

## РАЗДЕЛ IX

---

# РЕЦИКЛИНГ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

## **РАЗДЕЛ IX. РЕЦИКЛИНГ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ**

Получение керамзита из техногенных отходов металлургии и теплоэлектростанций . . . . .	756
<i>В.А. Полубояров, Е.В. Волоскова, Т.В. Гончар, З.А. Коротаева</i>	
Использование отходов железорудного сырья на горнорудных предприятиях . . . . .	762
ОАО «Евразруда» для производства первичного концентрата, строительных материалов и товаров народного потребления	
<i>Н.И. Новиков, В.И. Килин, Ю.Г. Матвеев</i>	
Некоторые подходы к увеличению доли железосодержащих отходов в балансе сырья . . . . .	766
<i>Н.И. Новиков</i>	
Исследования и практическое использование проектов комплексной переработки . . . . .	769
отходов металлургии и других сопряженных отраслей	
<i>С.П. Мочалов, Л.П. Мышляев, А.Ю. Столбоушкин, С.И. Павленко</i>	
Проблемы и перспективы комплексного использования техногенных отходов . . . . .	771
горно-металлургического комплекса юга Кузбасса, анализ ситуации	
<i>Ф.И. Иванов, Е.В. Исакова, А.С. Головкин, В.А. Полубояров</i>	
Технологические исследования пробы шлака Карсакпайского медеплавильного . . . . .	776
завода с целью изучения возможности доизвлечения металлов	
<i>С.Г. Грицай, Г.И. Кривоустова, А.О. Теут, Н.И. Утробина</i>	
Сорбционное извлечение платины (II, IV) и родия (III) из хлоридных растворов . . . . .	782
отработанных катализаторов	
<i>Д.М.Каширин, А.М. Мельников, О.Н. Кононова</i>	
Перспективы использования цветных и редких металлов, содержащихся в углях . . . . .	791
и золе углей Кузбасса, для металлургической промышленности Сибирского региона	
<i>В.А. Салихов</i>	
Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов . . . . .	798
на основе никеля	
<i>А.Г. Касиков, А.М. Петрова, В.Т. Калинин</i>	
Новая технология эффективной переработки руд и промышленных отходов . . . . .	804
в плазменных шахтных руднотермических печах – «EPOS-process»	
<i>И.А. Безруков, С.Н. Малышев, О.Б. Моисеев, В.В. Павлов, И.С. Пархомук, А.П. Кузнецов</i>	
Исследование ресурсных характеристик литейных алюминиевых шлаков . . . . .	809
<i>А.В.Федотова, В.М.Федотов</i>	
Теоретические основы генномодифицирующего синтеза алюминиевых сплавов . . . . .	811
Сообщение 1. Общие представления о генномодифицирующем синтезе	
<i>В.М. Федотов, А.В. Федотова, М.В. Федотов</i>	
Деактивация металлических отходов методом переplava . . . . .	814
<i>И.Е. Аброськин, Ю.Н. Макаеев, А.С. Буйновский, А.И. Аброськин, А.А. Чернощук</i>	
Утилизация отработанных огнеупорных материалов с целью дополнительного . . . . .	819
извлечения цветных металлов	
<i>Т.Н. Нарбекова, Г.Г. Крушенко</i>	
Переработка фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого . . . . .	822
производства в цементной промышленности	
<i>Б.П. Куликов, М.Д. Николаев, С.А. Дитрих, Л.М. Ларионов</i>	
Эколого-экономические аспекты использования газомоторного топлива . . . . .	831
на автомобильном транспорте	
<i>А.Л. Николаев, Н.И. Новиков</i>	
К вопросу эффективности внедрения ресурсосберегающих технологий . . . . .	834
в сталеплавильном производстве	
<i>Н.И. Новиков</i>	

# ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМЗИТА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИИ И ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

В.А. Полубояров<sup>1</sup>, Е.В. Волоскова<sup>1</sup>, Т.В. Гончар<sup>2</sup>, З.А. Коротаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, Россия

## Введение

В России около 70% всей электроэнергии вырабатывается при сжигании твердого топлива – углей, сланцев, торфа, в результате чего образуется около 50 млн тонн в год отвалов золошлаковых смесей, а уровень их утилизации составляет только около 10%. Эффективная утилизация золошлаковых материалов энергетических предприятий, работающих на угле, может значительно снизить негативное влияние на окружающую среду и улучшить экономические показатели предприятия. В общем, золошлаковые отходы широко используются в различных производствах и обладают хорошими рыночными перспективами [1–3]. Например, одним из вариантов использования золошлаковых отходов металлургических предприятий и ТЭЦ является производство керамзита.

Керамзит представляет собой лёгкий пористый материал ячеистого строения в виде гравия, реже – в виде щебня. Получают керамзит путём обжига легкоплавких глинистых пород, способных вспучиваться при быстром нагревании их до температуры 1050–1300 °С в течение 25–45 мин [4]. В природе запас таких глин ограничен.

Использование силикатов натрия в качестве клеевых связей ограничено тем, что прочность на разрыв этих связей не превышает 50 кг/см<sup>2</sup>, а также тем, что эти связки остаются водорастворимыми вплоть до температуры обжига +250 °С. Кроме того нагрев этих клеевых связей до температуры +160 °С приводит к их вспучиванию. Клеевые связки на основе золь или гелей SiO<sub>2</sub> обладают прочностью на разрыв более 500 кг/см<sup>2</sup>, являются водонерастворимыми при температуре обжига +150 °С и не вспучиваются при нагреве [5].

Целью данной работы является получение керамзита из золы и шлака металлургического предприятия и ТЭС, используя силикатное связующее, способное вспучиваться при 160 °С. Определить влияние дисперсности материала, режима сушки и температуры вспучивания на коэффициент вспучивания, плотность и прочность полученного керамзита.

## Экспериментальная часть

В качестве материалов для изготовления керамзита использовали:

- 1) Зола гидроудаления металлургического предприятия «Ферросилицовый завод», г. Новокузнецка. Фракционный состав исходной золы, которая подвергалась механохимической обработке, представлена на рисунке 1. Средняя удельная поверхность золы фракции менее 0,8 мм составляет  $S_{уд} = 27 \text{ м}^2/\text{г}$ .
- 2) Шлак из котельной, работающей на угле кузнецкого бассейна фракцией менее 0,25 мм ( $S_{уд} = 79,5 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- 3) Силикат натрия (натриевое жидкое стекло) с различными модулями (2,5; 1; 0,7).

Свойства золошлаковых отходов, из которых делали керамзит, представлен в таблице 1.

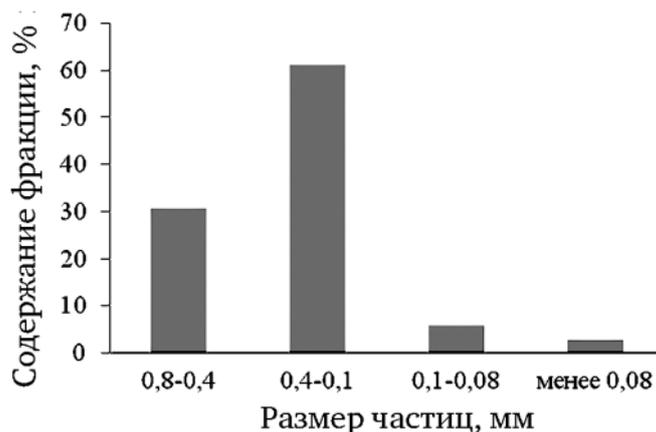


Рис. 1. Дисперсный состав золы

Таблица 1

**Свойства используемых материалов**

№	Материал	Фракционный состав	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	pH
1	Зола, исходная (Z)	Менее 0,8 мм (рис. 1)	27,1	6
2	Зола, 30" МО (Z30")	–	18,1	–
3	Зола, 3' МО (Z3')	–	21,7	–
4	Зола, исходная (Z56)	Менее 0,056 мм	22,9	6
5	Шлак, исходный (SH)	Менее 0,25 мм	79,5	5

Механохимическую обработку золы проводили на планетарной мельнице-активаторе АГО–2 [6, 7]. Шлак механохимической обработке не подвергался.

Фракционный состав исходной золы, а также нужные фракции отсеивали с помощью сит.

Кислотность (pH) определяли универсальной лакмусовой бумажкой (прикладывали к влажному материалу) [8].

Удельную поверхность исходных и измельченных материалов определяли методом тепловой десорбции аргона [9].

Из выбранных образцов золы и шлака делали керамзит путем смешивания компонентов до состояния теста, а затем скатывали шарики керамзита, которые подвергали температурной обработке. Во время изготовления керамзита изменяли время сушки образцов (без сушки, 2 ч, 48 ч); температура вспучивания (300–700 °С).

У полученных образцов керамзита определяли коэффициент вспучивания, плотность, прочность.

Коэффициент вспучивания рассчитывался по формуле:

$$K = \frac{V_K - V_C}{V_K}, \quad (1)$$

где  $V_K$  – объем вспученной гранулы керамзита;  $V_C$  – объем сухой сырьевой гранулы до обжига [4].

Чем выше коэффициент вспучивания сырья, тем меньше плотность керамзита, и тем более ценно это сырье для производства керамзита [10].

Плотность керамзита определялась весовым способом по определению объема 5–10 образцов керамзита одного вида и их массы.

Прочность образцов на раздавливание измерялась прибором МП-9С (ручной вариант) конструкции ИФХ АН РФ (г. Москва) [11].

## Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний полученного керамзита из золошлаковых отходов представлены в таблицах 2–4. В них показаны такие важные параметры, как коэффициент вспучивания, плотность и прочность.

Результаты показаны в зависимости: 1) от времени механохимической обработки, но при использовании одного жидкого стекла ( $M=2,5$  и  $\rho=1,46$  г/см<sup>3</sup>); 2) от модуля жидкого стекла, но брали один вид золы; 3) от дисперсности (размера частиц) используемой золы.

Из данных таблицы 3 видно, что наибольшие значения коэффициента вспучивания золы получались у образцов без сушки. Наибольшие показатели коэффициента вспучивания наблюдались при минимальном размере частиц (образец 6). Удельная поверхность используемых зол примерно одинаковы даже после механохимической обработки, и при высоких температурах (500–600 °С) более мелкие частицы плавятся и вступают в реакцию со связующим. Даже образцы керамзита из механохимически обработанной золы уступают по показателям коэффициент вспучивания керамзиту из золы с маленьким размером частиц (56 мкм), не смотря на практически одинаковую удельную поверхность. При сушке образцов керамзита их вспучиваемость уменьшается. Имеется оптимальная температура при котором показатель вспучивания гранул наибольший. При понижении модуля жидкого стекла коэффициент вспучивания керамзита из золы понижается и образцы получают

Таблица 2

### Коэффициент вспучивания керамзита из золошлаковых отходов

	Наполнитель	Ж. С.	Время сушки	Коэффициент вспучивания					
				300	400	500	600	700	800
1	Зола, исходная (Z)	$M=2,5$ $\rho=1,46$	0	0,47	–	–	–	–	–
			2	0,33	0,34	0,44	0,29	–	–
			48	0,16	0,21	0,16	0,34	0,35	–
2	Зола, 30" МО (Z30")	$M=2,5$ $\rho=1,46$	0	0,41	0,66	0,61	0,63	–	–
			2	0,35	0,27	0,45	0,43	0,46	0,45
			48	0,13	0,03	0,35	0,46	–	–
3	Зола, 3' МО (Z3')	$M=2,5$ $\rho=1,46$	0	0,58	0,35	0,31	0,19	–	–
			2	0,32	0,15	0,38	0,42	–	–
			48	0,23	0,29	0,31	0,42	–	–
4	Зола, исходная (Z)	$M=1$ $\rho=1,22$	0	0,19	0,03	0,09	0	–	–
			2	0,04	0	0,08	0,19	–	–
			48	0	0,26	0,27	0,27	–	–
5	Зола, исходная (Z)	$M=0,7$ $\rho=1,26$	0	0	0,21	0,26	0,33	–	–
			2	0	0,22	0,51	0,30	–	–
			48	0,28	0,25	0,21	0,53	–	–
6	Зола, исходная (Z56)	$M=2,5$ $\rho=1,46$	0	0,49	0,66	0,63	0,63	0,59	–
			2	0,80	0,66	0,59	0,66	0,53	–
			48	0,42	0,06	0,48	0,46	0,59	–
7	Шлак, исходный (SH)	$M=2,5$ $\rho=1,46$	0	0,39	0,58	0,60	0,22	–	–
			2	0,15	0,08	0,27	–	–	–
			48	0,09	0,07	0,02	0,07	–	–
8	Шлак, исходный (SH)	$M=1$ $\rho=1,22$	0	0,16	0,22	–0,09	–0,08	–	–
			2	0,03	0,03	0,06	–0,09	–	–
			48	0,05	0,20	–0,3	–0,05	–	–
9	Шлак, исходный (SH)	$M=0,7$ $\rho=1,26$	0	0,16	0,19	0,13	–	–	–
			2	0,19	0,10	0,10	0,15	–	–
			48	–0,22	0,18	–0,73	–0,29	–	–

Таблица 3

## Плотность керамзита из золошлаковых отходов

	Наполнитель	Ж. С.	Время сушки	Плотность, г/см <sup>3</sup>					
				300	400	500	600	700	800
1	Зола, исходная (Z)	M=2,5 $\rho=1,46$	0	0,82	–	–	–	–	–
			2	0,94	0,86	0,77	0,81	–	–
			48	1,13	0,98	0,93	0,7	0,85	–
2	Зола, 30" МО (Z30")	M=2,5 $\rho=1,46$	0	0,54	0,61	0,73	0,58	–	–
			2	0,69	0,61	0,8	0,73	0,69	0,69
			48	0,67	0,79	0,74	0,61	–	–
3	Зола, 3' МО (Z3')	M=2,5 $\rho=1,46$	0	0,94	0,89	0,83	0,82	–	–
			2	0,92	0,82	0,79	0,71	–	–
			48	0,91	–	0,69	0,85	–	–
4	Зола, исходная (Z)	M=1 $\rho=1,22$	0	0,99	1,1	1,16	0,91	–	–
			2	0,91	0,93	1,09	0,91	–	–
			48	1,23	1,35	1,04	1,12	–	–
5	Зола, исходная (Z)	M=0,7 $\rho=1,26$	0	1,16	0,82	0,72	0,64	–	–
			2	1,06	0,76	0,87	0,67	–	–
			48	1,22	1,08	1,01	0,79	–	–
6	Зола, исходная (Z56)	M=2,5 $\rho=1,46$	0	0,44	0,43	0,60	0,46	0,50	–
			2	0,43	0,39	0,47	0,39	0,42	–
			48	0,76	0,69	0,79	0,65	0,55	–
7	Шлак, исходный (SH)	M=2,5 $\rho=1,46$	0	0,63	0,52	0,41	0,44	–	–
			2	0,65	0,63	0,73	–	–	–
			48	0,79	0,62	0,62	0,76	–	–
8	Шлак, исходный (SH)	M=1 $\rho=1,22$	0	0,54	0,44	0,56	0,38	–	–
			2	0,64	0,59	0,53	0,55	–	–
			48	0,77	0,46	0,52	0,49	–	–
9	Шлак, исходный (SH)	M=0,7 $\rho=1,26$	0	0,49	0,47	0,33	–	–	–
			2	0,45	0,51	0,42	0,32	–	–
			48	0,73	0,61	0,55	0,50	–	–

более тяжелыми (табл. 3). Шлак как материал пористый но с достаточно крупными частицами вспучивался хорошо только в свежеприготовленном состоянии. При понижении модуля жидкого стекла (т. е. увеличение его щелочности) образцы керамзита из шлака вообще давали усадку (образец 8 и 9). Можно предположить, что жидкое стекло просто впитывалось в шлак, т. к. при пониженном модуле жидкое стекло имело менее густую консистенцию, чем при модуле 2,5.

Плотность является важным показателем керамзита, который говорит о его теплоизоляционных свойствах [9]. В таблице 4 показано изменение плотности образцов керамзита.

Предполагается, что чем выше коэффициент вспучивания керамзита, тем меньше его плотность. Наименьшее значение плотности керамзита из золы имеет образец 6 и 2. Разница во вспучивании, а следовательно, и плотности керамзита из МО золы по сравнению с другими образцами, связана с изменениями, которые происходят при МО [21]. А мелкие частицы могут более равномерно распределяться в массе и легче плавятся и вступают в реакции. Значения плотности у остальных образцов гораздо выше и не отвечают требованиям использования керамзита в строительстве, его действительная плотность должна быть менее единицы [1]. У керамзита из шлака (образец 7–9), несмотря на то, что некоторые образцы дали усадку при нагреве, плотность меньше единицы. Но при этом они потрескавшиеся и прочность такого керамзита не велика (табл. 4).

Таблица 4

**Прочность керамзита из золошлаковых отходов**

	Наполнитель	Ж. С.	Время сушки	Прочность, МПа					
				300	400	500	600	700	800
1	Зола, исходная (Z)	M=2,5 $\rho=1,46$	0	1,7	–	–	–	–	–
			2	1,2	1,4	1,5	1,3	–	–
			48	1,6	1,6	1,5	1,5	1,9	–
2	Зола, 30" МО (Z30")	M=2,5 $\rho=1,46$	0	1,5	1,4	1,5	0,9	–	–
			2	2,2	1,3	1,7	1,6	1,1	1,5
			48	3,8	3,9	3,1	1,8	–	–
3	Зола, 3' МО (Z3')	M=2,5 $\rho=1,46$	0	1,3	1,3	1,2	0,9	–	–
			2	1,4	1,5	1,1	0,8	–	–
			48	2,8	4,4	1,4	1,5	–	–
4	Зола, исходная (Z)	M=1 $\rho=1,22$	0	0,6	1,1	0,9	0,6	–	–
			2	0,8	0,8	0,8	1,2	–	–
			48	5,6	4,3	2,8	2,1	–	–
5	Зола, исходная (Z)	M=0,7 $\rho=1,26$	0	2,3	1,5	1,9	1,5	–	–
			2	3,2	2,9	1,7	2,7	–	–
			48	8,4	5,9	5,9	6,8	–	–
6	Зола, исходная (Z56)	M=2,5 $\rho=1,46$	0						
			2						
			48						
7	Шлак, исходный (SH)	M=2,5 $\rho=1,46$	0	2,09	1,27	1,77	1,45	–	–
			2	1,72	2,58	2,38	–	–	–
			48	5,07	6,68	7,68	7,13	–	–
8	Шлак, исходный (SH)	M=1 $\rho=1,22$	0	0,11	0,06	0,12	0,19	–	–
			2	0,77	0,48	0,48	0,09	–	–
			48	0,59	0,13	0,24	0,09	–	–
9	Шлак, исходный (SH)	M=0,7 $\rho=1,26$	0	0,18	0,07	0,29	–	–	–
			2	0,23	0,19	–	0,08	–	–
			48	0,30	0,20	0,21	0,56	–	–

В образцах 1, 2 и 3 прочность образцов без сушки практически не изменяется (табл. 3). Однако при увеличении времени сушки значения прочности увеличиваются. Это происходит потому, что за счёт увеличения времени сушки образцов происходит удаление влаги и реакция компонентов ещё до вспучивания. Также у образцов керамзита из золы замечено, что чем меньше плотность, тем прочнее керамзит. При понижении модуля жидкого стекла наблюдалось упрочнение керамзита, за счет неизрасходованной во время реакции щелочи.

Прочность керамзита из шлака несколько ниже, чем у керамзита из золы. Но это можно объяснить разным химическим и гранулометрическим составом, а также эти вещества обладают определенной кислотностью (табл. 1), которая влияет на реакционную способность с щелочным реагентом.

Таким образом, из золошлаковых отходов можно получить керамзит различного качества.

**Выводы**

В работе рассмотрена возможность переработки золошлаковых отходов на стройматериалы (керамзит).

В качестве объектов исследования были выбраны золошлаковые отходы: зола-гидроудаления и шлак.

В процессе работы рассматривалось качество керамзита в зависимости от времени механохимической обработки материалов, а также времени сушки, температуры вспучивания и модуля жидкого стекла, а также дисперсности материала.

В результате проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. При использовании в качестве материала для получения керамзита золы-уноса целесообразно использовать её либо без механохимической обработки, но из более мелкой фракции, либо с механохимической обработкой в течение 30 сек. Поскольку именно в этих случаях показатели керамзита отвечают требованиям их использованию в качестве стройматериалов, т. е. значения коэффициента вспучивания находятся в пределах от 0,13 до 0,47, плотности – 0,39–0,97 г/см<sup>3</sup> и прочности от 1,1 до 3,2 МПа. Однако стоит отметить, что при увеличении времени сушки прочность увеличивается, а при увеличении температуры вспучивания, она наоборот уменьшается, но в тоже время увеличиваются коэффициент вспучивания и уменьшается плотность.

2. В качестве связующего для керамзита из золы-уноса лучше всего использовать жидкое стекло с модулем, равным 2,5, в данном случае образцы получаются с невысоким значением плотности и высоким коэффициентом вспучивания. Именно эти показатели являются главными при использовании керамзита в качестве теплоизоляционного материала. Однако если ведущим показателем в оценке качества керамзита является прочность, то рекомендуется использовать жидкое стекло с модулем 0,7.

3. При использовании для получения керамзита в качестве материала шлака целесообразно использовать жидкое стекло с модулем 2,5, так как именно в данном случае показатели качества керамзита отвечают требованиям, которые необходимы для использования его в качестве стройматериала. Причём если одним из главных является показатель вспучиваемости, то при изготовлении керамзита необходимо увеличивать температуру вспучивания, а время сушки наоборот уменьшать, но если одним из главных является показатель прочности, то необходимо обеспечить сушку в течение 48 ч, т. е. полную сушку образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Газета «Континент Сибирь» // Использование золошлаковых отходов в Новосибирской области. – № 19 (560), 16 мая 2008 г.
2. Путилин Е. И. / Применение зол-уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС/Е. И. Путилин В. С. Цветков – М.: Государственный дорожный научно-исследовательский институт ФГУП «СОЮЗДОРНИИ», 2003
3. Киселев Д. А. Использование отходов ТЭС в производстве строительных материалов. – Новосибирск: ООО «Строительные Технологии Сибири», 2005.
4. <http://www.moskeramzit.narod.ru>
5. Куатбаев К. К., Пужанов Г. Т.. Строительные материалы на жидком стекле. – Алма-Ата: Издательство «Казахстан», 1968. – 60 с.
6. Серкин Ю. С. Техническое описание планетарной мельницы АГО-2 – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2005–4 с.
7. Авакумов Е. Г. / Патент РФ N975068. Планетарная мельница/Е. Г. Авакумов А. Р. Поткин О. И. Самарин, 1982. – № 435
8. <http://www.supersadovnik.ru/masterclass.aspx?id=2>
9. Буянова Н. Е. / Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов/Н. Е. Буянова А. П. Карнаухов Ю. А. Алабужев – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1978. – 74 с.
10. ГОСТ 9757–90. Гравий, щебень и песок искусственные пористые. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 10 с.
11. Метод определения прочности катализаторов, носителей и сорбентов в статических условиях на раздавливание. Методическое руководство. – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1990. – 6 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ НА ГОРНОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ ОАО «ЕВРАЗРУДА» ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО КОНЦЕНТРАТА, СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТОВАРОВ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ

Н.И. Новиков, В.И. Килин, Ю.Г. Матвеев

Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк, Россия

На горнорудных предприятиях отрасли ежегодно извлекается 1,2 млрд м<sup>3</sup> вскрышных пород и складировается в хвостохранилищах 0,3 млрд м<sup>3</sup> отходов сухого и мокрого обогащения.

На предприятиях ОАО «Евразруда» (бывшее НПО «Сибруда») эти показатели составляют соответственно 19,88 и 5,1 млн м<sup>3</sup>. Причем отходы сухой магнитной сепарации составляют 3,5 млн м<sup>3</sup>, а мокрой магнитной сепарации – 1,6 млн м<sup>3</sup>.

При добыче минерального сырья его используемые компоненты составляют не более 30–40% [1]. Ужесточение норм экологической безопасности, повышение стоимости природных ресурсов, земли и др. заставляют уделять проблеме накопления и использования отходов (вторичных минеральных ресурсов) повышенное внимание.

Этой проблеме был посвящен IV Конгресс обогатителей стран СНГ, проходивший в марте 2003 года в Московском институте стали и сплавов [2], где было представлено ряд работ и докладов в частности по вопросам использования отходов.

Для горнорудных предприятий ОАО «Евразруда» также важной задачей является вопрос использования лежалых отходов обогащения. Практическое исследование возможности получения первичного концентрата из лежалых магнетитовых хвостов начато на отвале Кумангашевский Шерегешского рудника, где накоплено магнетитовых отходов около 7 млн т. Результаты исследований опубликованы в работах [3, 4]. Принципиальная схема переработки лежалых хвостов Кумангашевского отвала с получением первичного концентрата из хвостов, пригодных для получения щебня представлена на рисунке 1.

