with international participation and the Conference of Young Scientists “Fundamental research and applied development of processes of processing and disposal of technogenic formations”. Russia, Yekaterinburg. 2017. P. 330–333. [In Rus.].

6. Potapov S.O., Sviridova M.N., Tanutrov I.N. Physicochemical properties of fly ash from burning Ekibastuz coals [*Fiziko-khimicheskiye svoystva zoly-unosa ot szhiganiya ekibastuzskikh ugley*] // Butlerov Communications. 2016. **45**. № 3. P. 36–39. [In Rus.].

7. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Directions of perfection of ways of processing technogenic waste of the Ural region [*Napravleniya sovershenstvovaniya sposobov pererabotki tekhnogennykh otkhodov Ural'skogo regiona*] // Ecology and industry of Russia. 2015. **19**. № 8. P. 31–35. [In Rus.].

8. Smirnov L.A., Sorokin Yu.V., Sretenskaya N.M., Danilov N.A., Eremin A.Yu. Processing of industrial waste [*Pererabotka tekhnogennykh otkhodov*]. Ekaterinburg: LLC “UIPTs”. 2012. 607 p. [In Rus.].