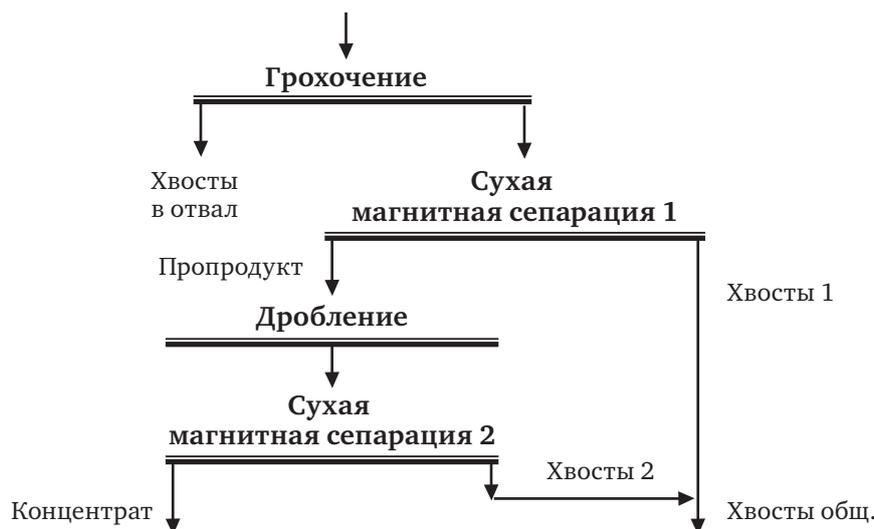


Рис. 1. Принципиальная схема переработки лежалых хвостов Кумнагашевского отвала

Процесс переработки состоит из следующих этапов – грохочения, сепарации и дробления с транспортировкой промпродукта с содержанием железа 37% на склад Шерешешской ДОФ и дальнейшей отгрузкой на Мундыбашскую или Абагурскую аглофабрики.

Предварительная оценка показывает, что если принять среднюю загрузку сепаратора первой секции 275 т/час, то суточная производительность составит 5550 т/сут при 3-сменном режиме работы участка.

Если принять по климатическим условиям режим работы продолжительностью 6 месяцев (180 суток), то объем переработки лежалых отходов в год составит 1000000 т.

Предварительная экономическая оценка производства железорудной продукции из лежалых отходов показала, что ее себестоимость значительно ниже по сравнению с себестоимостью концентрата, производимого в цепи шахта-ДОФ.

Создание участка с обогатительным комплексом для переработки лежалых отходов является весьма перспективным и прогрессивным производством, так как реализуется дополнительная производственная мощность по выпуску товарной продукции. Появляются дополнительные рабочие места.

Оценка возможности использования горнорудных отходов для производства строительных материалов, удобрений и др. базировалась на анализе данных по отходам, выявление их качественных характеристик и области применения.

В настоящее время использование пород вскрыши и отходов обогащения осуществляется в основном для собственных нужд предприятий, в то же время потенциально пригодные для производства строительных материалов используются в объеме не более 10% от их ежегодной добычи. При этом в структуре строительных материалов преобладает щебень (70%) и песок.

В то же время при утилизации попутно добываемых пород вскрыши и отходов обогащения можно развивать производство кирпича, керамической плитки, известковой и доломитной муки, бетона, керамзита и др.

Увеличение объемов использования пород вскрыши и отходов обогащения сдерживается по нескольким причинам, основными из которых являются:

- Недостаточная изученность свойств накапливаемых отходов.

Анализ 66 паспортов отходов 27 горнорудных предприятий отрасли проведенных институтом ВостНИГРИ, показал крайне неравномерную степень изученности потребительских свойств отходов [5].

- Отсутствие экономически обоснованных промышленных схем малоотходных и безотходных технологий, недостаточность исследований и проработок по организации производства новых видов материалов (строительных материалов, мелеорантов для раскисления почв и др.).

На всех отработываемых месторождениях ОАО «Евразруда» (Таштагольский, Шерегешский (Горношорский), Ирбинский, Казский, Тейский) накоплено уже более 306 млн м<sup>3</sup> скальных пород вскрыши и ежегодно добавляется 19,88 млн м<sup>3</sup>. Накоплено более 80 млн м<sup>3</sup> отходов сухой магнитной сепарации и 50 млн м<sup>3</sup> отходов мокрой магнитной сепарации.

Отходы обогащения в небольшом объеме поставляют строительным организациям. Подробно сырьевая база для производства щебня представлена в программе «Щебень», разработанная в НПО «Сибруда». Сырьевая база ОАО «Евразруда» позволяет производить не менее 7 млн м<sup>3</sup> щебня в год. При производстве щебня образуется фракция 0–5, 0–3 мм и более мелкие, которые в качестве щебня не используются, а могут быть использованы в качестве песка согласно ГОСТ 8736–85.

Для получения песка необходимо проводить фракционирование отходов, а часть песка, как отсев (мелкая фракция) щебня крупностью от 0,3 до 0,5 мм, можно использовать без дополнительной подготовки. Наибольшие запасы сырья для производства песка находятся в отходах мокрой магнитной сепарации, образующихся на Мундыбашской обогатительной фабрике. Сырьевая база ОАО «Евразруда» позволяет производить различные виды песка, удовлетворяющего ГОСТ 87–36–85 в количестве не менее 500 тыс. м<sup>3</sup>.

Нерудная часть отработываемых железорудных месторождений представлена известняковыми и магнезиальными скарнами. Добывается также кварцит на Антоновском и известняк в Гурьевском рудниках. Из известняковых скарнов (Абаканское, Ирбинское, Одиночное, Сухаринское, Таштагольское и Шерегешское месторождения) можно производить силикатный кирпич, порокремнистый гравий, строительную плитку и др.

Из магнезиальных скарнов (Тейское РУ) возможно получение тех же строительных материалов, что и из известковых скарнов плюс безобжиговое вяжущее вещество.

Пригодность глинистого сырья для производства керамических стеновых материалов определяется ГОСТ 26594–85 «Сырьё глинистое (горные породы) для производства

керамических кирпича и камней». В пределах горных отводов предприятий глинистое сырье находится на Краснокаменском руднике и составляет рыхлые отходы. Глины, залегающие во вскрыше (карьер Западный, Канзыбинское месторождение) и глинистые отходы – продукты обогащения валунчатых руд, вполне удовлетворяют по своим свойствам ГОСТ 26594–85. запасы первых, утвержденные в ТКЗ – 2400 тыс. м<sup>3</sup>, вторых (только глин) – 5700 тыс. м<sup>3</sup>.

По данным проведенных исследований [6], глины представляют собой рыхлые породы буровато-коричневого цвета с низким до высокого содержанием крупнозернистых включений. По химическому составу, это полуокислые разности с высоким содержанием красящих окислов. По содержанию глинозема, числу пластичности и количеству глиняных частиц глинистое сырье может быть применено в производстве кирпича, черепицы, гончарных изделий.

По своим технологическим свойствам глинистое сырье Краснокаменского рудника является наилучшим из всех глин горнорудных предприятий ОАО «Евразруда» и одним из лучших на предприятиях горнорудной отрасли для производства керамических изделий.

При строительстве завода мощностью 15–20 млн шт. кирпича в год глины хватит на срок более 50 лет.

Пригодность кварцевого песка для производства чистящих веществ типа «Пемоксоль», «Блеск» и др. определяется ГОСТ 9077–82 «Кварц молотый пылевидный». В бывшем НПО «Сибруда» добыча кварцита производилась на Антоновском руднике. Запасы его составляют более 100 млн т. В настоящее время Антоновская ДСФ выделяет при производстве кварцитов для ферросплавных заводов около 1,6 млн т отходов крупностью 30–0 мм (отходы кварцита мельче 30 мм). По данным центральной рудоподготовительной лаборатории НПО «Сибруда» из этих отходов может быть произведен песок крупностью 0,63–0 мм по двум технологиям:

1. Промывка и мокрая сортировка.
2. Отмывка мелочи 5–0 мм с глиной, измельчение крупной составляющей (крупнее 5 мм) до крупности 1–0 мм с выделением из ее состава песка крутостью 0,63–0 мм.

В таблице приведены показатели содержания в песке, полученном по второй технологии, составляющих его компонентов.

Таблица 1

**Сырьевая база Антоновского РУ для производства чистящих веществ**

Наименование показателей	Требования к сырью ГОСТ 9077–82		Антоновское РУ, кварцит (отходы)
	марка А	марка Б	
SiO <sub>2</sub> , % не менее	98,0	98,0	98,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % не более	0,05	0,15	0,40
AlO <sub>3</sub> , % не более	0,5	1,0	0,42
CaO, % не более	0,5	0,15	0,01
Гранулометрический состав, %			
Остаток на сите не более			
0,16	1,0	1,0	
0,01	2,5	2,5	
0,063	10	10	(0,063+0,05)=99%
Просев через сито 0,05 не менее	85,0	82,0	

Из таблицы видно, что молотый кварцит Антоновского месторождения пригоден как один из основных компонентов, составляющих 80% по составу чистящих веществ типа «Пемоксоль». А наиболее целесообразной для получения песка из отходов Антоновской ДСФ является технология с промывкой и измельчением материал +5 мм, где получается песок с содержанием SiO<sub>2</sub> 98,7% при выходе 50% от исходного. Учитывая, что из отходов производится еще щебень, часть отходов идет на собственные нужды, а часть песка будет поставляться в качестве песка строительного и как фильтрующее средство на водозаборах, то для производства чистящих веществ типа «Пемоксоль» может производиться 50–100 тыс. т кварцита молотого.

На горнорудных предприятиях Кузбасса, Хакасии и Красноярского края накоплены значительные объемы вторичного минерального сырья. Однако до настоящего времени оно не находит квалифицированного применения несмотря на его экономическую и экологическую целесообразность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ласкорин Б. Н. Проблемы развития безотходных производств [Текст]/Б. Н. Ласкорин, Б. В. Громов, А. П. Цыганков [и др.]. – Стройздат. – М., 1981.
2. IV Конгресс обогатителей стран СНГ [Текст]/Материалы Конгресса. Московский институт стали и сплавов, 19–21 марта 2003 г. (тезисы докладов). – М., 2003 г.
3. Выбор схемы цепи аппаратов и разработка технологии производства промпродуктов из техногенных отходов Гоношорского филиала ОАО «Евразруда». II Этап «» Разработка технологии производства промпродуктов из техногенных запасов отходов Кулангашевского отвала. Отчет о НИР, ВостНИГРИ, Новокузнецк, 2004 г. Рук. Работы В. Я. Онуфрейчук.
4. И. П. Дорогунцов. К технологии производства концентрата/А. П. Гайдин, П. Л. Филиппов [и др.]/Переработка отвалов лежалых хвостов сухой магнитной сепарации ДОФ ОАО «Шерегешское рудоуправление», кон. Фактор улучшения экологии региона и повышения экономической эффективности переработки железной руды./Материалы Конгресса/ IV Конгресс обогатителей стран СНГ, 19–21 марта 2003 г., Московский госуд. институт стали и сплавов. – М., 2003 г. – С. 192.
5. Матвеев Ю. Г. Разработка технологии производства товаров народного потребления из отходов и рекомендации по развитию сферы услуг населению на горнорудных предприятиях отрасли: Отчет/Воет НИГРИ. – Новокузнецк, 1989. – С. 93.
6. Матвеев Ю. Г. Разработка и внедрение мероприятий по увеличению объема и ассортимента товаров народного потребления на предприятиях НПО «Сибруда»: Отчет // Воет НИГРИ. – Новокузнецк, 1990. – С. 32.

## НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К УВЕЛИЧЕНИЮ ДОЛИ ЖЕЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В БАЛАНСЕ СЫРЬЯ

Н.И. Новиков

Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк, Россия

В черной металлургии ежегодно образуются миллионы железосодержащих отходов в виде окалина, шлаков, пыли. В производство возвращается в основном через агломерацию и конвертерное производство порядка 45–50% железа, содержащегося в отходах, остальные 50–55% либо накапливаются в отвалах и отстойниках, либо безвозвратно теряются вне предприятий. Возвращение в производство железа, содержащегося в отходах, является важной экономической задачей.

В металлургическом производстве образование железосодержащих отходов происходит на всех стадиях технологического процесса, начиная от подготовки железорудного сырья и заканчивая производством готового проката. Источники образования железосодержащих отходов и их объем определены на примере конвертерного производства Западно-Сибирского металлургического комбината и представлены в таблице 1.

Таблица 1

### Источники и объем железосодержащих отходов на Западно-Сибирском металлургическом комбинате

Источники образования железосодержащих отходов	Объем железосодержащих отходов, тыс.
Конвертерное производство производительностью 7,5 млн т	86,7
стали, в том числе	20,4
– окалина МНЛЗ	22,5
– шлам машины газовой резки МНЛЗ	12,5
– шлам газоочистки	31,25
– пыль газоочистки	
Доменный цех, в том числе	539,6
– шлам от аспирационных установок подбункерного помещения	7,7
– шлам газоочистки	56,9
– калошниковая пыль	475,0
Агломерационно-обогащительная фабрика (просев агломерата фракцией менее 5 мм)	312,5
Окалина прокатного производства	203,75
Всего	1142,55

Характеристика железосодержащих отходов по некоторым показателям приведена в таблице 2.

По оценке экспертов тонна железа, полученного из отходов производства в 5–7 раз дешевле тонны железа, полученного из первородного сырья (железной руды).

Затраты на добычу железной руды с каждым годом растут связи с ухудшением горногеологических условий, удаленностью от металлургических предприятий и других факторов.

В этой связи металлопроизводители стали более активно и адресно заниматься проблемами использования в производство металлосоодержащих отходов. Наиболее активно эта работа проводится на ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ОАО «ММК»),

Таблица 2

**Характеристика железосодержащих отходов**

Наименование материалов	Содержание железа, %	Фракция, мм	Влажность, %
Окалина МНЛЗ	72,0	0,5–5,0	10–12
Шлам машин газовой резки МНЛЗ	60,0	0,1–3,0	6–8
Колошниковая пыль	48,5	0,1–2,0	6–12
Шлам газоочистки конвертерного цеха	59,7	0,1–2,0	30–40
Шлам газоочистки доменного цеха	58,5	0,1–2,0	12–20
Окалина прокатных цехов	69,0	0,5–5,0	16–12
Просев агломерата	55,4	до 5,0	до 6,0

ОАО «Уральская сталь», ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ОАО «ЗСМК») и ряде других предприятий. Доля железосодержащих отходов в баланс сырья по металлу на этих предприятиях составляет от 7% до 13,2% и это не предел. По оценке экспертов, из объема образующихся и накопившихся в отвалах предприятий железосодержащих отходов долю железа в балансе сырья по металлу вполне реально увеличить в 2–2,5 раза. Для утилизации железосодержащих отходов.

Для квалифицированного использования этих отходов в сталеплавильном производстве их необходимо предварительно подготовить. Подготовка заключается в обезвоживании шламов и усреднении. Для этого необходимо сооружение специального отделения.

В мировой практике хорошо отработаны различные варианты утилизации шламов. Наиболее простой и в то же время приемлемый для сталеплавильного производства вариант заключается в последовательном осуществлении следующих операций: сгущение пульпы, сушка на дисковых вакуум-фильтрах, а затем в барабанных сушилках до влажности 6%. Сушка шламов производится за счет сжигания газового топлива, либо горячим воздухом, поступающим от воздухонагревателя за котлом-утилизатором кислородного конвертера.

Использование таким образом подготовленных шламов в конвертерном процессе технологически возможно и экономически целесообразно, о чем свидетельствует отечественный и зарубежный опыт, в том числе на ЗСМК. В то же время подача через тракт сыпучих материалов большого количества мелкодисперсных материалов с размером частиц 0,2–5,0 мм приведет к значительному увеличению пылеобразования в местах пересыпки и особенно в узле подачи материалов непосредственно в конвертер. На этом основании подачу железосодержащих и углеродсодержащих материалов в конвертер необходимо производить посредством контейнеров, аналогичных используемых для завалки металлолома в конвертер. Их загрузку предлагается производить в отделении подготовки железосодержащих материалов.

В настоящее время решение проблемы более полной утилизации железосодержащих отходов сдерживается отсутствием надежных и эффективных технологий переработки значительных объемов вторичного окисленного сырья с неблагоприятным для агломерации вещественным составом. Практически только окалина утилизируется в полном объеме. Так, в ОАО «ММК» ежегодно образуется около 650 тыс. т окалины, которая используется в аглодоменном производстве. В то же время есть вариант более эффективного применения замасленной окалины в конвертерах, что имеет ряд технологических, экологических и экономических достоинств.

Снижение окалины, в особенности замасленной (около 150,0 тыс. т), из состава аглошихты будет способствовать сбережению топлива на технологические нужды (60–70 кг/т агломерата), повышению надежности работы оборудования и сокращению вредных выбросов в атмосферу, так как масла при агломерации в основном возгоняются, а не сгорают. В последующем, при охлаждении аглогазов, пары масел конденсируются на поверхности оборудования в виде твердых частиц, а частично уходят в атмосферу в виде масляного тумана и в последствии выпадают на землю, загрязняя почву. Исключение замасленной окалины через агломерацию из шихты доменных печей улучшит показатели работы печей, так как повысится газопроницаемость и стабилизируется влажность шихты.

Наличие масел в окалине не является большим недостатком при использовании ее в конвертерной технологии, так как масла являются технологическим топливом и восстановителем и интенсифицируют восстановительные процессы в самой окалине. Безусловно, предстоит решать вопросы подготовки такой окалины к плавке в конвертерах, но эффект от ежегодного вовлечения в производство 150 тыс. т сырья, что заметно в балансе по железорудному сырью, многократно перекроет расходы. Проблем с использованием незамащенной окалины и сварочного шлака нет, о чём свидетельствует практика их эффективного применения в 2000–2005 гг. на металлургических предприятиях г. Новокузнецка. В этот период на ОАО «ЗСМК» был реализован вариант конвертерного процесса с использованием значительного количества окалины (до 15–20% от массы жидкого чугуна), что в 2–3 раза превышало ее обычную долю в шихте конвертерной плавки. Тепло, необходимое в этом процессе для нагрева и восстановления окалины получают в результате окисления примесей чугуна и снижения твердых углеродосодержащих материалов, главным образом коксовой мелочи.

Технологический процесс осуществляется в конвертере, оборудованном продувочным устройством как для совместной, так и раздельной подачи кислорода и азота. В конвертер заливают чугун, загружают окалину, углесодержащие и шлакообразующие материалы с одновременным перемешиванием ванны путем подачи продувочной смеси из кислорода и азота. Пропорция компонентов продувочной смеси меняется в зависимости от состава и температуры чугуна и массы используемой окалины.

В результате перемешивания и взаимодействия всех загруженных в конвертер материалов происходит восстановление оксидов железа и переход восстановленного железа в железоуглеродистый расплав. Переход от подачи в конвертер продувочной смеси из азота и кислорода (восстановительная продувка) к чисто кислородной продувке для окислительного рафинирования и нагрева металла осуществляется после усвоения загруженных железосодержащих, углеродосодержащих и шлакообразующих материалов и достижения оптимального распределения усвоенного железа окалины между металлом и шлаком. Достижение оптимального распределения обеспечивает спокойное без выбросов протекание окислительного рафинирования и нагрева металла до заданных параметров по температуре, химическому составу и выходу жидкого металла.

В последние годы на Запсибметкомбинате доля окалины в балансе железосодержащего сырья сократилась. Это, на наш взгляд, обусловлено некоторыми причинами. Первое – отсутствие комплексного экономического учета всех взаимосвязанных факторов применения окалины в агломерационном, доменном и конвертерном производствах. Негативные моменты использования окалины в агломерационном и доменном производствах отмечены выше, но дать им экономическую оценку достаточно сложно.

Второе – замена металлолома окалиной сопровождается увеличением доли чугуна в металлошихте, что ведет к удорожанию металлопродукции. Это следует исключить при правильном ценообразовании на металлолом. В России в течение ряда лет наблюдается устойчивая тенденция снижения уровня отпускных цен на металлолом по отношению к передельному чугуну. Так, в 1991 г. стоимость 1 т металлолома от стоимости 1 т передельного чугуна составляла 0,5, в 2000 г. – 0,23, в 2007–0,21. на мировом рынке ценность металлолома по отношению к передельному чугуну остается стабильной на уровне 0,8 от стоимости чугуна. При объективной оценке стоимости металлолома на российском рынке использование окалины и других железосодержащих отходов станет экономически выгодным для металлургических предприятий, так как их отпускная цена на порядок ниже, чем у металлолома. Это позволит значительно увеличить на металлургическом предприятии их долю в балансе железосодержащего сырья.

К увеличению доли металлосоодержащих отходов в балансе сырья на металлургических предприятиях «подталкивает» и то, что в последние годы произошло значительное сокращение объемов подготовки и переработки металлургического лома (на 15–25%), что вынуждает сталеплавильщиков предприятий либо увеличить расход дорогостоящего чугуна на выплавку стали, либо искать эффективные и приемлемые способы увеличения доли железосодержащих отходов в балансе сырья по металлу.

В целом, решение проблем более полной утилизации отходов металлургического производства и увеличение доли железосодержащих отходов в балансе железорудного сырья металлургических предприятий невозможно без всесторонней экономической оценки всех энерго-материально-экономических аспектов различных вариантов их применения.

## **ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЕКТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИИ И ДРУГИХ СОПРЯЖЕННЫХ ОТРАСЛЕЙ**

*С.П. Мочалов, Л.П. Мышляев, А.Ю. Столбоушкин, С.И. Павленко*

ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,  
г. Новокузнецк, Россия

Университетом проведены исследования и совместно с ООО «Сталь НК» разработан и внедрен проект «Мартеновские шлаки и их использование в металлургии и других отраслях народного хозяйства» [1]. Научно, экспериментально и на практике доказана возможность полного отделения железа (в виде скрапа и штейнов), содержание которого в отвальных шлаках колеблется от 13 до 20%, а его запасы составляют более 30 млн тонн.

В 2003 г. введена в эксплуатацию первая установка производительностью по переработке шлака 1 млн т/год, и вторая – в 2005 г. Это позволило вернуть в металлургический цикл 20% шлака магнитной фракции и заменить им свыше 50% остродефицитного металлолома и дорогого рудного сырья [2].

Экономическая эффективность внедрения проекта за 6 лет (с 2003 по 2009 годы) более трех миллиардов рублей.

### **Технология и комплекс по переработке сталеплавильных шлаков**

Получены сертификаты и заключения органов «Кузбасстройсертификация», Госсанэпиднадзора и СО РАН на применение переработанных и обезжелезенных шлаков в строительстве дорог (в том числе трех видов асфальтобетона).

Для реализации 80% немагнитных фракций отвального шлака проведены детальные исследования и установлено несколько направлений их использования, в том числе:

1. Установлена возможность значительного снижения содержания оксидов железа (с 17–22 до 3–4%) гравитационно-магнитным и пирометаллургическими методами.

2. Установлена и обоснована возможность использования переработанных шпаклов фракции 0,14–5,00 мм в качестве заполнителя для мелкозернистых бетонов взамен природных заполнителей (щебня и песка). Разработана технологическая схема и утвержден технологический регламент на производство заполнителей, согласованный с органом стандартизации и сертификации строительной продукции.

3. Экспериментально получена закладочная смесь (несколько составов) для заполнения выработанных продуктов шахт и рудников с прочностью при сжатии от 4 до 17 Мпа. Разработаны технологическая схема и технологический регламент на производство сухих закладочных смесей.

4. Минераграфические исследования шлаков и литейного песка в ОИГТиМ и ИХТ-ТиМ СО РАН показали наличие в них двухкальциевого силиката, который обладает вяжущими свойствами и является составной частью клинкера портландцемента. Этот факт определяет возможность и необходимость разработки технологии выпуска бесцементного (бесклинкерного вяжущего). По содержанию радионуклидов и тяжелых металлов шлаки могут использоваться в производстве строительных материалов без ограничений.

Выполненная работа награждена дипломами и серебряными медалями Кузбасской Ярмарки (6 октября 2006 г. и 1 февраля 2007 г.), Благодарственным письмом и премией (1 февраля 2007 г.) Губернатора Кемеровской области, явилась основой международной премии (2004 г.) и государственной награды (2007 г.).

Проведены фундаментальные и прикладные исследования и разработана перспективная технологическая схема переработки хвостов Мундыбашской обогатительной фабрики.

Разработана и предложена к проектированию схема комплексной переработки отходов углеобогатительной фабрик, входящих в металлургический комплекс Кузбасса.

Созданы новое композиционное вяжущее и мелкозернистый бетон на его основе исключительно из вторичных минеральных ресурсов [4].

Но вопросы их внедрения решаются очень медленно. На наш взгляд, в этом вопросе основной причиной является отсутствие в стране (по сравнению с цивилизованными странами) необходимой законодательной базы. Все удовлетворены незначительными штрафами за постоянное нарушение экологии и не установлена законодательная ответственность инвесторов (заказчиков), проектировщиков, строителей и эксплуатационников по обязательной переработке отходов производства с выпуском продукции из них, отвечающей требованиям стандартов. Так, в США, Канаде, Евросоюзе законодательно закреплено применение зол и шлаков ТЭС в производстве цемента, бетонов, керамики и других отраслях. И попробуй не примени этот закон, будешь нести ответственность за нарушение экологического равновесия.

Одной из важнейших задач в современном строительстве и промышленности является повышение огнестойкости зданий и сооружений. И наш творческий коллектив университета, с участием студентов аспирантов и докторантов усиленно занимаются решением этой проблемы, начиная с 2000 года, как по тематическому плану (заданию) Минобрнауки РФ на проведение фундаментальных исследований [5, 6, 7], так и по завоеванным грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых [8], а также по хоздоговорам с металлургическими предприятиями г. Новокузнецка (ОАО «ЗСМК» и НКМК). Начиная с разработки концепции [5], далее теоретических основ [6], с получением новых огнестойких строительных материалов с суперпоказателями: по прочности на сжатие с выше 300 МПа (мулито-карбид кремния), на изгиб 43 МПа и по огнестойкости выше 2000 °C [9, 10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цымбал В.П., Мочалов С.П., Павленко С.И. и др. Комплекс экологически безопасных синергетических технологий переработки отходов металлургии. Материалы 6-й Международной конференции «Сотрудничество» 29.30.2000 г. // –М.: Издательство Национально-культурной автономии российских корейцев. 2000. – с. 161–176.
2. Анашкин Н.С. Мартеновские шлаки и их использование в металлургии и других отраслях народного хозяйства монография/Н.С. Анашкин, С.И. Павленко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 236 с.
3. Корнеева Е.В., Павленко С.И. Композиционное бесцементное вяжущее из промышленных отходов и закладочная смесь на его основе: монография. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. – 139 с.
4. Павленко С.И., Аксёнов А.В. Новое композиционное вяжущее и мелкозернистый бетон на его основе из вторичных минеральных ресурсов. Монография // М.: АСВ, 2005. – 139 с.
5. Луханин М.В., Павленко С.И., Аввакумов Е.Г., Мышляев Л.П. Концепция создания композиционных огнестойких бетонов и масс из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии. Монография. Научное издание // – М.: АСВ 2004. – 192 с.
6. Луханин М.В. Теоретические основы создания новых огнестойких строительных материалов из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии: монография/М.В. Луханин, С.И. Павленко, Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев. – М.: АСВ, 2007. – 149 с.
7. Тулеев А.Г., Павленко С.И., Кулагин Н.М., Аввакумов Е.Г. Перспективные технологии переработки и использования вторичных минеральных ресурсов в Кузбассе. Пленарный доклад на Межрегиональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» 9–11 октября 2003 г., г. Новокузнецк, в рамках выставки-ярмарки «ЭКОЛОГИЯ СИБИРИ» // г. Новокузнецк: Издательство НФИ КемГУ, 2003. – с. 59–63.
8. Луханин М.В. Победитель конкурса молодых российских ученых-кандидатов наук в области «Технические и инженерные науки». 2-х годичный грант Президента РФ «Механохимический (наноструктурный) синтез новой огнестойкой керамики и огнеупоров из природных и вторичных минеральных ресурсов» № МК-2686.2007.8.
9. Луханин М.В. Новые огнестойкие строительные материалы из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии/М.В. Луханин, С.И. Павленко, Е.Г. Аввакумов. – М.: Издательство АСВ. 2008. – 336 с.).

## **ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ЮГА КУЗБАССА, АНАЛИЗ СИТУАЦИИ**

Ф.И. Иванов<sup>1</sup>, Е.В. Исакова<sup>1</sup>, А.С. Головкин<sup>1</sup>, В.А. Полуобояров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк, Россия

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

На Юге Кузбасса – одном из наиболее развитых горно-металлургических регионов страны – сформировался также один из наиболее глубоких разрывов между экономико-промышленным, сырьевым потенциалом и уровнем развития фундаментальных научных исследований проблем региона. Центральной, в плане приоритетов, является тематика, связанная с «рациональным природопользованием», – с проблемой использования техногенных вторичных ресурсов, отходов горно-металлургической промышленности, т. е. с созданием научных основ их рециклинга. В области, являющейся лидером в РФ по добыче каменного угля (особенно, его высококачественных сортов), а также центром металлургии и машиностроения, фундаментальные научные исследования по рециклингу проводятся силами отдельных небольших лабораторий, входящих в состав института химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск) и вузов Юга Кузбасса (НФИ КемГУ, СибГИУ и КузГТУ).

История развития промышленных центров Кемеровской области связана с задачами, стоящими перед страной в 30–40-е годы прошлого века, когда требовалось, в силу исторической необходимости (создание индустриального комплекса, война и т. д.), скорейшее достижение индустриального развития страны и региона, что, в свою очередь, накладывало определенные ограничения на соблюдение, а лучше сказать, несоблюдение, экологических принципов рационального природопользования. Размещение крупных промышленных предприятий осуществлялось по принципам экономической целесообразности: максимальному приближению производства к ресурсным источникам и транспортным магистралям, по тем же принципам экономической целесообразности создавалась и инфраструктура. Интенсивная эксплуатация природных богатств региона и, прежде всего, каменного угля, железосодержащих руд, привела в исторически короткие сроки к невозможности самовосстановления окружающей среды и природных ресурсов. Количество накопленных отходов к концу XX века в Кузбассе составило сотни миллионов тонн.

К примеру, за 2001 год образовалось нетоксичных промышленных отходов 855812,319 тыс. тонн, в том числе: вскрышные породы – 836410,260 тыс. тонн; золошлаковые отходы – 2114,298 тыс. тонн; отходы обогащения угля – 13620,780 тыс. тонн. Около 2 млн тонн составляют твердые бытовые отходы. Под промышленными отвалами, шламо- и хвостохранилищами, свалками твердых бытовых отходов в области занято более 40 тыс. га земли, изъятой из хозяйственного землепользования [1]. Особо неприглядная ситуация сложилась на Юге Кузбасса в районе городов Новокузнецк, Прокопьевск, где расположены наиболее крупные промышленные предприятия, производящие уголь, черные и цветные металлы, электроэнергию. В этих городах наряду с отходами угледобычи, которыми считаются все компоненты, не вошедшие в состав товарного угля – это горные породы угленосной толщи, вскрышные породы, включения в углях, угольно-породные шламы и низкосортные угли – твердыми отходами являются крупнотоннажные отходы, связанные с металлургической, теплоэнергетической и углеперерабатывающей промышленностью. Данные по г. Новокузнецку по этим отходам представлены в таблице 1 [2].

Таблица 1

**Многотоннажные отходы г. Новокузнецка в 1999 г.**

Наименование отходов	Количество, т	Использовано, т	Размещено в местах орг. складирования, т
Металлургические шлаки	3029224	3310550	217096
Золошлаковые отходы ТЭЦ и котельных	598000	33538	564462
Отходы угледобычи и углеобогащения	2148176	725491	1421685
Отходы мокрой магнитной сепарации	1089201		1089201
ТБО	315000		315000

**1. Металлургические шлаки**

Основные объемы металлургических шлаков образуются на металлургических гигантах ОАО «ЗСМК» и ОАО «НКМК». Разработкой научных основ технологического передела металлургических шлаков успешно занимается группа исследователей под руководством д-ра техн. наук, профессора Павленко С.И. в Сибирском государственном индустриальном университете. Результаты работ, связанные с разработкой технологии переработки мартеновских шлаков, как отвальных, так и выпускаемых, внедряются на ОАО «НКМК» как перспективная сырьевая база из вторичных ресурсов. Запущена специальная дробильно-сортировочная установка по шлакопереработке. Немагнитная фракция перерабатывается в строительные материалы, в том числе, проводятся работы по созданию бесцементных вяжущих и бетонов [3–5]. Исследования химического и минералогического состава, проведенные под руководством профессора С.И. Павленко, представленные в таблице 2, показывают возможность достижения поставленной цели.

Таблица 2

**Результаты химического анализа мартеновских шлаков (оксиды, %)**

Материалы	[SiO <sub>2</sub> ]	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[MnO]	[CaO]	[MgO]	[SO <sub>3</sub> ]	[TiO <sub>2</sub> ]
Шлак мартеновский свежий	15,16	10,65	17,82	5,08	27,2	14,99	0,67	1,06
Шлак мартеновский отвальный	8,05	11,04	16,19	4,47	21,7	14,7	0,15	1,06

Потери при прокаливании для свежего мартеновского шлака составили 0,16%; по [CaO] свободного 0,47%; [FeO] 8,02%. Потери при прокаливании отвального шлака составили 1,18%; по [CaO] – 0,21%; [FeO] – 7,29%.

**2. Золошлаковые отходы**

В настоящее время золошлаковые отходы, образующиеся на ОАО «Кузнецкая ТЭЦ», ОАО «ТЭЦ КМК» и ОАО «Западно-сибирская ТЭЦ», размещаются на собственных шлакохранилищах и не находят широкого применения, однако в работах С.И. Арбузова, В.А. Салихова и др. [6–8] на основании анализа содержания ряда цветных и редких металлов в углях и золах Юга Кузбасса обосновывается геолого-экономическая целесообразность их переработки. Золошлаковые отходы ТЭЦ, которых в Кузбассе ежегодно накапливается в объеме 2,6 млн тонн, представляют практический интерес для извлечения. В таблице 3 приведено содержание ряда цветных и редких металлов в углях [7].

**3. Переработка отходов углеобогащения**

Согласно ГОСТ 30772–2001 [9], углеотходы следует классифицировать как техногенное минеральное сырье, а их скопления – как техногенные образования угольного ряда [10]. Подобные образования Усманова Т.В., и Рихванов Л.Н. классифицируют к 3, 8 и 10 типам техногенных месторождений [11].

Отходы углереперерабатывающей промышленности наилучшим образом используются на ЦОФ «Абашевская», где частично порода класса 1–100 мм применяется для производства кирпича, остальное количество – для отсыпки дорог, дамб и других объектов. Идеология, разрабатываемая в [1]: «сверхрадиационного горение» углеродсодержащего сырья и получение синтез газа», несмотря на очевидную ее экономичность и экологичность, в угольном регионе Кузбасс поддержки не нашла.

Таблица 3

**Содержание ряда цветных и редких металлов в углях Кузбасса**

Металл	Содержание в углях, г/тонну	Концентрации, рекомендованные к оценке, г/тонну	Макс. содерж. в золе, г/тонну	Кондиции для руд, %
Титан	100–500	500	5600	10–15
Цирконий	100–500	500	3000	3
Медь	до 15	100	3700	0,5
Свинец	до 25	50	4800	2
Цинк	10–300	100	16000	1
Барий	200	1000	5800	1
Ванадий	до 50	100	5000	1
Вольфрам	до 3	100	1500	0,5–1
Бериллий	до 1	100	430	0,3
Ниобий	1–3	100	3000	0,1
Галлий	1–3	20	3000	0,04
Германий	до 1	10	2700	0,1

**4. Твердые бытовые отходы**

Проблема сбора и складирования твердых бытовых отходов в настоящее время в г. Новокузнецке решена. Создано высокомеханизированное современное предприятие, обеспечивающее приемку, первичную переработку и хранение бытовых отходов.

**5. Особый интерес для авторов представляют вопросы рециклинга огнеупорного лома, образующегося при ремонтах металлургических печей и котлов ТЭЦ.**

Нами, в соответствии с **основной идеей** рециклинга, предлагается все компоненты боя огнеупорных материалов использовать вторично для повторного изготовления огнеупоров с применением нанодисперсного связующего.

**Объектом исследования** является создание технологии получения безусадочных конструкционных огнеупоров и керамики из огнеупорного лома для работы в экстремальных условиях [12, 13]. Технология использует достижения механохимии твердого тела по разработке физико-химических основ вовлечения в рециклинг минерального нетрадиционного и некондиционного сырья (огнеупорного лома) базовых металлургических предприятий Кемеровской области.

**Цели работы:**

1. Разработка вяжущего материала на основе механохимической технологии, включающей получение наночастиц размером менее 100 нм (с удельной поверхностью более 10 м<sup>2</sup>/г).

2. Использование этого вяжущего материала для разработки технологии получения образцов безусадочных материалов на основе рециклинга огнеупорного лома металлургического производства и проведение их испытаний в экстремальных условиях.

В качестве вторичного сырья использовали огнеупорный лом ОАО «ЗСМК» (г. Новокузнецк): динас, шамот, электрокорунд (рис. 1).

Изготовление опытных образцов производилось на прессе ДО-242 с отработкой параметров давления в различных прессформах 380×125 мм и в прессформах 150×120 мм, и методом вибропрессования.

Испытания опытных образцов проводились в Западно-Сибирском испытательном центре (аттестат аккредитации испытательной лаборатории №РОСС RU.0001.21 АЯ07), и промышленные испытания в нагревательных колодцах ОАО «ЗСМК» в течении года, акты испытаний сугубо положительные (табл. 4).



Рис. 1. Горы огнеупорного лома в районе смоломagneзитового цеха ОАО «ЗСМК»



Рис. 2. Кирпич из огнеупорного боя (шамот)

Таблица 4

**Результаты физико-механических испытаний огнеупорного кирпича из огнеупорного боя, полученного методом вибропрессования**

Образец	Наименование показателей	Единицы измерения	Метод испытания и номер НТД	Результаты испытаний	Требования ГОСТ 390–96
Кирпич опытный шамотный	Огнеупорность Дополнительная линейн. усадка	°С %	4069–69 5402–81	1540 –0,75	1580 0,5
Кирпич опытный динасовый	Огнеупорность Дополнительная линейн. усадка	°С %	4069–69 5402–81	1640 0,27	1580 0,5
Кирпич опытный смешевой	Огнеупорность Дополнительная линейн. усадка	°С %	4069–69 5402–81	1550 –0,60	1580 0,5

Результаты физико-механических испытаний кирпича опытного из вторичных ресурсов (рис. 2) соответствуют ГОСТ 390–96 «Изделия шамотные»; образцы кирпича опытного из динаса по огнестойкости практически соответствуют ГОСТ 4157–79 «Изделия динасовые», а по прочностным характеристикам значительно, в разы, превышают его.

Первый этап работы, связанный с исследованием возможности рециклинга огнеупорного боя и получения промышленных огнеупоров с использованием нанодисперсного связующего, успешно пройден при поддержке программы «Старт» и «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере». Для вхождения во второй этап бюджетного финансирования по программе «Старт» необходимо эквивалентное софинансирование инвестора в объеме 1,5 млн рублей. Спонсоры, согласных на включение в программу, не удовлетворяют условиям фонда И.М. Бортника.

Работа финансировалась по государственному контракту от 23 апреля 2007 г. № 02.513.11.3188 в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» по теме «Разработка основ высокоэффективных методов получения наноструктурированной безусадочной корундовой керамики, изделий из нее и других огнеупоров, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, на основе вяжущего материала из ультра- и нанодисперсных порошков, полученных механохимическим способом». Лот выигран по программе нанотехнологии, являлся единственным, в котором участвовали ученые вузов Кузбасса.

Возможность создания высококонцентрированных и, что самое главное, дешевых кремнезоль показана в патентах: [1. «Способ получения жидкого стекла». Пат. РФ № 2187457 от 04.03.2002 г. 2. «Способ изготовления безобжиговых строительных материалов». Пат. РФ № 2168481 от 31.01.2001 г. 3. «Способ получения огнеупорных масс».

Пат. РФ № 22143379 от 04.06.2002 г. 4. «Способ получения силикатного клея связки». Пат. РФ. № 2144552 от 20.01.2000 г. » и др.].

Авторами исследован рынок Кемеровской области по востребованности огнеупорных материалов. Основными поставщиками для металлургических предприятий Кемеровской области является ЗАО «Магнезит» г. Садка, (Свердловской обл.) и поставки из-за рубежа, в частности, из Китая.

Проведенные предварительные оценки технико-экономических показателей свидетельствуют, с учетом природоохранной и социальной значимости проекта, о значительных экономических преимуществах керамических изделий из вторичного сырья.

**Основными потребителями** в Кемеровской области являются: ОАО «ЗСМК», ОАО «НКМК», ЖКХ городов Кузбасса, Кузбассэнерго и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы внедрения в Кузбассе технологии «сверхдиабатического горения» для утилизации угольных и бытовых отходов в МЭК /Ф.И. Иванов, С.П. Казаков, В.Н. Вылегжанин, В.Э. Готфрид, Е.В. Исакова//Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе: тр. регион. конф., 9–11 октября 2003 г., г. Новокузнецк. – С. 48–51.

2. Экологическая обстановка в г. Новокузнецк [Электронный ресурс]/Режим доступа: <http://www.admnkz.ru/actionDocument.do?id=51922>

3. Перспективы переработки шлаков /Н.С. Анашкин, М.А. Усов и др.//Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе: тр. регион конф., 9–11 октября 2003 г., г. Новокузнецк. – С. 19–23.

4. Анашкин Н.С., Переработка и использование мартеновских шлаков в металлургии и других отраслях народного хозяйства /Н.С. Анашкин, С.И. Павленко//Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе: тр. II Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием, 4–6 октября 2006 г., г. Новокузнецк. – С. 6–8.

5. Павленко С.И., Новое композиционное вяжущее и мелкозернистый бетон на его основе из вторичных ресурсов /С.И. Павленко, А.В. Аксенов. – М.: АСВ, 2005. – 139 с.

6. Редкие элементы в углях Кузбасса /С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.А. Поцелуев, Л.П. Рихванов. – Кемерово, 2000. – 248 с.

7. Салихов В.А., Совершенствование методики геолого-экономической оценки ценных цветных и редких металлов в углях и отходах углей Кузбасса /В.А. Салихов//Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе: тр. III Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием 6–9 октября 2009 г., г. Новокузнецк. – С. 136–141.

8. Салихов В.А., Методологические подходы к оценке техногенных месторождений /В.А. Салихов//Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе: тр. III Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием 6–9 октября 2009 г., г. Новокузнецк. – С. 129–136.

9. ГОСТ 30772–2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения. Введ. 28 декабря 2001 г. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 15 с.

10. Коломенский Г.Ю., Техногенные месторождения угольного ряда /Г.Ю. Коломенский, Л.В. Гипич//Угольная база России. Т. 6. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. – М.: Геоинформмарк, 2004. – С. 519–540.

11. Усманова Т.В., Техногенные месторождения отходов горнорудных производств Южной Сибири/Т.В. Усманова, Л.П. Рихванов//Горный журнал. Спец. выпуск. Цветные металлы. – 2006. – № 4. – С. 29–31.

12. Огнеупорная безусадочная корундовая керамика на основе вяжущего из нанодисперсных порошков, полученных механохимическим способом/В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.Н. Бебко, В.А. Марченко, В.И. Грибанов//Изв. вузов. Металлургия. – 2007. – № 12. – С. 49–52.

13. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Bebko A.N., Ivanov F.I. Influence of the Nanostructure of Corundum Binder on the Strength of Nonshrinking Corundum Parts//Steel in Translation. – 2009., Vol.39, № 2. – P.118–121.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЫ ШЛАКА КАРСАКПАЙСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА С ЦЕЛЬЮ ИЗУЧЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

С.Г. Грицай, Г.И. Кривоустова, А.О. Теут, Н.И. Утробина

ДГП «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт  
цветных металлов», РГП «Национальный центр по комплексной  
переработке минерального сырья Республики Казахстан»,  
г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Ввиду истощения природных запасов руд цветных металлов ужесточения экологических требований к условиям хранения отходов металлургических производств и бурного инновационного развития в сфере промышленных технологий техногенные месторождения полезных ископаемых вызывают все больший интерес. Экономическими стимулами повышенного внимания к промышленным отходам являются:

- существенно меньшие расходы на добычу, поскольку отсутствует необходимость строительства шахты или рудника;
- сравнимый с природными залежами уровень содержания в них полезных компонентов;
- уменьшение платежей за экологический ущерб после вторичной переработки отходов благодаря снижению степени их опасности для окружающей среды; после снижения содержания компонентов в отходах до безопасных концентраций появляется возможность их использования в изготовлении строительных материалов и рекультивации ранее занятых отвалами земель.

Результаты подсчета запасов шлака, выполненного на основании геолого-разведочных изысканий отвалов Карсакпайского медеплавильного завода, приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Количество медного шлака и металлов в нем, хранящегося в отвалах завода**

Запасы отвального шлака, тыс. т	Металлы в составе шлака				
	Au, г/т кг	Ag, г/т т	Cu, % тыс. т	Pb, % тыс. т	Zn, % тыс. т
2 885,7	0,22 634	10,25 29,6	0,91 26,3	0,29 8,3	0,36 10,5

Известно [1], что режим охлаждения расплава продуктов цветной металлургии, в т. ч. медных штейнов, шлаков, существенно влияет на степень последующего извлечения из них металлов обогатительными методами. Так, медленное снижение температуры шлака способствует лучшему разделению присутствующих в нем металлов (образованию вторичных мономинералов) и создает условия для роста более крупных кристаллических зерен. Магнитная и флотационная сепарация меди из медленно охлажденных шлаков осуществляются более успешно. Наоборот, процесс быстрого остывания медного шлака, аналогичного исследуемому, сопровождается формированием тонкозернистой скрытокристаллической структуры, характерной для закаленных сплавов. Разделение компонентов такого материала методами обогащения вызывает существенные затруднения.

### **Лабораторные технологические исследования**

Исследовали вещественный состав и физические свойства медного шлака, хранящегося в отвалах Карсакпайского медеплавильного завода в течение многих лет. Минералогический состав шлака изучен при помощи рудного микроскопа с высоким разрешением. На исследование поступило несколько проб шлака, существенно отличающихся содержанием меди (от 0,2 до 5,3%) и других элементов, что довольно точно отражает неоднородность состава хранящихся отходов.

Материал проб представлен, в основном, частицами стекловидного шлака, содержащими в себе разнообразные включения продуктов металлургического передела. Практически во всём объёме стекловатых шлаков отмечаются многочисленные включения, разнообразные по размеру, насыщенности и структуре, одиночного магнетита размером от 2–20 до 150 мкм, а также различных его агрегатов, включая решетчато-дендритовидно-скелетообразные агрегаты тонкого метакристаллического магнетита. В 85 % от всего объёма частиц стекловатых шлаков кроме магнетита присутствуют разнообразные продукты металлургического передела преобладающего медно-цинкового состава (с незначительным количеством галенита и золота) в виде перлитовых шаровидных включений (диаметром от 2 до 150 мкм, реже до 300–420 мкм и более), представленных смесями разного состава, перечисленных в порядке распространённости: твёрдого халькозин-борнитового раствора, борнита, халькозина, сфалерита, халькопирита и (более редко) эвтектической смеси галенита с халькозином, а также включениями и прерывистыми микропрожилками металлической меди и включениями золота и, реже, серебра. По периферии этих перлитов и более крупных включений зачастую отмечается тонкая прерывистая гребенчатообразная корочка, образованная тонкими метакристаллами магнетита.

Сфалерит отмечается не только во включениях разновариантной по составу смеси с твёрдым халькозин-борнитовым раствором, но и, зачастую, во многих частицах стекловатого шлака с магнетитом в виде тонких (до 1,5–6 мкм в поперечнике) перлитовых включений серого полупрозрачного и трудноопределимого сфалерита. Вокруг этих частиц сфалерита можно наблюдать прерывистую оболочку, представленную всеми медь-содержащими компонентами.

Около 15% от общего объёма частиц стекловатого шлака, вмещающего медно-цинковые компоненты размером 10–200 мкм, условно может быть отнесено к свободным (от магнетита) частицам шлака. Наряду с пластинчато-решётчатыми прослоями или участками чистого шлака основную массу материала составляет стекловатый шлак, насыщенный, наряду с тонкими (1–6 мкм) медно-цинковыми перлитами, ультратонкими, размером не превышающими 0,1–0,5 мкм и почти неразличимыми под микроскопом, включениями всех выше перечисленных медно-цинковых компонентов, совершенно неразделимыми со шлаком.

Насыщенностью магнетитом подавляющей части массы материала можно объяснить чрезвычайно малую эффективность магнитной сепарации при попытке предварительного обогащения шлака.

Измерены удельный вес шлака, составивший 2,8 г/см<sup>3</sup>, и насыпной вес – 1,6–1,8 г/см<sup>3</sup>. Высокие содержания железа (от 9 до 36%), твердость которого по шкале Мооса составляет 6,0–6,5, и кремния (от 26 до 48%) в медном шлаке явились основной причиной трудного измельчения материала.

Развернутый химический состав одной из исследованных в лаборатории проб шлака приведен в таблице 2.

Таблица 2

**Результаты анализа химического состава лабораторной пробы шлака**

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Цинк	4,71	Оксид кальция	4,33
Свинец	0,82	Оксид магния	1,14
Медь	1,25	Диоксид кремния	26,86
Золото, г/т	0,2	Оксид бария	1,67
Серебро, г/т	9,2	Индий	0,0021
Железо	36,0	Кадмий	0,005
Сера пиритная	1,85	Висмут	>0,05
Триоксид алюминия	4,24	Сурьма	0,003
Триоксид железа	46,19	Таллий	0,0013

Изучение ионного состава жидкой фазы пульпы шлака (табл. 3) свидетельствует о значительной растворимости сульфатов кальция и магния.

Таблица 3

**Ионный состав жидкой фазы пульпы лабораторной пробы медного шлака**

Наименование	pH	Cu <sub>раст</sub>	Zn	Ca	Fe	Mg	SO <sub>4</sub>	Pb
Исходный медный шлак	8,25	0,05	0,11	58	0,057	9,4	62,9	<0,01

Результаты анализа форм нахождения соединений цинка, меди и свинца в шлаке приведены в таблице 4. Установлено, что медь в шлаке на 60,87% представлена сульфидными формами, из них 41,74% – вторичные минералы меди.

Таблица 4

**Результаты анализа рационального состава лабораторной пробы шлака**

Минеральные формы	Содержание, %	Распределение, %	Минеральные формы	Содержание, %	Распределение, %	Минеральные формы	Содержание, %	Распределение, %
ZnCO <sub>3</sub>	0,11	2,34	Cu <sub>своб.</sub>	0,22	17,39	PbCO <sub>3</sub>	0,08	9,76
ZnSiO <sub>2</sub>	1,69	35,88	Cu <sub>связ.</sub>	0,27	21,74	PbS	0,19	23,17
ZnS	2,91	61,78	Cu <sub>втор.</sub>	0,52	41,74	Pb <sub>яроз.</sub>	0,55	67,07
			CuS	0,24	19,13			
Zn <sub>общ.</sub>	4,71	100	Cu <sub>общ.</sub>	1,25	100	Pb <sub>общ.</sub>	0,82	100

В таблице 5 приведено распределение элементов по классам крупности лабораторной пробы шлака. Согласно данным таблицы, медь на 91,6% сосредоточена в классе +0,074 мм, однако, учитывая характер и размеры минеральных образований, содержащих медь, при флотационном методе обогащения потребуется высокая степень измельчения шлака.

Таблица 5

**Гранулометрический состав и распределение компонентов по классам крупности исследуемой пробы шлака**

Классы крупности, мм	Выход, %	Содержание, %			Распределение, %		
		Cu	SiO <sub>2</sub>	Fe	Cu	SiO <sub>2</sub>	Fe
-2 +0,63	43,93	1,18	46,84	9,37	41,51	44,68	43,22
-0,63+0,315	39,55	1,23	46,57	9,01	38,93	40,00	37,42
-0,315+0,074	7,33	1,40	46,18	10,36	8,22	7,35	7,98
-0,074+0,044	3,45	1,44	53,66	15,70	3,97	4,02	5,69
-0,044+0,020	2,15	1,66	50,98	13,42	2,86	2,38	3,03
-0,020	3,59	1,57	20,14	7,05	4,51	1,57	2,66
Итого	100	1,25	46,05	9,52	100	100	100

Коэффициент измельчаемости медного шлака (по отношению к медно-цинковой руде) составил 0,27.

В ходе серии открытых лабораторных опытов, включающих измельчение шлака, операции основной медной флотации, контрольной медной флотации, перечистки и доизмельчения хвостов перечистки и концентрата контрольной флотации, были подобраны степень измельчения, расход реагентов и время флотации [2]. Опытами установлено, что:

- измельчение шлака необходимо проводить до 93% содержания класса –74 мкм;
- pH среды необходимо поддерживать на уровне 10–11;
- суммарный расход реагентов составил: ксантогената бутилового 500 г/т, ОПСБ 40 г/т;
- общее время флотации составляет 13 мин.
- необходимо предусмотреть доизмельчение промпродуктов до 98% класса –74 мкм.

В таблице 6 приведены результаты замкнутого опыта при подобранных параметрах, проведенного по схеме, представленной на рисунке 1.

Таблица 6

**Технологические показатели лабораторного замкнутого опыта**

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Cu	Fe	Cu	Fe
Медный концентрат	4,39	20,21	10,34	70,95	4,76
Хвосты	95,61	0,38	9,48	29,05	95,24
Исходный медный шлак	100,00	1,25	9,52	100,00	100,00

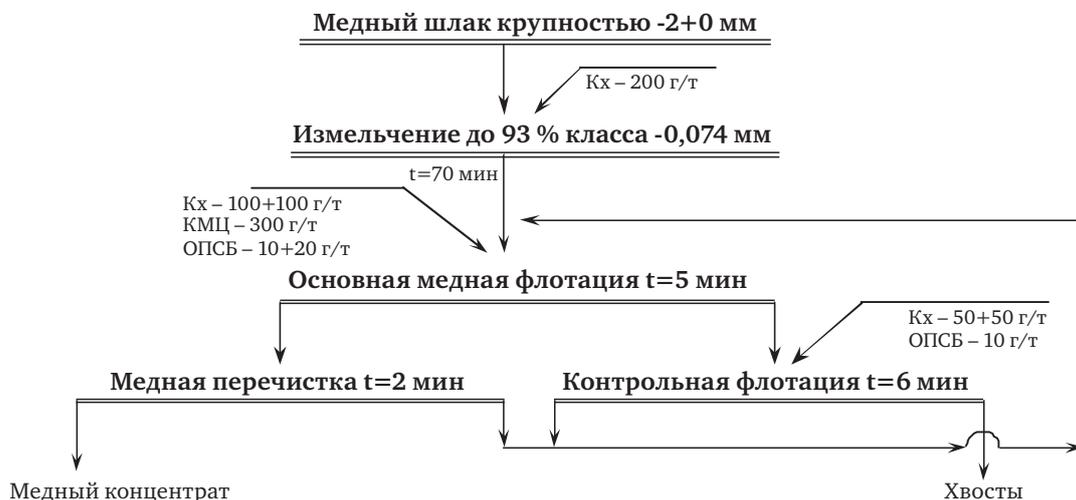


Рис. 1. Схема замкнутого опыта переработки шлака с реагентным режимом

**Полупромышленные испытания технологии**

Для создания практических основ промышленного способа переработки медных шлаков были проведены испытания разработанной в лаборатории технологии в условиях опытной обогатительной фабрики. Для полупромышленных испытаний была поставлена партия шлака Карсакапайского медеплавильного завода массой более 570 тонн с влажностью 2,7%.

Результаты опробования при приемке вагонов с сырьем (табл. 7) свидетельствуют о значительной неоднородности химического состава медного шлака, а высокое содержание диоксида кремния в отходах медеплавильного производства вызвало проблемы с их дроблением и измельчением.

В процессе испытаний был установлен оптимальный вариант технологической схемы переработки медного шлака (рис. 2), уточнен реагентный режим флотации меди, изучено влияние оборотной воды на технологические показатели процесса. Результаты испытаний сведены в таблице 8.

Таблица 7

**Химический состав промышленной пробы шлака**

№ проб	Содержание, %										
	Cu	Fe	Zn	As	Sb	Pb	Ca	SiO <sub>2</sub>	S	Au, г/т	Ag, г/т
1	5,33	12,47	1,88	0,74	0,24	8,32	10,50	35,50	1,76	3,60	214,0
2	1,25	9,52	0,40	0,03	0,03	0,62	14,00	46,05	0,10	0,40	25,8
3	1,72	11,57	0,70	0,03	0,015	0,44	14,50	46,20	0,56	0,40	25,4
4	1,61	12,64	0,76	0,03	0,0027	0,84	14,00	46,53	0,34	0,30	32,9
5	0,74	11,12	0,23	0,03	0,0069	0,16	12,50	48,69	0,12	0,40	10,1
6	0,67	12,52	0,35	0,03	0,002	0,32	10,50	47,74	0,10	0,30	10,0
7	0,24	7,17	0,09	0,03	0,002	0,14	18,70	47,98	0,10	0,30	10,0
8	2,50	9,41	0,56	0,03	0,002	0,60	13,0	46,44	2,11	0,30	10,0
9	0,22	7,51	0,15	0,03	0,002	0,13	19,40	47,38	0,10	0,30	10,0
Партионная проба	1,52	10,37	0,54	0,10	0,03	1,18	14,22	46,01	0,01	0,59	33,5

Таблица 8

**Технологический баланс полупромышленной переработки партии шлака**

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %, г/т					Извлечение, %				
		Cu	Zn	Fe	Au	Ag	Cu	Zn	Fe	Au	Ag
Исходный шлак	100,0	1,52	0,54	10,37	0,59	33,5	100	100	100	100	100
Медный концентрат	4,94	20,03	2,09	12,05	3,70	353,0	65,1	19,1	5,7	31,0	52,0
Хвосты	95,06	0,56	0,46	10,3	0,43	16,9	34,9	80,9	94,3	69,0	48,0

Высокую концентрацию железа в медном концентрате можно объяснить его тесной ассоциацией с медью во вторичных сульфидных минералах, в частности, в борните (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), преобладающих в составе шлака.

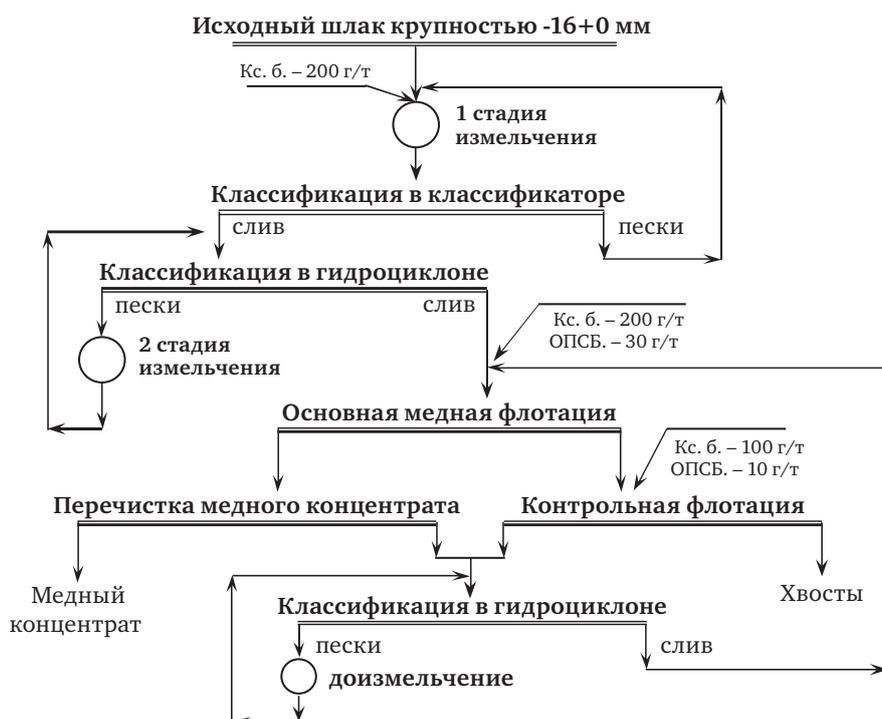


Рис. 2. Технологическая схема полупромышленных испытаний

Процесс обогащения медного шлака осуществлялся с применением водооборота в замкнутом цикле. Ионный состав оборотной воды, пробы которой отобраны в разные периоды испытаний, приведен в таблице 9.

Таблица 9

**Ионный состав оборотной воды**

Определяемый ингредиент	Ионный состав, мг/л, мг-экв/л		
	Начало испытаний	Середина испытаний	Окончание испытаний
pH	7,8	7,95	7,45
Cu <sup>+2</sup>	0,7884	0,007	0,0065
Zn <sup>+2</sup>	0,7252	0,0277	0,1098
Pb <sup>+2</sup>	0,3716	0,013	0,198
Kx	<0,5	30,5	<0,5
Общая жесткость	5,0	5,1	2,4
Mg <sup>+2</sup>	9,73	17,02	36,07
Ca <sup>+2</sup>	84,17	74,15	36,07
Окисляемость	2,4	48	32
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	433,31	690,5	456,77
Взвешенные вещества	1700	1176	508
Сухой остаток	1088	1596	1182

Учитывая высокую твердость шлака, обусловленную его силикатной основой, что создает существенную сложность при дроблении и измельчении, в лабораторных условиях провели опыты по его обескремниванию методом спекания с фторидом аммония [3]. Установлено, что спекание шлака с этим реагентом в течение 2 ч при температуре 350 °С позволяет достичь степени удаления диоксида кремния свыше 99% [4], что должно положительно сказаться на механических свойствах шлака.

#### **Выводы:**

1. «Лежалый» шлак Карсакпайского медеплавильного завода является неоднородным по составу и сложным техногенным сырьем для получения медного концентрата товарного качества (20% Cu, 2% Zn, 12% Fe, 3,7 г/т Au, 353,0 г/т Ag).
2. Предложенная технологическая схема обогащения шлака показала, что извлечение меди в концентрат в промышленных условиях может превышать 65% при выходе товарного продукта около 5%. При этом содержание меди и цинка в хвостах флотации составляет около 0,5% каждого, а извлечение железа в хвосты превышает 94, цинка – 80%.
3. В ходе технологических испытаний установлена возможность применения системы полного водного оборота без отрицательного влияния его на качество концентрата и на степень извлечения меди из шлака в медный концентрат.
4. Результаты экспериментов по обескремниванию шлака в процессе его спекания с фторидом аммония свидетельствуют о возможности почти полного удаления диоксида кремния, что может значительно облегчить его дальнейшее обогащение.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Абдеев М. А. Полиметаллические штейны и их конвертирование. Алма-Ата: АГМНИИ АН КазССР, 1962. – 228 с.
2. Грицай С. Г., Теут А. О. Разработка технологического режима извлечения меди из «лежалых» отвальных шлаков Карсакпайского медеплавильного завода методами обогащения // Оборудование и технологии для обогащения рудных и нерудных материалов. Материалы 6-й международной научно-практической конференции. – Новосибирск: Сибпринт, 2008. с. 40–46
3. Дьяченко А. Н. Галогенаммонийная технология переработки металлургических шлаков // Цветные металлы. – 2005. – № 5–6. – с. 71–74
4. Изучение физико-химических закономерностей обескремнивания техногенного сырья в процессе спекания с галогенидами // Отчет о НИР (промежут.): 3.3.1–142-ФИ/ВНИИцветмет; рук. Теут А. О., Ушаков Н. Н. – Усть-Каменогорск, 2009. – 32 с.

# СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ (II, IV) И РОДИЯ (III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Д.М.Каширин, А.М. Мельников, О.Н. Кононова*

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В данной работе исследована сорбция платины (II, IV) и родия (III) из хлоридных растворов на анионитах различной физической и химической структуры. Сорбцию осуществляли из растворов с концентрацией HCl 0,01–4,0 моль/л. Концентрации платины и родия в контактирующих растворах составляли 0,25–0,50 ммоль/л. Исследованы сорбционные и кинетические свойства выбранных анионитов и рассчитаны основные параметры (обменная ёмкость, степень извлечения, коэффициенты распределения, скорость процесса, коэффициенты диффузии, время полуобмена). Показано, что наибольшей селективностью обладают анионит комплексообразующего типа Purolite S 985, а также сильноосновной Purolite A 500 и отечественный слабоосновной анионит АМ-2Б.

## **Введение**

В последние годы наблюдается рост металлургии платиновых металлов благодаря широкому внедрению их в производство. Однако выработка богатых месторождений заставляет вовлекать в производство различное вторичное сырьё (например, отработанные катализаторы органического синтеза или автомобильные, электронный лом и др.) [1, 2]. Низкие концентрации в нём платины и родия обуславливают использование для их извлечения сорбционных методов, которые являются эффективными и в то же время экологически безопасными. Сорбционное извлечение платиновых металлов обычно осуществляется из растворов, полученных путем разложения материалов, содержащих благородные металлы. Растворение таких образцов осуществляют различными способами: растворением в кислотах, путем хлорирования, плавления и другими методами [3–6]. В результате эти растворы содержат различные по устойчивости и химической инертности комплексы платиновых металлов. Кроме того, металлы платиновой группы подвержены влиянию окисления и гидролиза [2, 7–9]. Сорбция металлов из таких растворов осложнена, а многие ценные компоненты могут быть потеряны. По этой причине важна высокая селективность сорбентов. Обычно для извлечения платиновых металлов из различных растворов используют азотсодержащие аниониты, содержащие в качестве функциональных групп азот пиридинового кольца и аминогруппы [2, 10]. Эти иониты извлекают платину и родий, как правило, путем ионного обмена между комплексными анионами Pt и Rh и противоионами сорбента, а также по механизму комплексообразования между атомами азота функциональных групп сорбентов и атомами металлов [10].

Чтобы иониты могли быть успешно использованы в производственных целях, необходимо знание не только их сорбционных, но и кинетических свойств, поскольку достаточная скорость протекания процесса сорбции позволит успешно внедрить в производство разработанные методики.

Данная работа посвящена исследованию извлечения платины и родия при совместном присутствии из хлоридных растворов на анионитах различной физической и химической структуры.

## **Экспериментальная часть**

Для исследования нами были выбраны аниониты, физико-химические свойства которых приведены в таблице 1.

Перед работой аниониты были подготовлены по стандартным методикам и переведены в хлоридную форму.

Исходный раствор платины готовили растворением навески металлической платины (1 г) в небольшом объеме «царской водки» (HCl:HNO<sub>3</sub>=31) с последующим упариванием

Таблица 1

**Физико-химические свойства исследуемых ионитов**

Марка ионита	Тип ионита	Функциональные группы	Физическая структура	ОЕ по Cl <sup>-</sup> , ммоль/г	Набухаемость, %
Purolite S 985	Комплексообразующий	Полиаминные группы	МП	10,0	42,0
Purolite A 500	Высокоосновный	Четвертичные аммонийные основания	МП	1,2	37,1
AM-2Б	Низкоосновный	Вторичные и третичные аминогруппы	МП	2,3	21,1

ОЕ – обменная емкость; МП – макропористый.

на водяной бане в присутствии хлороводородной кислоты и воды с целью разрушения соли нитрозильных катионов (NO)<sub>2</sub> [PtCl<sub>6</sub>] и удаления избытка азотной кислоты [7, 9]. Сухой остаток H<sub>2</sub> [PtCl<sub>6</sub>] растворяли в хлороводородной кислоте. Определение содержания платины в этом растворе осуществляли гравиметрическим методом при помощи хлорида аммония [9].

Исходный раствор родия готовили путем спекания навески металлического родия (0,5 г) с пятикратным по массе количеством BaO<sub>2</sub> [9]. Содержание родия в полученном растворе определяли гравиметрическим методом с использованием тиомочевины [9].

В данной работе исследованы свежеприготовленные хлоридные растворы платины и родия при совместном присутствии. Концентрация Pt и Rh в этих растворах составляла 0,25–0,50 ммоль/л, а концентрацию HCl варьировали от 0,01 до 4,0 М.

Концентрации платины и родия в растворах определяли спектрофотометрическим методом со SnCl<sub>2</sub> [7, 9]. Концентрации и кислотность растворов платины и родия были выбраны так, чтобы условия эксперимента были приближены к производственным [2, 3].

Сорбционное концентрирование Pt (II, IV) и Rh (III) проводили в следующих условиях: навеска ионита 0,1 г, объем раствора 10,0 мл, температура 20 ± 1 °С, время установления равновесия составило 24 ч.

Для оценки эффективности сорбционного извлечения платиновых металлов выбранными анионитами были рассчитаны обменная ёмкость сорбента (ОЕ, ммоль/г), коэффициенты распределения (D, мл/г), степень извлечения платины или родия (R, %) и факторы их разделения (S) по следующим формулам:

$$OE = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{q}, \quad (1)$$

где C<sub>0</sub> – концентрация платины или родия в исходном растворе (ммоль/л), C<sub>p</sub> – равновесная концентрация благородных металлов в растворе после сорбции (ммоль/л), V – объём раствора (мл), q – навеска ионита (г).

$$D = \frac{OE}{C_p}; \quad (2)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100\%}{C_0}; \quad (3)$$

$$S = \frac{D_{Pt}}{D_{Rh}}, \quad (4)$$

где D<sub>Pt</sub> – коэффициент распределения платины в присутствии родия (мл/г), D<sub>Rh</sub> – коэффициент распределения родия в присутствии платины, (мл/г).

Кинетику ионного обмена на указанных ионитах изучали методом «ограниченного объёма» с соответствующими критериями [11,12]. Кинетические эксперименты осуществляли при интенсивном перемешивании растворов (800 об/мин), время контакта ионитов и растворов составляло 0,5, 1, 2, 3, 5, 15, 30, 45 мин, 1, 3, 6 и 24 ч. Радиус зёрен анионитов составлял (0,5 ÷ 1,0) мм. По прошествии необходимого времени иониты и растворы быстро разделяли, после чего подвергали отдельному анализу жидкую и твёрдую фазы. Затем концентрацию родия и платины в растворах определяли спектрофотометрическим методом. Для интерпретации кинетических результатов использовали модель Бойда-Адамса [11–13].

Степень обмена  $F$  рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty}, \quad (5)$$

где  $Q_t$  – количество сорбированных платины или родия к моменту времени  $t$  (ммоль),  $Q_\infty$  – количество сорбированных платины или родия к моменту достижения равновесия (ммоль).

Затем строили кинетические кривые  $F = f(t)$ , по которым определяли время полуобмена  $t_{1/2}$  (при  $F = 0,5$ ).

Для проверки соответствия кинетики ионообменного процесса в изучаемых системах указанной модели строили зависимость  $Bt = f(t)$ .

Кинетический коэффициент ( $B$ ), соответствующий модели Бойда [11,12], рассчитывали следующим образом:

$$B = \frac{(1,08)^2 \cdot F^2}{t}. \quad (6)$$

После этого лимитирующая стадия гелевой кинетики определяется в соответствии с классической моделью Бойда прямолинейной зависимостью  $Bt = f(t)$ .

Коэффициент гелевой диффузии рассчитывали по формуле:

$$\bar{D}_s = \frac{r^2}{4\pi^2 \cdot t_{1/2}}, \quad (7)$$

где  $\bar{D}_s$  – коэффициент диффузии в зерне ионита ( $\text{см}^2/\text{с}$ ),  $r$  – радиус зерна ионита ( $\text{см}$ ),  $t_{1/2}$  – время полуобмена ( $\text{с}$ ) [11,12].

Все результаты были статистически обработаны в соответствии со стандартными методами. Средняя погрешность эксперимента при 3–4 параллелях составляет менее 6%.

## Результаты и их обсуждение

Ионные состояния платины (II, IV) и родия (III) в хлоридных растворах подробно изучены [2, 8–9,14,15]. Они зависят от кислотности среды и температуры. Для системы Rh (III)–HCl–H<sub>2</sub>O характерны различные трансформации комплексов, их аквагидролиз, полимеризация, изомеризация.

В сильноокислых растворах преобладает гексахлороплатинат  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ( $C_{\text{HCl}} > 3$  моль/л). При разбавлении этих растворов (повышение pH) образуются комплексы платины (II), которые сосуществуют в различных пропорциях с хлоридными комплексами платины (IV). Кроме того, с уменьшением кислотности раствора происходят гидратация и гидролиз. Это приводит к формированию различных аквахлоро- и аквагидрохлорокомплексов платины (II) и платины (IV):  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$ ,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{OH})_m\text{Cl}_{4m-k}]^{k-2}$ ,  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-2}$ ,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{OH})_m\text{Cl}_{6m-k}]^{k-2}$ ,  $[\text{Pt}(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m}]^{2-}$  (где  $n = 1, 2$ ,  $k = 1, 2$ ,  $m$  изменяется от 1 до 6). Кроме того, в этих системах могут также присутствовать димерные комплексы  $[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_7\text{Cl}]$  [9, 15–17].

Гексахлорородиат  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  преобладает в растворах с концентрацией хлороводородной кислоты 6 моль/л. С уменьшением кислотности происходит образование аквахлорокомплексов родия (III)  $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ , где  $0 < n < 6$ , а также *цис*- и *транс*-изомеров  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ . Полимеризация вызывает образование димерных комплексов  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  [2, 17]. Поэтому доминирующие формы родия (III) в изучаемых системах – комплексы  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  в растворах 2М HCl, тогда как в растворах с pH=3 также образуются комплексы  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$  и их катионные формы  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  [2, 16, 17].

На рисунке 1 приведен спектр поглощения исходного раствора платины и родия при совместном присутствии в 0,01 М HCl. Следует отметить, что спектры поглощения индивидуальных растворов благородных металлов, снятые нами ранее [18, 19], согласуются с литературными данными [2, 9, 16, 17].

Как видно из рис. 1, спектр поглощения исследуемого свежеприготовленного хлоридного раствора платины (II, IV) и родия (III) при совместном присутствии имеет максимумы поглощения при длинах волн 218 и 251 нм, что согласуется с литературными данными [2, 7]. Максимум при 218 нм соответствует преимущественному присутствию в растворе комплекса  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  и *цис*- и *транс*-комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ . Второй максимум поглощения расположен при 251 нм, что соответствует гексахлорокомплексам платины (II), платины (IV) и родия (III) [2].

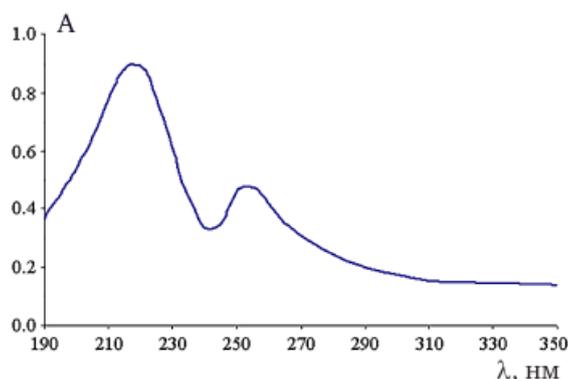


Рис. 1. Спектр поглощения хлоридного свежеприготовленного раствора платины (II, IV) и родия (III) при совместном присутствии в 0,01 М HCl

Ранее [18, 19] нами было изучено сорбционное концентрирование Pt и Rh из индивидуальных хлоридных растворов (табл. 2.). В отличие от платины, родий выбранные аниониты извлекали на довольно низком уровне, что можно объяснить большей кинетической инертностью его комплексов.

Сорбционное извлечение этих металлов при совместном присутствии в зависимости от кислотности растворов представлено в таблицах 3 и 4. Как следует из этих данных, извлечение платины и родия на выбранных анионитах из растворов при совместном присутствии происходит на более высоком уровне, чем из их индивидуальных растворов.

Таблица 2

**Результаты по сорбционному концентрированию Pt и Rh из индивидуальных хлоридных растворов ( $C_0$  (Pt)= $C_0$  (Rh)=0,25 ммоль/л; C (HCl)=2,0 моль/л)**

	R, %		
	Purolite A 500	Purolite S 985	AM-2Б
Pt	85	95	94
Rh	20	82	45

Таблица 3

**Результаты по сорбционному концентрированию Pt в присутствии Rh из хлоридных растворов ( $C_0$  (Pt)= $C_0$  (Rh)=0,25 ммоль/л)**

Марка сорбента	Параметры сорбции	C (HCl), моль/л					
		4,0	2,0	1,0	0,5	0,1	0,01
S 985	Dcp, мл/г	632	835	844	1471	1735	3151
	Rcp, %	86,3	89,3	89,4	93,4	94,6	96,9
A 500	Dcp, мл/г	583	802	900	1918	2093	5486
	Rcp, %	85,4	88,9	90,0	95,1	95,4	98,2
AM-2Б	Dcp, мл/г	696	818	952	1342	2302	7071
	Rcp, %	87,4	89,1	90,5	93,17	95,8	98,6

Таблица 4

**Результаты по сорбционному концентрированию Rh в присутствии Pt из хлоридных растворов ( $C_0$  (Pt)= $C_0$  (Rh)=0,25 ммоль/л)**

Марка сорбента	Параметры сорбции	C (HCl), моль/л					
		4,0	2,0	1,0	0,5	0,1	0,01
S 985	Dcp, мл/г	1143	1554	1584	1594	1635	3024
	Rcp, %	91,9	93,9	94,0	94,1	94,2	96,8
A 500	Dcp, мл/г	119	120	125	169	181	223
	Rcp, %	54,4	54,5	55,5	62,8	64,4	69,1
AM-2Б	Dcp, мл/г	99	146	226	235	303	355
	Rcp, %	50,7	59,4	69,3	70,2	75,2	78,0

Как видно из представленных данных, все исследуемые иониты извлекают платину из хлоридных растворов на уровне не менее 85%. Родий эти сорбенты извлекают значительно хуже, за исключением анионита Purolite S 985. Как видно, степень извлечения Pt и Rh исследуемыми анионитами увеличивается с уменьшением кислотности раствора. Этот эффект вызван структурой функциональных групп сорбентов.

Известно [10], что способность комплексообразующих ионитов (AM-2Б и Purolite S 985) к образованию ионитных комплексов определяется степенью протонирования их функциональных групп. В связи с ростом pH контактирующих растворов увеличивается степень депротонирования атомов азота аминогрупп этих сорбентов, то есть их способность к комплексообразованию возрастает. Таким образом, в сильноокислой среде ( $C_{\text{HCl}} = 4$  моль/л), где функциональные группы полностью протонированы, слабоосновные аниониты сорбируют хлоридные комплексы платины (II, IV) и родия (III) исключительно по ионообменному механизму. При понижении кислотности раствора, когда происходит депротонирование функциональных групп, кроме анионного обмена между платиной, родием и атомами азота функциональных групп, имеет место дополнительное комплексообразование. Сильноосновные аниониты с группами четвертичного аммонийного основания, в отличие от слабоосновных сорбентов, не способны к комплексообразованию. Извлечение платиновых металлов для таких сорбентов практически не зависит от pH раствора. В сильноокислых средах с участием этих ионитов имеет место конкуренция между комплексными анионами родия и платины и хлорид-ионами в процессе ионного обмена. Соответственно, чем меньше в растворе хлорид-ионов, тем слабее проявляется их конкурирующее влияние, поэтому наблюдается рост поглощения Pt и Rh на анионите Purolite A 500.

Кроме того, более низкое извлечение родия (III) на фоне платины (II, IV) можно объяснить большей кинетической инертностью его хлоридных комплексов, особенно в слабых кислых средах, что связано с присутствием нейтральных и заряженных аквакомплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  [2].

Для установления механизма сорбционного концентрирования Pt и Rh на выбранных анионитах были сняты КР-спектры этих сорбентов в исходной хлоридной форме и после насыщения их растворами платиновых металлов. На рисунке 2 приведены КР-спектры для анионита Purolite S 985.

Из сравнения спектров анионита S 985 в исходной форме и после насыщения платиной в 0,01 М HCl (рис. 2а) видно, что в спектре появляются две полосы в области  $311$  и  $342$   $\text{см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям связей  $\text{N} \rightarrow \text{Pt}$ , соответствующим комплексообразованию в фазе ионита [20]. Кроме того, эти полосы характеризуют колебания анионов  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в фазе ионита, поглощённых в процессе ионного обмена [10,20]. При сравнении между собой спектров поглощения Pt из 1,0 М и 0,01 М HCl наблюдается сглаживание интенсивностей полос в области  $311$  и  $342$   $\text{см}^{-1}$  в случае сильноокислого раствора, что объясняется протонированием атомов азота функциональных групп анионита S 985.

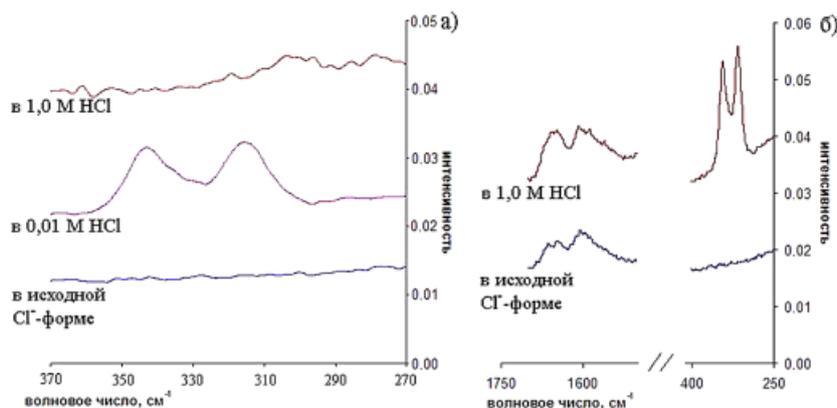
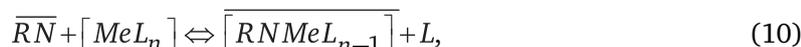
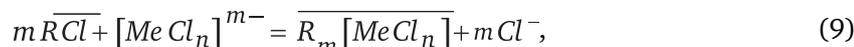


Рис. 2. КР-спектры анионита Purolite S 985, насыщенного раствором:  
а) платины; б) родия

В КР-спектрах этого сорбента после насыщения раствором родия появляются две ярко выраженные полосы при  $343$  и  $315$   $\text{см}^{-1}$ , что соответствует колебаниям связи  $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$  в ионите [10, 20]. При этом полоса в области  $343$   $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям комплексного аниона  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , сорбированного по ионообменному механизму (рис. 2б).

Таким образом, приведенные данные указывают на смешанный механизм сорбции хлоридных комплексов платины (II, IV) и родия (III) анионитом Purolite S 985, протекающий согласно уравнениям для ионообменного механизма (уравнение 9) и механизма комплексообразования (уравнение 10). Для сильноосновного анионита Purolite A 500 процесс сорбционного концентрирования Pt и Rh протекает по ионообменному механизму (уравнение 9), а для среднеосновного анионита АМ-2Б – комплексообразованием металла с функциональными группами сорбента (уравнение 10) в случае родия, и смешанным механизмом для сорбции платины (уравнения 9, 10):



где Me = Pt (Rh), L = Cl<sup>-</sup>, n = 4, 6 (для Pt) и 6 (для Rh), m = 2 (для Pt) и 3 (для Rh).

Нами были построены изотермы сорбции для исследуемых анионитов. На рис. 3 приведены таковые на примере анионита Purolite S 985. Известно, что форма этих кривых характеризует избирательность сорбции [10,11,13].

Как видно из рисунка 3, изотермы имеют выпуклый характер, свидетельствующий о селективности ионитов по мере протекания ионообменного процесса. Такие изотермы относятся к типу изотерм Лэнгмюра, которые описываются следующим уравнением:

$$OE = OE_{\infty} \frac{K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}, \quad (11)$$

где OE – равновесная обменная ёмкость, ммоль/г;

OE<sub>∞</sub> – максимальная равновесная обменная ёмкость, ммоль/г;

C<sub>p</sub> – равновесная концентрация родия (III) или платины (II, IV), ммоль/л;

K – кажущаяся константа равновесия сорбционного процесса, л/ммоль.

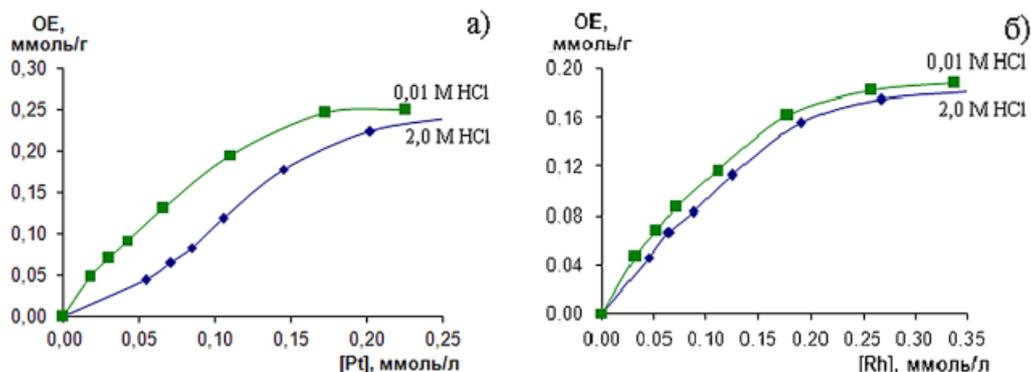


Рис. 3. Изотермы сорбции: а) Pt в присутствии Rh; б) Rh в присутствии Pt на анионите S 985 из свежеприготовленных хлоридных растворов (C (Pt) = C (Rh) = 0,5 ммоль/л)

Уравнение (11) было приведено нами к линейному виду:

$$\frac{1}{OE} = \frac{1}{OE_{\infty}} + \frac{1}{OE_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}. \quad (12)$$

По уравнению (12) были рассчитаны значения максимальной обменной ёмкости, константы ионообменного равновесия и коэффициенты корреляции (табл. 5 и 6).

Таблица 5

**Данные по корреляции полученных изотерм сорбции ионов платины в присутствии ионов родия из хлоридных растворов с линейной зависимостью и параметры уравнения Лэнгмюра**

Марка сорбента	C (HCl) = 2,0 моль/л			C (HCl) = 0,01 моль/л		
	OE <sub>∞</sub>	K	R <sup>2</sup>	OE <sub>∞</sub>	K	R <sup>2</sup>
Purolite A 500	0,33	2,05	0,962	0,41	6,25	0,991
Purolite S 985	0,45	1,71	0,992	0,36	6,33	0,983
АМ-2Б	0,67	1,36	0,970	0,38	8,12	0,993

Таблица 6

**Данные по корреляции полученных изотерм сорбции ионов родия в присутствии ионов платины из хлоридных растворов с линейной зависимостью и параметры уравнения Лэнгмюра**

Марка сорбента	C (HCl)=2,0 моль/л			C (HCl)=0,01 моль/л		
	OE <sub>∞</sub>	K	R <sup>2</sup>	OE <sub>∞</sub>	K	R <sup>2</sup>
Purolite A-500	0,09	1,24	0,945	0,11	1,43	0,947
Purolite S-985	0,49	2,33	0,997	0,32	5,35	0,999
AM-2Б	0,17	1,12	0,964	0,16	1,40	0,986

Как видно из данных таблиц 5 и 6, значения кажущихся констант ионообменного равновесия с участием изучаемых анионитов коррелируют с нашими представлениями о селективности сорбентов.

В таблице 7 представлены значения факторов разделения платины и родия на исследуемых ионитах. Как видно, их значения превышают 1, что указывает на возможность разделения платины и родия при извлечении их из свежеприготовленных хлоридных растворов.

Таблица 7

**Факторы разделения платины и родия**

S	C (HCl)	Purolite A-500	Purolite S-985	AM-2Б
	2,0	5,51	1,20	4,17
0,01	6,46	1,90	5,25	

Итак, в целом, все исследуемые аниониты проявляют высокое сродство к ионам платины (II, IV) и родия (III) при совместном присутствии, особенно комплексообразующий ионит Purolite S 985, который проявляет наилучшие сорбционные свойства.

Далее изучали кинетику сорбции Pt и Rh при совместном присутствии из хлоридных растворов. На рисунке 4 представлены зависимости скоростей протекания процесса концентрирования от времени на примере анионита S 985.

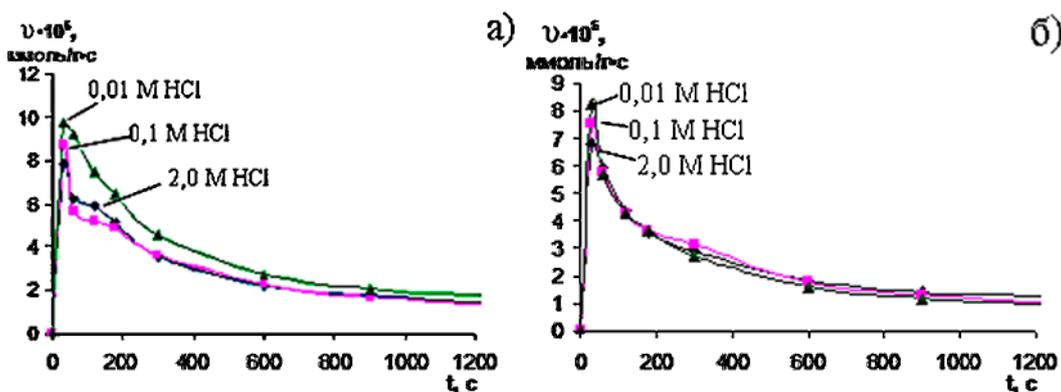


Рис. 4. Зависимости скоростей протекания процесса концентрирования от времени: а) Pt в присутствии Rh; б) Rh в присутствии Pt на ионите Purolite S 985 в зависимости от концентрации HCl (C (Pt)=C (Rh)=0,25 ммоль/л)

Как видно из представленных данных, ионит S 985 обладает хорошими кинетическими свойствами, так как скорость процесса весьма высока. За время 20 мин изучаемые иониты насыщаются платиной в среднем на 50–81 %, а родием – на 36–80 % от своей полной обменной ёмкости. При этом скорость сорбционного концентрирования выше в слабокислых растворах, что согласуется с предполагаемым механизмом процесса. Однако и из сильнокислых растворов извлечение родия и платины осуществляется с высокой скоростью.

Далее нами был выявлен тип кинетики при сорбции платины и родия с использованием модели Бойда–Адамса с соответствующими критериями [13].

На рисунке 5 представлены зависимости функции  $Vt$  от времени, соответствующие указанной модели для гелевой кинетики ионного обмена. Из них видно, что для всех ионитов функция  $Vt = f(t)$  носит прямолинейный характер. Это означает, что в данном случае кинетика является внутридиффузионной, то есть определяется взаимодиффузией ионов внутри зерна ионита.

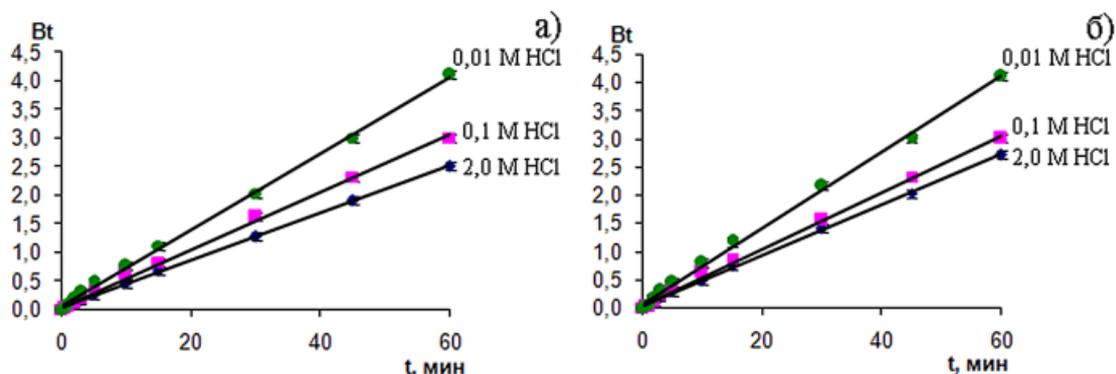


Рис. 5. Зависимость функции  $Vt$  от  $t$  согласно представлениям модели Бойда–Адамса для гелевой кинетики: а) Pt в присутствии Rh; б) Rh в присутствии Pt на ионите Purolite S 985 в зависимости от концентрации HCl ( $C(Pt) = C(Rh) = 0,25$  ммоль/л)

Таблица 8

**Времена полуобмена, коэффициенты диффузии и скорости процесса сорбционного концентрирования Pt (II, IV) и Rh (III) при совместном присутствии из хлоридных свежеприготовленных растворов**

Марка ионита		C (HCl)	$t_{1/2}$ , с	$D \cdot 10^8$ , $cm^2/c$	$v \cdot 10^5$ , ммоль/г·с
A 500	Pt	2,0	427	3,71	1,60
		0,1	356	4,45	2,57
		0,01	306	5,18	2,80
	Rh	2,0	1363	1,16	0,79
		0,1	905	1,75	0,90
		0,01	658	2,41	1,23
S 985	Pt	2,0	308	5,15	3,45
		0,1	206	7,69	4,08
		0,01	174	9,11	6,41
	Rh	2,0	363	4,37	2,61
		0,1	258	6,14	3,56
		0,01	182	8,71	3,76
AM-2Б	Pt	2,0	531	7,64	1,84
		0,1	338	12,00	2,04
		0,01	307	13,21	2,98
	Rh	2,0	1501	2,70	0,83
		0,1	517	7,85	1,62
		0,01	488	8,31	2,02

Как видно из представленных в таблице 8 данных, коэффициенты диффузии для выбранных нами анионитов имеют порядок  $10^{-8}$ , процесс сорбционного концентрирования протекает со скоростью порядка  $10^{-5}$  ммоль/г·с. С увеличением концентрации кислоты в растворе время полуобмена уменьшается, а коэффициенты диффузии увеличиваются для всех сорбентов. В случае извлечения родия коэффициенты диффузии больше, чем для сорбции платины, а время полуобмена наступает быстрее. Таким образом, кинетические параметры согласуются с нашими представлениями о селективности процесса.

На основании полученных результатов можно рекомендовать исследованные аниониты для извлечения хлоридных комплексов платины (II, IV) и родия (III).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бушлаева Т. М. Платиновые металлы и их роль в современном обществе // Соросовский образовательный журнал. 1999. Т. 11. С. 45–49.
2. Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
3. Спектор, О. В., Рюмин, А. Л., Почекутова М. Г. Методы извлечения платиновых металлов из отработанных катализаторов // Цветные металлы. 1998. Т. 7. С. 31–39.
4. Fontas C., Hidalgo M., Salvado V. Adsorption and preconcentration of Pd (II), Pt (IV) and Rh (III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE) // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2009. V. 27. P. 83–96.
5. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов. Л.: Наука, 1991. – 248 с.
6. Чугаев Л. В. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1987. – 433 с.
7. Бимиш, Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. – 468 с.
8. Livingstone S. E. The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum. Oxford: Pergamon Press, 1967. – pp. 155–180.
9. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. – 617 с.
10. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты М.: Химия, 1980. – 356 с.
11. Helfferich F. Ion Exchange. New York: McGraw Hill, 1962. – 350 pp.
12. Helfferich F. Ion exchange kinetics. In: Marinsky J. A. (Ed.) Ion exchange. A Series of Advances. Buffalo, New York: McGraw Hill, 1967, pp. 281–331.
13. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. – 243 с.
14. Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. New York: Wiley and Sons, 1969. – 410 pp.
15. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1985. – 455 с.
16. Сеницын Н. М., Бушлаева Т. М. Химия галогенидных комплексов металлов платиновой группы. М.: Росвузнаука, 1992. – 79 с.
17. Бушлаева Т. М., Умрейко Д. С., Новицкий Г. Г. Химия и спектроскопия галогенидов металлов платиновой группы. Минск: Изд-во Университетское, 1990. – 241 с.
18. Kononova O. N., Leyman T. A., Melnikov A. M., Kashirin D. M., Tselukovskaya M. M. Ion exchange recovery of platinum from chloride solutions // Hydrometallurgy. 2010. V. 100. P. 161–167.
19. Kononova O. N., Goncharova E. L., Melnikov A. M., Kashirin D. M., Kholmogorov A. G., Konontsev S. G. Ion Exchange Recovery of Rhodium (III) from Chloride Solutions by Selective Anion Exchangers // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2010. V. 28 (3). P. 388–402.
20. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В УГЛЯХ И ЗОЛЕ УГЛЕЙ КУЗБАССА, ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СИБИРСКОГО РЕГИОНА**

*В.А. Салихов*

Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк, Россия

Развитие научно-технического прогресса, внедрение научных достижений в различных областях промышленности (авиационной, космической и т.д.) привели к увеличению потребности во многих цветных и редких металлах, но наиболее востребованы эти металлы в металлургической промышленности, где производится около 70-ти различных металлов, а также в машиностроительном комплексе. В последнее десятилетие мировая добыча возросла на: ниобия – 35%, тантала – 15%, титана – 32%, меди и сурьмы – 30%, молибдена – 24%, олова и бокситов – на 10% [1, 2, 3].

Размещение производств по добыче металлов и сама добыча определяется рядом факторов: геологическим (минерагенической специализацией территории), экономическим (спросом на минеральное сырье, условиями разработки месторождений), историческим (формированием инфраструктуры горнодобывающих и горно-металлургических районов), политическим (в основном, экспортно-импортной политикой) и социальным (сохранением и созданием рабочих мест с помощью поддержки правительства, т.е. специальных государственных социальных программ).

Важным аспектом для развития минерально-сырьевой базы металлических полезных ископаемых являются факторы размещения металлургического производства: сырьевой (расположенность производства вблизи источников минерального сырья), топливно-энергетический (близость производства к дешевым источникам электроэнергии) и т.д.

В настоящее время большое значение приобретает потребительский фактор (емкость рынков сбыта), а также транспортный фактор. Важной тенденцией для металлургических предприятий является тяготение к центрам потребления металлов, имеющим соответствующую инфраструктуру, подготовленную квалифицированную рабочую силу и т.д. Кроме того, наблюдается установление тесных связей металлургических предприятий с их клиентами, координация в планировании производства и сбыта.

Для предприятий цветной металлургии в мире сейчас отмечается усиление энергетической ориентации в размещении предприятий отрасли, что объясняется развитием металлургии легких цветных и редких металлов. Кроме того, наблюдается сдвиг металлургического производства в развивающиеся страны в большей мере обеспеченные минеральным сырьем.

В целом же, в результате проведенного теоретического анализа МСБ редких и цветных металлов можно сделать следующие выводы:

- металлические полезные ископаемые, в том числе цветные и редкие металлы, востребованы во многих отраслях промышленности мира;
- потребление цветных и редких металлов растет во всем мире, при этом в развивающихся странах преобладают нижние стадии производственного цикла, а в экономически развитых странах – высокие стадии (в том числе производство редких металлов);
- экономически развитые страны проводят политику консервации собственных запасов минерального сырья, увеличивают импорт (например, Бельгия, производит металлы, не имея собственной МСБ);
- значительный объем в производстве цветных и редких металлов занимает вторичное сырье, при этом экспортируют вторичное сырье и металлические полупродукты не только развивающиеся, но и развитые страны (экспорт полупродуктов алюминия и титана в развитые страны связан с высокой энергоемкостью производства);
- формальная обеспеченность минеральным сырьем по большинству цветных и редких металлов высокая (десятки и сотни лет), а реальная обеспеченность, с учетом роста добычи и потребления металлов и ухудшения горно-геологических и экономико-географических условий эксплуатации рудных месторождений, значительно меньше.

Все вышеперечисленные факторы и тенденции развития горно-металлургического производства существенно влияют на развитие МСБ ценных редких и цветных металлов и в мире и в Российской Федерации.

Анализ МСБ цветных и редких металлов в Российской Федерации показывает, что РФ, несмотря на кризисные явления переходного периода, по-прежнему занимает ведущие места по запасам, добыче и потреблению большинства цветных металлов. В то же время следует отметить, что практически все месторождения цветных металлов России отличаются сложными географо-экономическими условиями эксплуатации, что снижает рентабельность их освоения. Как следствие, доля активных запасов снижается, из-за высоких цен на электроэнергию и транспортные перевозки более половины разведанных месторождений цветных и редких металлов нерентабельны. При этом в связи с постепенным подъемом отечественной промышленности к 2020 году в стране прогнозируется рост потребления цветных металлов (примерно в 1,5–2 раза) [1].

Анализ МСБ редких металлов в Российской Федерации показывает также, что потребление редких металлов во всем мире активно растет и обязательно будет расти в России; российская МСБ обладает крупными запасами практически всех редких металлов, но в качественном отношении нуждается в улучшении; развития МСБ стратегических редких металлов требуют интересы национальной безопасности. К списку стратегических видов минерального сырья, утвержденному распоряжением Правительства РФ № 50 от 16.01.1996 г., из числа редких металлов отнесены Li, Be, Nb, Ta, TR<sub>y</sub>, Zr, Ge, Re, Sc [3].

Таким образом, проведенный анализ МСБ цветных и редких металлов в мире и в РФ подтверждает актуальность использования ценных цветных и редких металлов, содержащихся в отходах минерального сырья. В Кемеровской области накоплены значительные объемы отходов минеральной продукции, значительную часть которых составляют золошлаковые отходы углей. Они соответствуют определению техногенных месторождений, как многотоннажных скоплений отходов добычи и переработки минерального сырья, которые можно использовать с народно-хозяйственным эффектом. При этом возможно формирование таких месторождений по видам попутных полезных компонентов с учетом их состава и концентрации.

Комплексная геолого-экономическая оценка месторождений, основанная на учете основных и попутных полезных компонентов, существенно повышает экономический потенциал разведанных запасов, позволяет вести их рациональную разработку, а также способствует введению в эксплуатацию малорентабельных месторождений. В настоящее время разработаны технологии извлечения из минерального сырья и отходов многих ценных металлов, прошедшие лабораторные и полупромышленные испытания. Ряд металлов извлекается в небольших количествах промышленным способом (Ge, V, Ti, Zr). Например, извлекается в небольших объемах из хибинских апатитовых месторождений нефелин, сфен для получения титановых продуктов, бадделейт для получения циркония. В целом, комплексная разработка проводится недостаточно, а накапливаемые отходы добычи и переработки минерального сырья, т. е. техногенные месторождения также используются в малых объемах. Это объясняется недостаточным финансированием НИОКР, высокой себестоимостью опытных технологий, экологической опасностью разрабатываемых методов по извлечению металлов. В то же время, снижение рентабельных запасов рудных полезных ископаемых предполагает необходимость извлечения металлов из комплексных руд, а также их извлечение из техногенных месторождений. Эффективность разработки техногенных месторождений, по мнению автора, можно оценить с помощью дифференциальной ренты I (в сравнении с рудными месторождениями) и II (в сравнении методов извлечения металлов из отходов минерального сырья), а также с помощью динамической ренты (дополнительный доход в поздние периоды времени).

Основополагающими методологическими принципами при экономической оценке техногенных месторождений являются принципы системности и комплексности. Принцип системности позволяет рассматривать не только геологические, но и технологические, а также социально-экономические и экологические аспекты реализации проектов по извлечению металлов, например из отходов угольной продукции. Принцип комплексности позволяет проводить исследования на основе горно-геологических и социально-экономических методов. Большое значение имеет принцип динамичности, а также принцип опережающего развития. Принцип динамичности предусматривает систематическое отслеживание ситуации, особенно внешних социально-экономических и экологических факторов, для принятия адекватных решений. Принцип опережающего развития позволяет прогнозировать ситуацию на рынках минерального сырья на 10–20 лет.

Одним из перспективных направлений обеспечения металлургической промышленности ценными и остродефицитными металлами является использование углей и угольных отходов, которые оцениваются как потенциальная сырьевая база металлургической промышленности. Например, золо-шлаковые отходы США могли бы обеспечить не менее половины годовой потребности страны в таких элементах, как As, Be, Co, Ga, Ge, Hf, Nb, Se, Sr, Te, Tl, Y, а также в редкоземельных элементах. Из этих отходов даже при современных технологиях могут извлекаться такие металлы, как Al, Cd, Ga, Ge, Fe, Mo, Ti, V и Zn. Отдельные угли с повышенным (более 5 г/т) содержанием германия рассматриваются как руды [4].

Кузнецкий бассейн является одним из крупнейших каменноугольных бассейнов мира с разведанными запасами углей около 60 млрд т, включая 30 млрд т коксующихся углей и около 20 млрд т углей особо ценных марок; ежегодная добыча составляет более 100 млн т. Оценка содержания ценных цветных и редких металлов в угольных месторождениях по геолого-экономическим районам Кузбасса, проведенная по данным полученным автором, а также на основе теоретического анализа работ других исследователей, показала следующее:

1) На месторождениях Кузбасса отмечены аномалии ряда ценных редких и цветных металлов (таких как: Ti, Zr, V, W, Y, Co, Ga, Ge, Nb, Be), которые, чаще всего, приурочены к участкам тектонических нарушений пластов, особенно если пласты расположены вблизи интрузивных массивов.

2) В основном, повышенные концентрации этих металлов наблюдаются в южных и юго-восточных геолого-экономических районах (Байдаевский, Бачатский, Мрасский, Томь-Усинский, Ускатский, Осинский).

3) Практический интерес, с точки зрения концентраций металлов, рекомендуемым к оценке, могут представлять титан и цирконий, а также ряд цветных и редких металлов (Sr, Zr, Pb, Cu, V). При условии комплексного извлечения интерес представляют также Ga, Ge, Be, Nb, W.

4) Собственно цветные металлы образуют, как правило, незначительные аномалии в зонах тектонической нарушенности пластов, которые чаще всего связаны с расположенными гипсометрически ниже рудными телами полиметаллических месторождений. Повышенные концентрации по пластам образует только алюминий (до 10% и выше).

5) Средние содержания в углях редких и редкоземельных металлов близки к кларковым содержаниям или ниже них; практический интерес (при селективной отработке и комплексном извлечении) представляют аномалии металлов, приуроченные к зонам тектонических нарушений.

6) Ряд цветных металлов (медь, цинк, свинец), образующих на отдельных угольных месторождениях по пластам аномалии гидротермального генезиса могут извлекаться в комплексе с редкими металлами, а алюминий (при наличии потребностей и технологий) отдельно.

7) Особый практический интерес представляют золо-шлаковые отходы переработки углей, в которых содержание ценных цветных и редких металлов может возрастать на порядок и более.

8) В кузнецких углях не выявлены устойчивые концентрации благородных металлов (золота, платины и серебра), которые представляли бы практический интерес.

9) Содержание радиоактивных элементов (урана и тория) в кузнецких углях ниже, чем в других угольных бассейнах, но следует выявлять их аномальные концентрации, представляющие экологическую опасность.

10) Содержание ряда токсичных металлов (ртуть, хром, мышьяк и др.) в кузнецких углях не превышает, как правило, 2–3 г/т, а чаще всего оно ниже; их извлечение может производиться в комплексе с ценными цветными и редкими металлами, в первую очередь из экологических соображений.

Таким образом, наибольший интерес для практического использования представляют титан и цирконий, а с учетом комплексного извлечения – цинк, барий и ванадий, в отдельных случаях – марганец и иттрий, а в перспективе – стронций, ниобий, галлий и германий. Выявлены токсичные и потенциально токсичные элементы (мышьяк, бериллий, марганец, никель, свинец, хром и др.), но их содержание значительно меньше ПДК, поэтому целесообразно их попутное извлечение.

Практический интерес к комплексному использованию минерального сырья подкрепляется в последнее время совершенствованием и созданием новых технологических схем обогащения и извлечения металлов. Например, имеется целый ряд технологических решений, позволяющих эффективно утилизировать некоторые виды золо-шлаковых

отходов с целью извлечения из них полезных компонентов. Таким образом, еще в середине XX века извлекали алюминий и железо. Содержание алюминия в углях превышает 10%, что делает возможным его промышленное извлечение. Магнитная фракция содержит от 30 до 60% железа, а также в небольших количествах кобальт, никель, титан и другие ценные цветные и редкие металлы [4].

В Кемеровской области расположены крупные металлургические предприятия черной и цветной металлургии (ЗСМК, НКМК, заводы Новокузнецкий алюминиевый и «Кузнецкие ферросплавы»). Учитывая низкое качество и трудоемкость обогащения местных алюминиевых руд (бокситов и нефелиновых сиенитов), алюминий можно рассматривать перспективным дополнительным минеральным сырьем. Низкая обеспеченность Сибирского региона рентабельными железорудными месторождениями делает перспективным извлечение железа и других черных металлов из золо-шлаковых отходов [5].

Непосредственно из углей в процессе коксования либо из зол уноса при энергетическом сжигании получают германий. Основным источником его получения в СССР являлся уголь. Германий производится в основном на коксохимических заводах из донецких углей или из богатых германием энергетических углей. Хорошо отработана технология комплексного извлечения германия, галлия и других редких элементов из зольных уносов. Перспективно получение из углей скандия, очень дорогого металла с небольшими объемами добычи и в России, и в мире, однако крайне затруднен процесс предварительного обогащения золы: первичное вскрытие и перевод металла в раствор с выходом 60–80% возможен лишь в автоклаве, что значительно удорожает процесс.

Одним из эффективных способов решения этой проблемы является сорбционное выщелачивание золошлаковых отходов. Аналогично, т.е. с помощью выщелачивания (например, способом термохлорирования), можно извлекать золото, литий, ванадий, вольфрам, иттрий, редкоземельные и другие элементы. Так, из золошлаковых отходов энергетических бурых углей извлекается до 40–67% титана, 45–77% бериллия, 70–87% меди, 50–81% марганца, 74–84% мышьяка, 48–60% ванадия и 62–83% галлия [4].

Предварительные расчеты показывают, что на одном опытном производстве по извлечению металлов из золы методом термохлорирования в течение года можно переработать 2 тыс. т золы и получить около 10 т титана, 10 т циркония, 1 т ванадия и 100 кг галлия. При этом чистая прибыль составит около 30 млн руб. Цех по переработке золошлаковых отходов может входить в состав шахты, а сам проект может работать на основе кооперирования технолого-экономических связей между угледобывающими, перерабатывающими, топливно-энергетическими и металлургическими предприятиями, т.е. включать потребителей угля и поставщиков золы [5].

Расчет устойчивости проекта показывает, что даже при увеличении капитальных и эксплуатационных затрат на 100% ( $\approx$  10–15% в год) и уменьшении выручки также в 2 раза проект окупается за срок до 5 лет.

В 2006 г. рост цен на цветные и редкие металлы значительно опередил увеличение стоимости капитальных и эксплуатационных затрат (табл. 1).

Цены (в 2006 г. по сравнению с 2000 г.) на алюминий, свинец, олово, кобальт возросли в 2 раза; на цинк, никель, галлий – в 3 раза, на ванадий и вольфрам в 4 раза, а на медь – в 5 раз. К декабрю 2008 г. произошло резкое снижение цен на цветные металлы (в 1,5–2 раза), цены на большинство редких металлов до августа 2009 г. оставались устойчивыми и имели тенденции к росту, но затем цены снизились ( $>$  50%). К концу 2009 г. цены на редкие металлы вернулись на уровень августа 2009 г. Цены на цветные металлы в 2009 г., в основном, имели тенденции к снижению, к концу года отмечен незначительный рост цен. Эти данные подтверждают неустойчивый характер рынка ценных цветных и редких металлов. В то же время динамика цен находится в пределах, обеспечивающих устойчивость проекта по извлечению ценных металлов.

Эксплуатация техногенных месторождений позволяет экономить значительные средства (сотни млн руб. и более) на проведение ГРП и строительство горнодобывающих предприятий (косвенный эффект), а также улучшает экологическую ситуацию. Отвалы ТЭС в Кузбассе занимают несколько тысяч га, а их объем около 40 млн т. С учетом высокой стоимости 1 га сельхозугодий ( $>$  1 млн руб.) и расходов за хранение отвалов  $\approx$  20 руб./т в год, экологический эффект значителен и измеряется сотнями млн руб.

Таким образом, при реализации проекта по извлечению ценных металлов из золошлаковых отходов углей, для региона возможно получение значительного суммарного народно-хозяйственного эффекта.

Таблица 1

## Изменение цен на металлы (2000–2006 гг.)

Минеральное сырье и продукты передела	Единица измерения	Цена, долл. США	
		2000 г.	2006 г.
Вольфрам	кг	10	45
Ванадий	кг	10	40
Алюминий металлический	кг	1,5	2,5–3
Стронций металлический	кг	60	120
Медь рафинированная	кг	2–2,5	7–11
Никель	кг	5–8	30–35
Олово	кг	5,5–7	10–15
Свинец	кг	0,6–0,9	1,5–2
Цинк	кг	1–1,3	3,5–4
Молибден	кг	5–10	80
Титан губчатый	кг	10	20
Цирконий губчатый	кг	25	30
Ниобий	кг	60–75	230–240
Галлий	кг	380–400	1200
Германий	кг	825–1300	2500

Кроме того, невысокие затраты на переработку золоотвалов для получения концентрата (по имеющимся данным около 1000 руб./т), возможные льготные налоги на недропользование, на прибыль, снижение НДС, высокие цены на металлы и значение коэффициента извлечения металлов из концентрата  $\approx 1$ , позволяют снизить величину минимального содержания, т. е. извлекать больший спектр ценных цветных и редких металлов.

В Кузбассе ежегодно накапливается до 15 млн т золошлаковых отходов (включая металлургические и другие предприятия), в том числе из 2,6 млн т ежегодного выхода золы и шлака на ТЭС области, 2,4 млн т в виде золошлаковых смесей, способом гидроудаления отправляется в отвалы (в настоящее время их накоплено  $\approx 40$  млн т и не менее 20 млн т можно использовать в бетонах и растворах). С учетом относительно невысоких содержаний большинства цветных и редких металлов в углях (в основном это эпигенетические и, реже, сингенетические аномалии), практический интерес представляет извлечение ценных цветных и редких металлов из золошлаковых отвалов ТЭС, где их запасы могут составить тысячи т, десятки тысяч т и более (табл. 2). Ценные металлы можно также извлекать из зол уноса, где их содержание в 2–3 раза выше, чем в золоотвалах.

Таблица 2

## Содержания ряда цветных и редких металлов в углях Кузбасса

Металл	Содержание в углях, г/т	Концентрации, рекомен- дуемые к оценке, г/т	Максимальное содержание в золе, г/т	Кондиции для руд, %
Титан	100–500	500	5600	10–15
Цирконий	100–500	500	3000	3
Медь	до 15	100	3700	0,5
Свинец	до 25	50	4800	2
Цинк	10–300	100	16000	1
Барий	200	1000	5800	1
Ванадий	до 50	100	5000	1
Вольфрам	до 3	100	1500	0,5–1
Стронций	100–500	1000	2300	5
Ниобий	1–3	100	3000	0,1
Галлий	1–3	20	3000	0,04
Германий	до 1	10	2700	0,1

Учитывая высокую потребность промышленности РФ в титане и цирконии (соответственно: 600–700 и 100 тыс. т в год) и невысокий уровень добычи (5 и 3 тыс. т в год), осуществляемый на Ловозерском и Ковдорском ГОКах (Мурманская область) и, следовательно, высокую долю импорта – необходимо рассмотреть целесообразность попутного извлечения этих дефицитных металлов на основе имеющихся опытных технологий их извлечения из золо-шлаковых отходов (например: выщелачивание, термохлорирование и др.), менее энергоемких по сравнению с традиционными (переработка титан- и цирконсодержащих силикатов). Кроме того, учитывая потребность ядерной техники, электроники в Sr, Y, Ga и Ge необходима тщательная оценка этих и других редких элементов в зольных отвалах ТЭС, с перспективой использования этих металлов в будущем, учитывая технологические возможности их извлечения. Также перспективным представляется комплексное извлечение вместе с редкими металлами и полиметаллов, таких как Cu, Pb, и Zn.

Дальнейшее развитие промышленности Кузбасса, особенно металлургии и машиностроительного комплекса, требует увеличения местной МСБ черных, цветных и редких металлов. Конкурентоспособность горно-металлургических компаний определяется наличием собственной МСБ, сортаментом продукции, консолидацией отдельных производств. Потенциальной МСБ многих ценных цветных и редких металлов являются техногенные месторождения.

В Кемеровской области традиционно развиты отрасли производства горно-металлургического комплекса промышленности. Весомый вклад в экономику страны и области вносят металлургические предприятия – Западно-Сибирский и Новокузнецкий металлургические комбинаты (ЗСМК и НКМК), Новокузнецкий алюминиевый завод, ОАО «Кузнецкие ферросплавы». Черная и цветная металлургии обеспечивают около 40 % объема промышленного производства Кузбасса; 20 % налоговых поступлений в областной бюджет и более 40 % валютных поступлений. В цветной металлургии более 90 % всей продукции в области обеспечивает пятое по величине предприятие в стране – Новокузнецкий алюминиевый завод. Активно работают угледобывающие компании, горнорудные предприятия по добыче и переработке руд черных, цветных и благородных металлов. Сегодня Кемеровская область обеспечивает более 50 % национальной добычи угля (в том числе 79 % – коксующихся марок); более 50 % экспорта углей (в основном, также коксующихся марок).

В то же время следует отметить нестабильность развития экономики Кузбасса. Основные источники поступления денежных средств в бюджет Кемеровской области – налог на доходы физических лиц (примерно 25 %), платежи за пользование природными ресурсами (более 10 %), налог на прибыль (более 10 %) и налог на имущество (около 10 %). Для обеспечения бездефицитности бюджета необходимо увеличение доходов в полтора раза.

В настоящее время рост производства происходит, в основном, в так называемых корпоративных секторах экономики, в которые входят крупные горно-металлургические компании (Евразхолдинг, СУЭК, «Русский алюминий» и другие). В то же время наблюдается спад производства в машиностроении и в других некорпоративных секторах экономики (легкая, пищевая промышленность, сельское хозяйство и т. д.). В экономике области невелика доля малых предприятий (особенно наукоемких), невелики и объемы инвестиций в этот сектор экономики. Кемеровская область отстает от соседних Новосибирской и Томской областей в сфере инновационной активности экономики. Затраты на технологические инновации в Кузбассе в три – десять раз меньше, чем в других индустриальных регионах аналогах.

Одним из вариантов развития наукоемких малых предприятий является создание компактных производств по переработке техногенных отходов и извлечению из них ценных металлов. Эти производства могут быть созданы в составе горных компаний на основе кооперации технолого-экономических связей между энергетическими и угледобывающими предприятиями. Таким образом, малые предприятия получают финансовую поддержку для инновационных преобразований, т. е. для внедрения методов извлечения ценных металлов из техногенных месторождений на основе НТП. Диверсификация производства обеспечит дополнительную прибыль угледобывающим предприятиям, т. е. повысит их финансовую устойчивость в условиях нестабильной работы в сложных горно-геологических условиях.

Из накапливаемых за год зольных отвалов ТЭС на энергетических предприятиях области можно извлечь не менее 100 т Ti, Zr, Sr, > 10 т V и Ga, > 1 т Nb, Ge и ряда других редких металлов. Учитывая тот факт, что для извлечения ценных металлов может быть использовано не менее 20 млн т накопленных в Кемеровской области золоотвалов ТЭС, можно предположить, что объемы извлекаемых металлов из них будут на порядок выше.

Сопоставляя прогнозируемые объемы извлечения ценных металлов из золо-шлаковых отходов углей, накапливаемых на территории области, с потребностями промышленности РФ (табл. 2), можно предположить, что эти металлы могут быть, в первую очередь, востребованы в промышленности Кемеровской области и Сибирского региона. Например, по мнению специалистов, прогнозируемые запасы редких металлов в комплексных апатит-магнетитовых и редкометалльных рудах и их отходах в Мурманской области (ведущем потенциальном источнике стратегического сырья России) составляют миллиарды т (руды Ti), миллионы т (руды Zr), значительны запасы Ta, Nb и других редких металлов. Их годовая добыча может составить от десятков (Ta, Nb) и тысяч т (Li) до десятков (Zr) и сотен тысяч т (Ti). Таким образом, прогнозные показатели запасов и добычи редких металлов здесь в несколько раз выше, чем в золоотвалах ТЭС Кемеровской области.

Металлы, получаемые из золо-шлаковых отходов углей Кузбасса, могут быть востребованы в электротехническом машиностроении Кемеровской области, а также на машиностроительных, ферросплавных и других предприятиях субъектов СФО (Новосибирской и Иркутской областей, Красноярского края). Ряд ценных, дефицитных металлов (таких, как Ti, Zr, Ga, Ge) могут быть востребованы на других российских рынках и, возможно, на внешних рынках. Прибыль от реализации металлов можно, с учетом условий продаж «spot» и «фьючерс», определить по формуле:

$$\Pi = (A_1 \times C_1 + A_2 \times C_2 + A_n \times C_n) - Z, \quad (1)$$

где  $\Pi$  – прибыль от реализации металлов, руб.;

$A_1 - A_n$  – годовое производство сортов металлов, т или кг;

$C_1 - C_n$  – сортовые цены за единицу продукции, руб.;

$Z$  – затраты на производство и реализацию металлов, руб.

Объемы годового производства металлов определяются на основе маркетинговых исследований внутренних и внешних рынков металлов.

Таким образом, золошлаковые отходы углей, накопленные в Кузбассе, можно рассматривать в качестве потенциально перспективной минерально-сырьевой базы для металлургической промышленности. Это особенно важно при возрастании спроса на металлы на внешнем рынке, а в ближайшие годы – и на внутреннем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Козловский Е. А., Малютин Ю. С. Минерально-сырьевые ресурсы в экономике России // Маркшейдерия и недропользование. 2002. – № 2. – С. 8–28, 2002. – № 3. – С. 6–18.
2. Новиков А. А., Благутин Ю. Л., Пинчук А. В. Задачи укрепления и расширения минерально-сырьевой базы цветной металлургии в России // Горный журнал. – 2003. – № 10. – С. 58–62.
3. Минерально-сырьевая база редких металлов в России: состояние и пути развития / М. Ф. Колин, Т. Ю. Усова, Т. И. Зуева, Д. С. Ключарев и др. // Разведка и охрана недр. – 2004. – № 11. – С. 32–37.
4. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / Арбузов С. И., Ершов В. В. Поцелуев А. А., Рихванов Л. П. – Кемерово, 1999. – 248 с.
5. Салихов В. А. Научные основы и совершенствование геолого-экономической оценки попутных полезных компонентов угольных месторождений (на примере Кузбасса) / В. А. Салихов; СибГИУ. – 2-е изд., перераб. и доп. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2008. – 249 с.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ОТХОДОВ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

*А.Г. Касиков, А.М. Петрова, В.Т. Калинин*

Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии  
редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

В последнее время вопросы, посвященные рециклингу рения, приобрели особую актуальность. Связано это со многими факторами, но, в первую очередь с ростом цен на металл из-за возникшего в последние годы дисбаланса спроса-предложения на рынке рения. Цены на металл достигли своего пика в 2008 г. (10560 \$/кг) [1], и в настоящее время, несмотря на экономический кризис, остаются на довольно высоком уровне (6600 \$/кг) [1].

Особый интерес России в этом вопросе также связан с потерей в конце XX в. основных производственных мощностей и сырьевых ресурсов рения, отошедших после распада СССР союзным государствам (Казахстан, Узбекистан, Армения), что в настоящее время привело к практически полной зависимости отечественного машиностроения от импорта данного металла. Поскольку ренийсодержащие сплавы используются преимущественно для нужд авиакосмической промышленности, которая является стратегически важной для любого государства, развитие собственного производства рения является приоритетным направлением. В условиях отсутствия промышленно освоенных сырьевых ресурсов одним из наиболее перспективных видов рениевого сырья являются богатые металлом (до 7–9% [2]) отходы сложнолегированных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). По оценке «ВИАМ» [3], ежегодное количество отходов ЖНС в России достигает порядка 25–35 т. Даже если принять среднее содержание рения в таких отходах 2,5%, то при организации эффективной переработки текущих объемов отходов можно ежегодно получать порядка 700 кг металла. Кроме того, многокомпонентные сплавы содержат целый ряд ценных и дорогостоящих, редких и цветных металлов (W, Mo, Nb, Ta, Ni, Co, Cr и др.), которые также могут и должны быть регенерированы при их переработке, обеспечивая комплексность использования сырья.

На сегодняшний день предложен ряд технологий рециклинга рения из сплавов [4], тем не менее, как отмечает авторитетный эксперт по малым металлам А. Липпман [5], способы переработки, пригодные для отходов ЖНС, пока довольно дорогостоящи (1 кг вторичного рения обходится ~3000 долл./кг) и малоэффективны (выход ~70%), поэтому их внедрение в промышленных масштабах весьма ограничено. Разработка эффективных технологий извлечения рения из отходов ЖНС на сегодняшний день остается актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена разработке технологии рециклинга рения из следующих продуктов:

- из отходов полирования (шлифотходов) деталей из ЖНС типа ЖС-32 (рис. 1), представляющих собой мелкодисперсный порошок с размером частиц <0,16 мм (>95 масс. %);
- из лома деталей из сплава ЖС-32 – кусковых отходов ЖНС массой до 5 кг (рис. 2).

### **Измельчение кусковых отходов ЖНС**

Поскольку ЖНС являются многокомпонентным продуктом, для разделения металлов преимущественно используют гидрометаллургические методы [4]. При этом одной из проблем является необходимость измельчения кусковых отходов эксплуатации ЖНС (например, лопаток и элементов турбинных двигателей массой до нескольких кг) в связи с их высокими прочностными характеристиками. На основе опыта переработки твердых никелевых сплавов [4] нами для измельчения кусковых отходов из сплавов типа ЖС-32 предложено высокотемпературное сплавление кускового материала с гранулированным алюминием. При температуре 1500–1700 °С в течение 0,5 часа в индукционной



Рис. 1. Ренийсодержащие отходы полирования изделий из жаропрочных никелевых сплавов



Рис. 2. Лом деталей из жаропрочного никелевого сплава ЖС-32

печи удалось получить гомогенный сплав из ~4 кг шихты с массовым соотношением  $m$  (сплава):  $m(\text{Al}) = 5:1$ . При этом никелевая основа ЖНС перешла в форму алюминида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , отличающуюся низкотемпературной хрупкостью, что позволило измельчить полученный сплав после остывания на стандартном оборудовании (щековая дробилка, дисковый истиратель). Гранулометрический состав полученного диспергированного сплава и химический состав исходных и диспергированных отходов ренийсодержащих сплавов представлен в таблицах 1 и 2 соответственно.

#### Выщелачивание отходов ЖНС

Анализ технологических решений, предложенных для переработки отходов ренийсодержащих сплавов (подробно см. в [4]), показал, что способы извлечения рения из многокомпонентных сплавов независимо от метода разложения можно свести к двум типам:

- 1) с прямым переводом рения из отходов в раствор (например, методом окислительной отгонки  $\text{Re}_2\text{O}_7$  с улавливанием возгонов в раствор, окислительно-термическим разложением с последующим выщелачиванием плава водой, электрохимическим окислением или кислотным выщелачиванием в окислительных условиях);
- 2) с выщелачиванием основных компонентов сплава и концентрированием рения в остатке и дальнейшим его извлечением из остатка (в основном предложены электрохимические и кислотные методы растворения основы).

Нами опробован способ кислотного выщелачивания ренийсодержащих отходов сплавов в окислительных условиях и в отсутствие окислителя.

Лабораторные эксперименты по выщелачиванию мелкодисперсных продуктов проводили в термостатируемых открытых стеклянных реакторах на основе элементов ИКА Werke объемом до 2 л с механическим перемешиванием.

Таблица 1

**Гранулометрический состав измельченного продукта, полученного после плавки кусковых отходов с алюминием**

Фракция, мкм	250–300	200–250	160–200	125–160	71–125	40–71	-40
Содержание, масс. %	13,06	9,54	10,45	13,80	15,00	16,25	21,90

Таблица 2

**Состав исходных продуктов**

Продукт	Содержание элементов, масс. %								
	Ni	Co	Cr	Mo	W	Re	Al	Ta	Nb
Сплав ЖС-32	61,0	9,0	4,9	1,0	8,5	2,6	5,9	2,1	1,6
Шлифотходы	61,0	6,8	3,4	0,9	4,3	2,3	18,2	1,6	1,1
Измельченный сплав с Al	48,0	6,3	3,1	0,9	6,5	1,5	32,0	1,1	0,7

Выщелачивание ренийсодержащих отходов в окислительных условиях производили растворами 1,5–6 моль/л  $H_2SO_4$  при  $T:Ж=1:10–20$  и температуре 70–85 °С. При этом, поскольку предварительно было установлено, что введение перекисного окислителя в начале процесса нежелательно из-за высокой интенсивности взаимодействия активного мелкодисперсного материала с  $H_2SO_4$  с бурным выделением  $H_2$  и саморазогревом реакционной смеси до 70–90 °С, первые 2–3 ч процесс вели без добавления окислителя. Затем, после преимущественного окончания реакции металлических компонентов с  $H_2SO_4$ , в реакционную смесь постепенно вводили окислитель (в течение 1,5–2 ч). В качестве окислителя были опробованы растворы  $H_2O_2$ ,  $Na_2S_2O_8$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $K_2S_2O_8$ . Удовлетворительные результаты были получены лишь при использовании первых двух реагентов, поскольку в последних двух случаях происходило недостаточное извлечение компонентов сплава в раствор из-за образования никель-аммонийных квасцов, либо низкой растворимости перрената калия. Раствор окислителя в процессе выщелачивания подавали в реактор либо дискретными порциями каждые 10 мин из расчета  $V_{конц.ок-ля}:V_{р-ра}=1:5$ , либо непрерывно покапельно со скоростью, необходимой для поддержания заданного значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Непрерывную подачу окислителя в реакционную смесь осуществляли с помощью микродозировочного перистальтического насоса Masterflex C/L. ОВП в процессе выщелачивания контролировали путем его измерения в реакционной смеси относительно насыщенного хлорсеребряного электрода на цифровом вольтметре ЦЦ-300.

Для кислотного выщелачивания основы сплава были опробованы серная и соляная кислота. Процесс аналогично описанному выше до полного окончания реакции металлических компонентов с минеральной кислотой (2–4 ч). Поскольку при взаимодействии мелкодисперсного сплава с  $HCl$  реакция проходила с бурным выделением  $H_2$ , в данном случае проводили дробную загрузку материала в реактор.

Анализ полученных растворов на цветные металлы производили методом ААС на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu ICPE-9000, на рений и тугоплавкие металлы растворы анализировали методом ААС ICP на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Plasma-400»

Установлено, что кислотное выщелачивание без окислителя приводит к незначительному переходу рения в раствор при преимущественном растворении никелевой основы (табл. 3). При этом степень сокращения твердой фазы достигает 82 масс. %, что позволяет значительно сконцентрировать рений в нерастворимом остатке, где его содержание может возрастать до 9,3 масс. %. Следует отметить, что использование для выщелачивания основы соляной кислоты предпочтительно, поскольку последующее разделение цветных металлов в хлоридных средах не представляет затруднений. Из твердого концентрата, содержащего помимо  $Re$  также  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $W$ , рений может быть извлечен как гидрометаллургическими способами, так и высокотемпературной отгонкой в виде  $Re_2O_7$ .

Таблица 3

**Степень извлечения некоторых элементов в раствор при выщелачивании измельченного сплава с  $Al$  без добавления окислителя.  $T:Ж=1:15$ ,  $T=80\text{ °С}$ ,  $\tau=3\text{ ч}$**

$C_{к-ты}$ , моль/л	Кислота	E, %		
		Ni	Mo	Re
1,5	$H_2SO_4$	89,8	–	1,5
2,5	$H_2SO_4$	94,2	11,5	2,0
3,0	$H_2SO_4$	95,4	13,0	2,1
4,0	$H_2SO_4$	92,5	20,0	5,6
5,0	$H_2SO_4$	96,2	30,1	8,0
3,0	$HCl$	55,2	20,2	0,3
6,0	$HCl$	83,2	–	0,8

Введение окислителя в процесс кислотного выщелачивания заметно увеличивает извлечение рения. Поскольку для селективного экстракционного извлечения рения предпочтительна сернокислотная среда, выщелачивание отходов сплава в присутствии окислителя проводили растворами  $H_2SO_4$ . В таблице 4 представлены результаты по извлечению рения и некоторых металлов из ренийсодержащих шлифотходов при использовании концентрированных растворов различных окислителей. Очевидно, что наиболее удоб-

ным окислителем является пероксид водорода, применение которого не только позволяет эффективно перевести рений в раствор, но и не приводит к введению дополнительных примесей. Использование концентрированных растворов  $H_2SO_4$  (10 N) для выщелачивания необходимо для эффективного растворения основы цветных металлов с получением достаточно кислых растворов выщелачивания, из которых возможно селективное извлечение рения по способу [6].

Таблица 4

**Степень извлечения элементов в раствор при окислительном сернокислотном выщелачивании шлифотходов сплава типа ЖС-32.  
C( $H_2SO_4$ )=5 моль/л, T:Ж=1 : 15, T=80 °C,  $\tau$ =6 ч**

Окислитель, $V_{ок-ля} : V_{р-ра} = 1 : 5$	Извлечение элементов, %				
	Ni	Co	Cr	Re	Mo
$HNO_3$	99,9	99,9	98,3	98,6	77,2
$H_2O_2$	99,8	99,8	98,2	99,8	80,0
$Na_2S_2O_8$	98,8	–	–	70,0	66,9

Дополнительные эксперименты по оптимизации расхода окислителя показали, что для практически полного извлечения рения из отходов сплава достаточно введения раствора пероксида водорода в количестве, необходимом для поддержания ОВП системы на уровне 0,55–0,75 В в течение 2–3 ч, что позволяет заметно снизить расход  $H_2O_2$  по сравнению с пробными опытами.

#### **Экстракционное извлечение рения из растворов выщелачивания отходов**

Для селективного извлечения рения из растворов выщелачивания отходов ЖНС был опробован в лабораторном и укрупненном лабораторном масштабах способ экстракции вторичным октиловым спиртом [6]. Данный экстрагент является селективным по отношению к рению в сернокислой среде в присутствии молибдена и других цветных металлов [7] и обладает высокой емкостью по рению (~100 г/л), что позволяет селективно отделять данный элемент из достаточно концентрированных растворов.

Лабораторные опыты по экстракции из растворов выщелачивания проводили в стеклянных делительных воронках объемом 0,25–0,5 л при комнатной температуре ( $20 \pm 2$  °C) и механическом встряхивании, в качестве экстрагента использовали доступный и недорогой реагент 2-октанол отечественного производства квалификации «Ч». Для предотвращения дополнительной экстракции кислоты из раствора выщелачивания экстрагент предварительно насыщали  $H_2SO_4$ . Время контакта фаз на всех операциях составляло 5 мин, отношение O : B = 1–5 : 1 в зависимости от операции.

По результатам лабораторных экспериментов при экстракции из раствора выщелачивания шлифотходов, содержащего, г/л: Ni – 36,0; Co – 5,7; Cr – 3,6; Mo – 0,7; W – 0,01; Re – 2,4 и 4,2 моль/л  $H_2SO_4$  за 1 ступень при O : B = 1 : 1 удалось извлечь из раствора 97,9% рения при соэкстракции 22,8% Mo. Водная промывка экстракта при O : B = 2 : 1 обеспечила перевод в промывные воды большей части содержащегося в экстракте Mo, не более 20% Re и практически всей соэкстрагированной  $H_2SO_4$ . После реэкстракции 3 моль/л раствором  $NH_4OH$  при O : B = 1 : 1 был получен раствор, содержащий 1,9 г/л Re и 0,04 г/л Mo, что соответствует степени извлечения рения 79,1%.

Подобные результаты были получены в ходе эксперимента с растворами выщелачивания измельченного сплава с Al. Экстракцию вели из раствора выщелачивания состава, г/л: Ni – 21,8; Co – 3,0; A – 15; Cr – 1,4; Mo – 0,36; W – 0,25; Re – 0,75 и 3,7 моль/л  $H_2SO_4$  за одну ступень при O : B = 1 : 1 в органическую фазу извлеклось 97,3% Re и только 19,4% Mo, причем однократная водная промывка экстракта при O : B = 5 : 1 привела к извлечению из экстракта 61,9% молибдена и большей части соэкстрагированной  $H_2SO_4$  при незначительной отмывке рения. Таким образом, после реэкстракции 3 моль/л  $NH_4OH$  был получен очищенный ренийсодержащий раствор, концентрация рения в котором составила 0,5 г/л, а молибдена – 0,03 г/л. Извлечение рения в аммиачный реэкстракт составило ~80%.

Очевидно, что для предотвращения потерь рения с промывными водами их следует возвращать в процесс, например, на стадию экстракции или на приготовление выщелачивающих растворов.

Организация процесса экстракции на лабораторном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа производства ИХТРЭМС КНЦ РАН в противоточном режиме с возвратом промывных вод на экстракцию позволила значительно повысить степень извлечения рения из раствора выщелачивания отходов ренийсодержащих сплавов.

В качестве исходного раствора при проведении укрупненных лабораторных испытаний экстракционного извлечения рения 2-октанолом использовали объединенный раствор от выщелачивания шлифотходов, содержащий, г/л: Ni – 30,2; Co – 4,2; Cr – 3,1; Mo – 0,6; W – 0,01; Re – 2,0 и 4,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Экстракцию проводили на 3 ступенях каскада при O : B=1 : 2, после чего экстракт подавали на стадию промывки подкисленным водным раствором (1 ступень) при O : B=5 : 1. Реэкстракцию осуществляли 3 моль/л NH<sub>4</sub>OH при O : B=3 : 1. В результате испытаний было переработано 3,2 л раствора и получен аммиачный реэкстракт, содержащий 12 г/л рения, откуда после упаривания был выделен очищенный от основных примесей перренат аммония. Результаты спектрального анализа полученной соли представлены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты спектрального анализа перрената аммония, полученного экстракционным способом из шлифотходов ЖНС

Примесь	Ni	Co	Al	Cr	Fe	Mo	W	Ta	Nb
Содержание, масс. %	0,001	<0,003	≥ 0,01	<0,003	≥0,01	<0,003	<0,01	<0,03	<0,01

Таким образом, в результате проведенных испытаний установлена возможность селективного экстракционного извлечения рения из раствора сложного солевого состава с получением очищенного перрената аммония.

На основе проведенных исследований и с учетом опыта экстракционного извлечения молибдена и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из растворов сложного солевого состава [8–10] предложена принципиальная схема комплексной переработки отходов ренийсодержащих сплавов (рис. 4), обеспечивающая получение чистых солей рения и молибдена, концентратов тугоплавких редких и цветных металлов, а также регенерацию части H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующим ее использованием в обороте на стадии выщелачивания отходов.

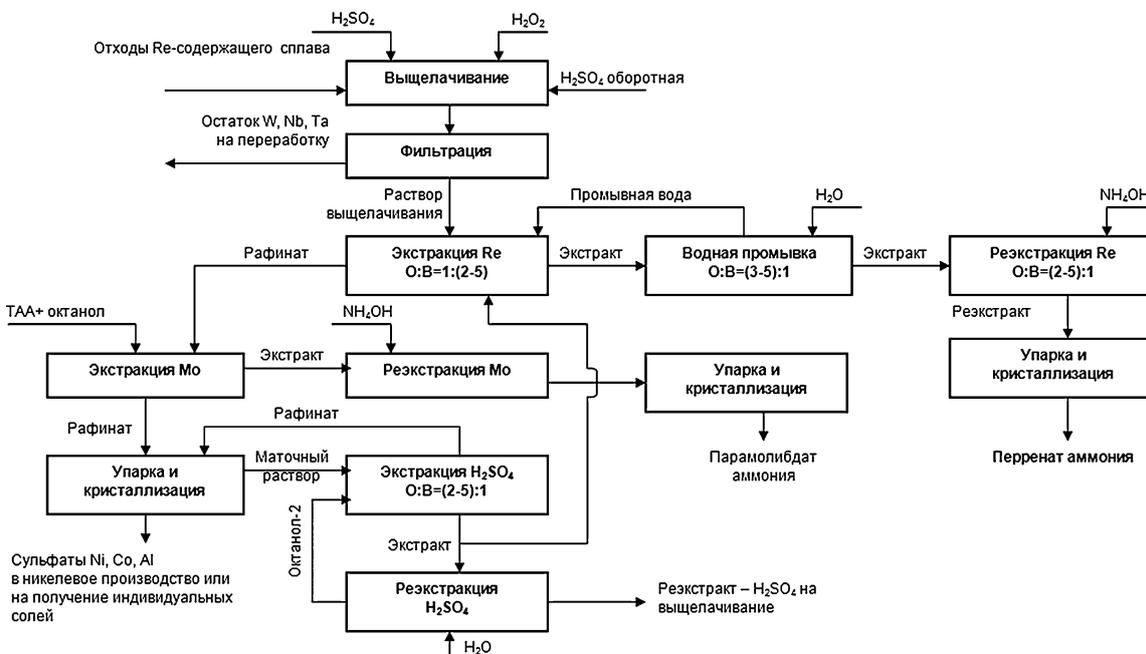


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки отходов ренийсодержащих сплавов

Работа выполнена при поддержке программы целевых расходов Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Metal Price History Charts. Rhenium/Режим доступа: [<http://www.catalysts.basf.com> 20.05.2010]
2. Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Бронфин М. Б., Алексеев А. А. Особенности монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением//Металлы. – 2006. – № 5. С. – 47–57.
3. Парецкий В. М., Бессер А. Д., Гедгагов Э. И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья//Цветные металлы. – 2008. – № 10. – С. 17–21.
4. Касиков А. Г., Петрова А. М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов//Технология металлов. – 2010. – № 2. – С. 2–12.
5. Lipmann A. Rhenium 2009 and beyond. 2009. Feb./A. Lipmann, M. Husakiewicz. Режим доступа: [<http://www.lipmann.co.uk> 20.05.2010]
6. Пат. 2330900 РФ, МПК С22В 61/00, С22В 3/26. Способ извлечения рения (VII) из кислого раствора/А. Г. Касиков, А. М. Петрова (РФ). – № 2006142845/02; Заявл. 04.12.06; Опубл. 10.08.08. Бюл. № 22.
7. Травкин В. Ф., Глубоков Ю. М. Экстракция молибдена (VI) и рения (VII) алифатическими спиртами//Цв. металлургия. – 2008. – № 7. – С. 21–25.
8. Пат. 2159293 РФ, МПК С22В 3/20, С01В 17/90. Способ переработки растворов, содержащих серную кислоту и цветные металлы/Г. П. Мироевский, К. А. Демидов и др. – № 2000103985/02; Заявл. 21.02.00; Опубл. 20.11.00. Бюл. № 32.
9. А. Г. Касиков, А. М. Петрова Экстракция серной и соляной кислот высокомолекулярными алифатическими спиртами различного строения//ЖПХ. – 2008. – Т. 81. № 12. – С. 1966–1970.
10. Резниченко В. А., Палант А. А., Соловьев В. И. Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов. – М.: «Наука», 1988. – 240 с.

## НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РУД И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПЛАЗМЕННЫХ ШАХТНЫХ РУДОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ – «EPOS-PROCESS»

*И.А. Безруков, С.Н. Мальшев, О.Б. Мусеев, В.В. Павлов, И.С. Пархомук, А.П. Кузнецов*

ЗАО НПП «ЭПОС», НГТУ, г. Новосибирск, Россия

На разработанном действующем оборудовании – плазменных шахтных рудотермических печах доказаны преимущества использования технологии «EPOS-process» для экономичной переработки ряда руд и промышленных отходов как альтернативы рудотермическим печам традиционной схемы.

За последние годы нами теоретически разработана и технически проверена на ряде новых технологических установок [1–7] технология «EPOS-process» – восстановление металлов из руды и промышленных отходов с применением нового поколения рудовосстановительных электропечей шахтного типа с плазменными нагревателями-горелками специальной конструкции.

На основании предложений ряда крупных предприятий России по переработке руд и отходов за 2009–2010 гг. были выполнены расчетные и опытные работы по отработке технологии извлечения металлов из руд месторождения ЧЕК-Су, техногенных отходов ряда шахт и предприятий Кузбасса, Урала, а также руд месторождений Грузии, Украины. Выполненные работы показали, что «EPOS-process» прекрасно применим для переработки широкого спектра рудного минерального сырья и техногенных образований металлургических комбинатов и предприятий добывающего комплекса. В зависимости от состава исходного продукта, технико-коммерческие преимущества «EPOS-process» достигают от десятков процентов – до 2,5 и более раз, а создание цеха обходится вдвое дешевле.

Общий вид электропечи РШПП-1,5И1 (мощностью 1,5 МВт, производительностью 1,0 тонна силикомарганца или около 4,5 тонн расплава в час, поставленной и запущенной нами в г. Новокузнецке с получением на ней первого расплава из руды, в апреле 2009 г.), рабочая зона и фото приведены на рисунках 1–3. Оставаясь принципиально новой и базовой для развития, к сегодняшнему дню, благодаря серии научно-исследовательских работ последних лет, конструкция плазменной РВП претерпела значительные усовершенствования.

Результаты работ, доложенные на научных конференциях [2, 4–6], проведенные обсуждения заявленной технологии с ведущими специалистами России (в т. ч. – с Генеральным директором Уральского института металлов, чл.-корр. РАН, проф. Смирновым Л. А. в 2010 г., возглавляющим ведущую школу в области марганцевых ферросплавов), оценки многих авторитетных независимых экспертов позволяют уверенно заявлять, что подобная конструктивная схема печи и технология выплавки силикомарганца применяется впервые, содержит безусловные преимущества и не имеет аналогов.



Рис. 1. Общий вид плазменной шахтной печи для технологии «EPOS-process»

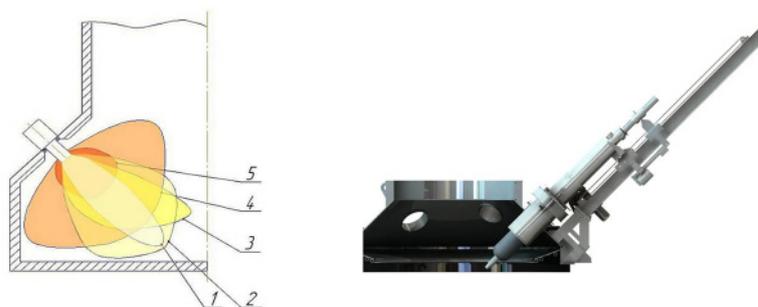


Рис. 2. Плазматрон и формы рабочего факела, обеспечиваемые системой управления плазменной дугой

Проведя сравнительные исследования и расчеты вариантов конструкции печей различных схем, мы пришли к выводу о наличии существенных и неоспоримых преимуществ у печей шахтного типа, как прототипов будущих мощных электротермических агрегатов для восстановительных процессов, идущих на замену существующего поколения печей, и разработали специальный «вечный» плазматрон для ведения процесса. Многие специалисты еще недостаточно оценили открывающиеся преимущества. Имея в виду существовавшие ранее схемы плазматронов и печей, их низкие ресурсы, присущие им недостатки (в т.ч. низкий КПД), ограничивающие сферу их применения, они настаивают на неперспективности плазменных печей, на развитии отечественной ферросплавной промышленности по традиционному, устаревшему пути, что в перспективе ближайшего десятилетия закладывает ее отсталость и неконкурентоспособность. Поэтому мы еще раз останавливаемся на описании принятых технических решений. Впервые реализована схема процесса и печи с конструкцией плазматрона, работающего под слоем шихты, в контакте с ней, с рабочей дугой, каскадом горячей с коаксиальных электродов на руду, без подового электрода, схема контролируемой замкнутой рециркуляции запыленного горячего неочищенного газа, с его подачей дымососами в плазматрон с графитовой расходной частью, наращиваемой в процессе работы, не имеющей ограничений по ресурсу, управляемой во время плавки формой плазменного факела, с полным использованием в печи, в процессе плавки, химической и тепловой энергии восстановителя, малыми выбросами газа и пыли в систему газоочистки (схема – рис. 4).

Преимущество печей шахтного типа заключается в возможности создания условий для правильного протекания восстановительных процессов в твердой фазе. При этом появляются дополнительные возможности экономии энергии, через применение регенерации тепла отходящих газов за счет подаваемого сырья, экономии исходного сырья, снижении потерь улетом и с пылью, полным использованием химической энергии газов благодаря правильной работе шахты с сырьем. Экспериментально подтверждено, что правильно структурированная управляемая плазма, работающая в точно выбранной зоне печи, позволяет увеличить процент извлечения полезных компонентов из руды до 90–95% от исходного, и это делает плазменный шахтный процесс восстановления, при правильном его понимании и управлении, одним из самых перспективных в области переработки руд и утилизации промышленных отходов.



Рис. 3. Фотография внешнего вида установки электропечи РШПП-1,5И1 для реализации технологии «EPOS-process»

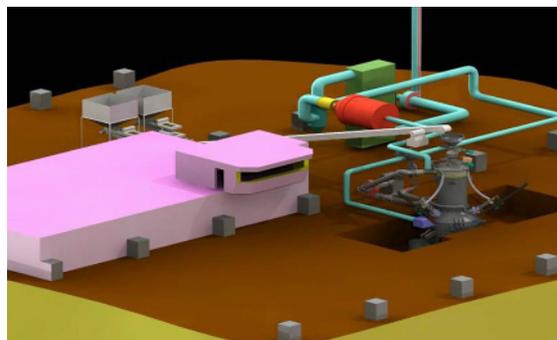


Рис. 4. Общий вид и схема расположения оборудования цеха РШПП



Рис. 5. Мнемосхема САУ на экране управления и пульт управления РШПП-1,5

Кратко напомним особенности «EPOS-process»:

- в качестве основных восстановителей работает водород и оксид углерода, процессы идут при отсутствии дополнительного избыточного окислителя, восстановитель требуется исключительно для реакций восстановления и компенсации потерь, в печном газе на выходе из печи должен быть  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- используется спроектированный «самодостаточный» брикет, содержащий компоненты в требуемых пропорциях;
- используется управляемая рециркуляция горячих печных газов контролируемого состава по максимально короткому контуру, с подачей их без очистки и охлаждения в специальный плазмотрон и в установленные тракты;
- используется высокая шахта, в которой по заданному алгоритму проходят процессы сушки, предварительного подогрева, твердофазного восстановления;
- используется специальная геометрия реакционной зоны, в которой происходит расплавление полученного металла и шлаков, завершаются химические реакции;
- минимизированы все потери тепла и энергии.

Как мы указывали ранее, и это подтверждено длительными неудачными попытками конкурентов повторить наши результаты в 2009–10 году, в технологии нет мелочей и незначительных аспектов, в частности, проблема плазменных печей может заключаться в неправильной схеме, недостаточном ресурсе, технической сложности и сравнительно низком КПД металлургических плазмотронов прежних схем. Традиционно применяемые плазмотроны, используемые обычным образом, дают обратный эффект и дискредитируют технологию плазменной РВП. Этому вопросу мы уделили особое внимание, и на сегодняшний день отработаны простые и надежные плазменные узлы, в т.ч. коаксиальные, с управляемой формой плазменного факела, с графитовыми электродами, работающие с КПД более 97% и не имеющие ограничения по ресурсу, не загрязняющие расплав медью и другими материалами, не содержащимися в шихте, позволяющие печи работать безостановочно в течение всей кампании, до регламентных работ и ремонта печи [7–12]. Для повышения КПД мы специальным образом организовывали геометрию рабочих зон и сход шихты, чтобы защита неохлаждаемой футеровки осуществлялась ею. Считается, что при использовании плазмотронов свод, шахта, плазмотроны должны быть водоохлаждаемыми, как являются водоохлаждаемыми основные элементы мощных ДСП. Это заблуждение идет от недопонимания физико-химических процессов в шихте и в рабочей камере, технологии восстановления и плавки, идущих в плазменной шахтной печи; водоохлаждаемая во всех частях печь, без регенерации, делает технологию неконкурентоспособной не только с шахтной схемой, но даже с обычной РВП.

Качественную работу агрегата обеспечивает также правильный брикет, о чем мы подробно писали ранее [2, 3, 6].

Применение «EPOS-process» уменьшает в десятки раз унос материалов из печи, снижает требования к системам пылегазоочистки, годовой выброс пыли может составить около 9–10 тонн на программу выпуска до 45000 тонн силикомарганца (при работе 5 печей указанной мощности). Правильно подобранный режим позволяет снизить энергопотребление печи более, чем в полтора раза, сократив удельный расход электроэнергии, а общие энергозатраты – в 2–2,5 раза. Все эти решения в полной мере были заложены в проекте электропечи РШПП-1,5И1.

Важным новым масштабным проектом получения ферросплавов из руды является проект переработки руд месторождения ЧЕК-Су, Кузбасс-Красноярск. Масштаб месторождения

Таблица 1

**Сравнительные данные оценок традиционной технологии РТП  
и технологии «EPOS-process» для переработки руды ЧЕК-Су  
с получением ферромарганца и силикомарганца**

	Наименование параметра	ЧЕК-СУ	«EPOS-pro- cess»	Эффект	Эффект, раз
1	Количество печей	4×27,6 МВА	7		
		4×63 МВА			
2	Мощность суммарная, МВт	199	112,7	-86,3	1,77
3	Установленная мощность, МВА	362,4	140,875	221,525	2,57
4	Расход электроэнергии, МВт·ч	1623987	919322,6	-704664	
	Расход энергии, МВт·ч				
5	на тонну сплава	7,04	4,14	-2,9	1,7
6	на тонну марганца	9,57	5,15	-4,42	1,86
7	на тонну кремния	63,54	25,02	-38,52	2,54
	Расход шихты, тыс. т				
8	Концентраты	727	727		
9	Кокс	135,32	81,86	-53,46	1,65
10	Кварцит	100,91	0	-100,91	
11	Окалина	3	9,5	6,5	0,32
12	Электродная масса	14,26			
13	Печной газ (сухой), млн нм <sup>3</sup>	304,45	205,62	-98,83	1,48
14	Шлак, тыс. т	301,84	159,28	-142,56	1,9
	Выпуск продукции, тыс. т				
15	силикомарганец	144,26	142,36		
	Mn	102,89	110,68	7,79	
	P	0,48	0,064	-0,416	
	P, %	0,33	0,045		7,33
	C, %	1,62	1,7		
16	ферромарганец/силикомарганец	86,35	79,63		
	Mn	67,35	67,74	0,39	
	P	0,36	0,026	-0,334	
	P, %	0,42	0,032		13,13
	C, %	6,47	1,68		
17	Попутный сплав, тыс. т	23,82	61,65		
	Mn	5,13	12,4		
	P	0,26	1,06		
	Коэфф. извлечения, макс., %				
18	Mn	85,09	92,87		1,09
19	Si	28,31	81,28		2,87
	P	18,09	91,23		

(более 98,5 млн тонн, из общих российских запасов – около 148,2 млн тонн) и его сложность (наличие более 92 млн тонн карбонатных и 5,7 млн тонн окисленных руд), с переработкой коллективного концентрата в год 727,14 тыс. тонн, с количеством марганца 205,41 тыс. тонн (массовая доля марганца в коллективном концентрате 28,25%) делает актуальным новые современные подходы. Применение традиционных открытых рудотермических печей в проекте требует установленной мощности печей более 360МВА, и выводит тем самым вопрос оптимизации затрат на первый план.

Особенностью Усинского марганцевого сырья является высокое содержание фосфора, составляющего 0,23 процента в окисленной и 0,15 процента в карбонатной руде. Имеющийся проект получения ферросплава традиционным путем дает продукт с содержанием фосфора 0,33 и 0,42%. По опыту применения ферросплавов, исходя из сформировавшихся потребностей рынка, полагаем, что продукт с содержанием фосфора 0,33 и 0,42% не будет востребован. Проект может быть очень затратен, даже только по энергетической части (не говоря о других особенностях), и даже, может оказаться, нерентабелен в перспективе.

Нами выполнена предварительная разработка модифицированного под данное сырье варианта «EPOS-process», который обеспечивает, в отличие от заложенного в проекте концентрации фосфора в ферросплаве 0,33 и 0,42%, содержания фосфора 0,06–0,02% и менее.

Оценки подтверждают, что процесс по технологии «EPOS-process» реализуется при почти втрое меньшей установленной мощности оборудования, а расходуемой мощности – почти вдвое меньшей, чем по традиционной схеме переработки (табл. 1). Это может принципиально изменить технологию в лучшую сторону.

Экспериментальные данные переработки аналогов брикета по проекту ЧекСу дают положительные результаты реализации «EPOS-process» в данном проекте взамен традиционных печей.

Авторы выполнили также расчеты применения технологии «EPOS-process» для переработки ферросплавов без марганца – ферросилиция, феррохрома, феррованадия, ферротитана и иных ферросплавов. Каждый из упомянутых процессов имеет, при его реализации, существенные индивидуальные особенности, которые должны быть учтены в концепции плазменной шахтной печи, общим же для всех процессов, на основании выполненных оценок, является возможность существенной экономии энергозатрат при производстве ферросплава, повышение коэффициента использования восстановителя до двух раз, резкое снижение материалоемкости проекта, затрат на инфраструктуру, а также многократное снижение пылегазовых выбросов.

В настоящее время осуществляются практические работы по промышленной отработке технологии получения ферросилиция, подготовка работ по ферротитану.

Схема и конструкция шахтной плазменной печи по реализации «EPOS-process» в 2009 г. получила положительное заключение экспертизы промышленной безопасности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков И. А., Помещиков А. Г. Новые разработки НПП «ЭПОС». «Электрометаллургия», 2008. № 7. С. 46.
2. Помещиков А. Г., Павлов В. В., Моисеев О. Б., Малышев С. Н., Безруков И. А. Получение железа и ферросплавов способом водородно-углеродного восстановления в шахтной плазменной печи. Труды конференции с международным участием «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты». Кемеровский государственный университет. 6–9 октября 2009 г.
3. В. В. Павлов, А. Г. Помещиков, И. А. Безруков, С. Н. Малышев. Плазменная шахтная руднотермическая печь нового поколения. М. – Электрометаллургия//2010, № 1. – С. 13–17.
4. Безруков И. А., Малышев С. Н., Кузнецов А. П., Пархомук И. С. Исследование характеристик электродугового плазмотрона коаксиального типа. НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ//Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-и частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. Часть 3–212 с.
5. И. А. Безруков, С. Н. Малышев, А. П. Кузнецов, И. С. Пархомук. Экспериментальные исследования характеристик электродугового плазмотрона коаксиального типа. Труды международной научно-технической конференции «Проблемы электротехники, электроэнергетики и электротехнологии», Тольятти, 12–15 мая 2009 г. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2009.
6. И. А. Безруков, С. Н. Малышев, А. П. Кузнецов, И. С. Пархомук, М. Н. Соколовский, Е. П. Демиденко. Плазменные шахтные печи для получения стали и ферросплавов из руды. Труды международной научно-технической конференции «Проблемы электротехники, электроэнергетики и электротехнологии», Тольятти, 12–15 мая 2009 г. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2009.
7. Безруков И. А., Алиферов А. И. Многодуговая плавильная электропечь. М. – Электрометаллургия//2004, № 4. – С. 10–14.
8. Устройство для ведения плавки с жидким стартом. Патент РК № 13361. от 05.11.2001. Безруков И. А. и др.
9. Устройство для ведения плавки с жидким стартом Патент РК № 13844. от 05.11.2001. Безруков И. А. и др.
10. Способ ведения плавки с жидким стартом и устройство для его осуществления Патент РК № 13726. от 05.11.2001. Безруков И. А. и др.
11. Способ ведения плавки с жидким стартом и устройство для его осуществления Патент РК № 14141. от 01.10.2001. Кислов А. П. Безруков И. А., Алиферов А. И.
12. И. А. Безруков. Способ ведения плавки и устройство для его осуществления. Патент № 2361375. от 26.11.2007 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕСУРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ШЛАКОВ

А.В. Федотова, В.М. Федотов

ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,  
г. Новокузнецк, Россия

Решение вопросов экологии и ресурсосбережения в металлургии вторичного алюминия следует увязывать с разработкой и внедрением новых экологически безопасных, ресурсосберегающих технологий переработки низкосортного алюминиевого сырья, позволяющих наряду с алюминием извлекать из него и другие ценные компоненты, входящие в состав этого вида техногенного сырья и которые в совокупности должны определять показатели ресурсосбережения процесса производства вторичных алюминиевых сплавов в целом.

В соответствии с ГОСТ Р 52106–2003 [1] показатели ресурсосбережения входят в группу характеристик, направленных на обеспечение технического уровня и экономию ресурсов при разработке изделий и производстве продукции в технологическом цикле, а также на достижение заданного в документах организационно-технического уровня при декларации качества товаров и сертификации систем качества производства.

К числу важных показателей ресурсосбережения, по нашему мнению, следует отнести ресурсные характеристики техногенного сырья, которые в количественной форме должны отражать содержание ценных компонентов в этом виде сырья и, в конечном счете, стимулировать переработчиков к более полному их извлечению.

При обработке расплавленного металла флюсами смесь оксидов, нитридов с частичками футеровки и флюса удаляется с поверхности расплава и образует алюминиевые шлаки.

В работе [2] отмечается, что количество снимаемого шлака составляет до 5 % от массы приготовленного алюминиевого сплава.

Применительно к металлургии вторичного алюминия, основанного на переплаве алюминиевых шлаков и других дисперсных шихтовых материалов в присутствии солевых расплавов (KCl и NaCl), единственной их ресурсной характеристикой в настоящее время является металлургический выход, т. е. количество извлекаемого металла.

Присутствующий в шлаках металлический алюминий встречается в виде самостоятельной фазы различных размеров [3]:

- корольков металла различных размеров и формы, запутавшихся в шлаке при его удалении с поверхности расплава;
- диспергированного алюминия, являющегося результатом распада хлоридных, оксидных и фторидных субсоединений алюминия.

Анализ структуры потребляемого сырья свидетельствует о том, что в металлургии вторичного алюминия в качестве сырья в основном используется алюминиевый лом и скрап, а другие низкосортные отходы (съемы, шлаки и дрессы) практически не применяются [4].

В материалах III Международной конференции «Рециклинг алюминия» [5] отмечается, что в России ежегодно образуется до 100 тыс. тонн солевых шлаков, которые практически в полном объеме складываются в отвалах, загрязняя окружающую среду и приводя к потере ценного техногенного сырья [2, 6].

Рассматривая экологические аспекты металлургии вторичных алюминиевых сплавов, авторы [7] отмечают, что в России отсутствует промышленный опыт переработки солевых шлаков, поэтому дальнейшее по солевой технологии приводит к дальнейшему ухудшению экологической обстановки в соответствующих промышленных зонах. При этом широко применяемый в мировой практике прием захоронения токсичных шлаков не решает проблемы утилизации солевых шлаков [8], а создает угрозу крупного загрязнения воды и почвы в случае разгерметизации подземных могильников.

Таким образом, применение солей при производстве вторичного алюминия является не приемлемым не только с точки зрения экологии, но и с позиций ресурсосбережения, поскольку:

- на захоронение 1 т солевого шлака требуется порядка 100 \$;
- около 50 % металла в солевом шлаке безвозвратно теряется;
- безвозвратно теряется весь оксид алюминия.

Авторами [9] была разработана принципиально новая бессолевая технология переработки алюминиевых шлаков, предусматривающая использование в качестве извлекающей фазы ванны расплавленного алюминия.

Сущность разработанной технологии переработки шлаков состоит в создании условий, обеспечивающих процесс коагуляции оксидных частиц, которые могут быть реализованы в следующих вариантах:

- обработкой расплава водяным паром;
- воздействием на расплав присадками, содержащими оксид кальция.

Применение такой технологии в практике переработки вторичного алюминиевого сырья позволит не только эффективно извлекать металл, но и получать сыпучие вторичные шлаки, извлечение металла из которых осуществляется простой операцией классификации на виброситах. При этом металлические фракции более 1,6 мм могут быть возвращены в процесс, поскольку имеют способность сливаться [6].

Одним из возможных направлений утилизации вторичного шлака фракции менее 1,6 мм может явиться использование его в качестве сырья для получения оксихлоридных или оксисульфатных коагулянтов.

Положительным примером реализации этого направления является производство опытной партии оксихлоридного коагулянта в условиях ЗАО «Коагулянт» (г. Орел) из бессолевого шлака ОАО «Подольский завод цветных металлов». Так из 5 т бессолевого алюминиевого шлака путем выщелачивания 20% раствором серной кислоты было получено 8 м<sup>3</sup> коагулянта, содержащего в растворенной форме до 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, алюминиевые шлаки следует рассматривать как ценное техногенное сырье, к ресурсным характеристикам которого наряду с металлом, оцениваемым по металлургическому выходу, следует относить содержание в нем мелкодисперсного алюминия и оксида алюминия, которые могут явиться сырьем при получении коагулянтов для очистки воды от железа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 52106–2003 «Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Общие положения». Дата введения 01.07.2004. –6 с.
2. Шустров А. Ю., Маценко Ю. А., Нагибин В. А. Переработка шлаков алюминиевых сплавов методом центробежной фильтрации//Цветные металлы, 2004. –№ 1, – С. 70–73.
3. Ларионов Г. В. Вторичный алюминий. –М.: Металлургия.–1967. –271 с.
4. The european and global dimension of aluminium recycling at present and in future/Kurchner E.//Erzmetall. –2002, 55, № 9. –Р. 465–470.
5. Макаров Г. С. III Международная конференция и выставка «Рециклинг алюминия»//Металлургия машиностроения, 2006.–№ 3.–С. 48–49.
6. Довнар Г. В., Андриц А. А. Влияние вторичных алюминиевых дисперсных шихтовых материалов на их металлургический выход//Металлургия машиностроения, 2006.–№ 2. –С. 19–23.
7. Федотов М. В., Селянин И. Ф., Федотов В. М. Пути повышения экологической чистоты производства вторичных алюминиевых сплавов//Литейщик России, 2007. –№ 8, – С. 28–31.
8. Проблема утилизации шлака производства алюминия из отходов//Metall. Bull.1994. –№ 7469. –Р.3.
9. Способ переработки отходов производства алюминиевых сплавов: Патент № 2004607, РФ, кл. С 22 В 7/00/Федотов В. М., Червов Г. А., Лучинин Н. М. Оpubл. 1993. БИ № 45–46.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕННОМОДИФИЦИРУЮЩЕГО СИНТЕЗА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

## СООБЩЕНИЕ 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕННОМОДИФИЦИ- РУЮЩЕМ СИНТЕЗЕ

В.М. Федотов, А.В. Федотова, М.В. Федотов

ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,  
г. Новокузнецк, Россия

Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный  
университет», г. Новокузнецк, Россия

Понятие «генномодифицирующий синтез» (ГМСинтез) сформировалось в 2007 г., когда в результате длительных поисковых исследований процесса получения синтетического силумина (под таким названием были идентифицированы и исследованы алюминий-кремниевые сплавы, полученные в системе Al-SiO<sub>2</sub> в 1987 г. [1]) были впервые получены градиентные структуры (рис. 1 и 2) [2]), необъяснимые на основе классической теории кристаллизации.

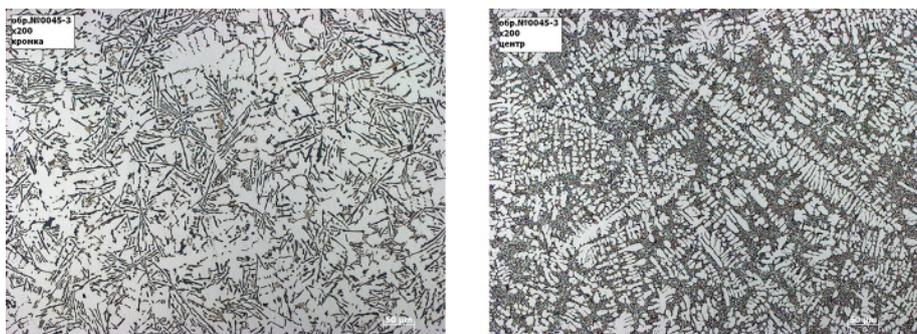


Рис. 1. Структура сплава Al – 11%Si, x200



Рис. 2. Структура сплава Al – 12%Si, x200

Получение таких градиентных структур можно объяснить с позиций развиваемой нами теории генномодифицирующего синтеза. Сначала дадим определение термину «генномодифицирующий синтез».

Генномодифицирующий синтез (ГМСинтез) – это совокупность процессов взаимодействия между расплавленным алюминием и искусственной реакционной смесью, направленная на создание таких условий формирования и роста новых фаз управляемого состава в жидкой среде, которые позволят получать заданные структуры конечного литого сплава.

На рисунке 3 представлена микроструктура заэвтектического силумина, полученного по технологии ГМСинтеза, различных областей отливки (кромка и центр). Для сравнения на рисунке 4 представлена структура заэвтектического силумина (по данным [3]) до и после обработки фосфористым алюминием.

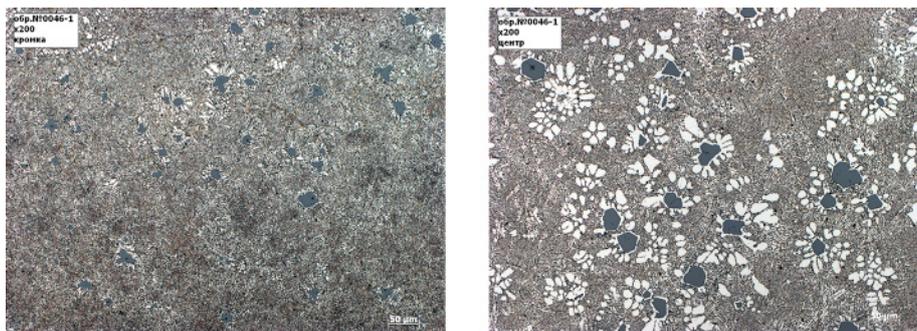


Рис. 3. Структура сплава Al – 15,85%Si – 0,98%Fe, x200



Рис. 4. Структура заэвтектического силумина (Al – 18%Si), по данным [3]

Сравнительный анализ структур заэвтектических силуминов обычного приготовления, модифицированных фосфористым алюминием и генномодифицированных силуминов свидетельствует о том, что последние по размерам, форме и характеру распределения кристаллов первичного кремния близки к модифицированным фосфором силуминам.

Отличительной особенностью генномодифицированных силуминов является то, что они характеризуются сильно измельченными структурными составляющими эвтектики, особенно в области кромки отливки. Об этом свидетельствуют данные, представленные на рисунке 5.

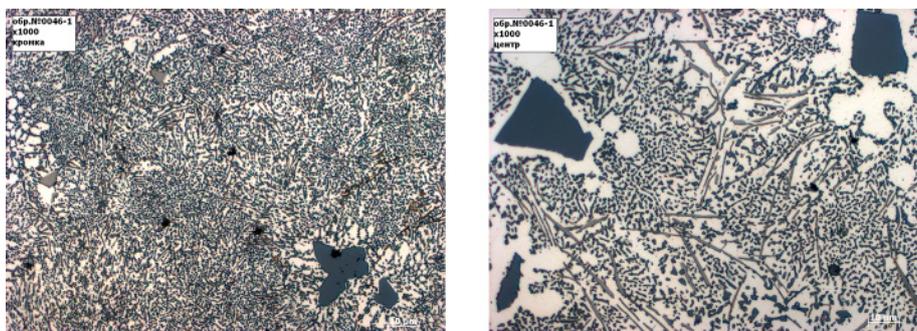


Рис. 5. Структура сплава Al – 15,85 %Si – 0,98 %Fe, x1000

Исходя из совокупности данных, вытекающих из выполненного сопоставительного анализа структуры (является одной из характеристик, определяющих потребительские свойства металлических сплавов) заэвтектических силуминов обычного приготовления с применением традиционного модифицирования и полученных в результате ГМСинтеза, можно констатировать, что ГМСинтез следует относить к нанотехнологиям в соответствии с их определением, установленном в [4].

В Положении о национальной нанотехнологической сети [4] понятие «нанотехнологии» определено, как технологии, направленные на создание и практическое использование нанобъектов и наносистем с заданными свойствами и характеристиками. Исходя из такой трактовки, в процессе ГМСинтеза в реакционной среде, предположительно, создаются наноразмерные гены кремнистой фазы (силикогены) и гены первичного алюминия (алюмогены).

Для обоснования высказанных гипотетических предположений необходимо выполнить комплекс исследований в этом перспективном, на наш взгляд, направлении с целью установления кинетических закономерностей процесса генномодифицирующего синтеза алюминиевых сплавов, выявления взаимосвязи технологии синтеза и структуры конечного сплава в литом и термообработанном состоянии.

Данным сообщением начинается цикл публикаций научных результатов, полученных нами в этом направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федотов В. М. Разработка и внедрение ресурсосберегающих, малоотходных и экологически чистых технологий получения алюминиевых сплавов. Диссертация на соискание ученой степени докт.техн.наук. –М.: ЦНИИТмаш, 1995 г. –318 с.

2. Федотов М. В. Прямое легирование алюминия кремнием и бором/М. В. Федотов, И. Ф. Селянин, В. М. Федотов//Литейщик России. – 2009. – № 6. – С. 17–19.

3. Вольфганг Фогель. Обработка зерна первичного кремния в заэвтектических сплавах/<http://www.polyteg-met.ru/reshenija-dlja-lpvd-i-kokilnogo-litja/articles/obrabotka-zerna-pervichnogo-kremnija-v-zaehvtekticheskix-splavax>.

4. Положение о национальной нанотехнологической сети. Утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 23 апреля 2010 г. № 282.

## ДЕЗАКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ПЕРЕПЛАВА

*И.Е. Аброськин<sup>1</sup>, Ю.Н. Макаеев<sup>2</sup>, А.С. Буйновский<sup>2</sup>,  
А.И. Аброськин<sup>2</sup>, А.А. Чернощук<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ООО «СибУниверсал», г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Северский технический институт национального исследовательского федерального ядерного университета «МИФИ», г. Северск, Россия

*В данной статье была сделана попытка объединить экспериментальный опыт, по дезактивации радиоактивных металлических отходов методом переплава, накопленный на двух крупнейших предприятиях ОАО «НЗХК» и ОАО «УМЗ». Проанализированы возможные механизмы перехода веществ, ответственных за радиоактивное загрязнение, в состав шлака.*

За период почти 70-летней истории развития атомной промышленности нарабатано значительное количество радиоактивных отходов (РАО), и проблема их утилизации на данный момент встает все более остро. Сложность решения проблемы состоит в том, что отходы различны по типу, химическому составу и свойствам. Пожалуй, самой большой проблемой переработки РАО является чрезвычайная сложность и, как следствие, дороговизна предлагаемых технологических решений. Все это приводит к тому, что вариант захоронения оказывается наиболее низкокзатратным.

Одним из видов отходов являются металлические радиоактивные отходы (МРАО). Они, как и другие виды РАО, образуются на всех стадиях ядерно-топливного цикла (ЯТЦ): это отработавшие детали оборудования, трубы подземного выщелачивания, конструкционные элементы ТВС и многое другое. По приблизительным подсчетам, суммарное количество такого вида отходов в России превышает сотни тысяч тонн [3–5]. Не решена эта проблема и за рубежом, в частности, на предприятиях Казатомпрома. Такие отходы в основном отмываются до показателей активности превышающих допустимые для повторного использования, даже с ограничениями [21, 22], а затем складываются на закрытых промышленных площадках. Процессы открытого или глубокого захоронения МРОТ хотя и являются достаточно низкокзатратными методами, однако не приводят к решению проблемы, ввиду значительных габаритных размеров утилизируемых отходов и, как следствие, необходимости использования значительных площадей под могильники. Известны также случаи расхищения МРАО, после чего загрязненный металлолом попросту сдавался в пункты приема металла [1, 2]. Решить же данную проблему за счет охраны полигонов захоронения – дорого по причине значительной их протяженности [5]. Существуют и другие методы переработки МРАО.

На большинстве предприятий Росатома используется метод отмывки поверхности. Суть процесса заключается в том, что загрязненная деталь обрабатывается различными активными агентами, такими как кислоты, щелочи, ПАВ [19]. Дополнительно также используют активацию поверхности за счет механического воздействия абразивными приспособлениями. К другим вариантам очистки можно отнести отмывку в пульсационных аппаратах, где процесс взаимодействия загрязненной поверхности с раствором интенсифицируется за счет пульсационного контакта отмываемой поверхности и моющего раствора [8].

Известен метод активации процесса отмывки наложением ультразвуковых колебаний.

Интерес представляет и активация поверхности за счет электрохимического воздействия [6, 7].

К настоящему моменту на предприятиях Росатома накоплен значительный опыт в проведении данного процесса, однако остается нерешенным ряд проблем:

- данный процесс практически очень сложен при наличии МРАО больших габаритных размеров, различных форм металлолома;
- процесс малопроизводителен, а так же показывает довольно низкие коэффициенты очистки;
- в случае достижения низких показателей по активности, позволяющих использовать полученный металл в народном хозяйстве без ограничений [21, 22], остается необходимой дополнительная стадия переплавки для повторного использования;
- образуются значительные количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО).

Предлагаемый способ переработки МРАО методом переплава не только избавлен от вышеописанных недостатков, но также позволяет значительно увеличить технико-экономические показатели процесса утилизации путем повторного использования свыше 90% очищаемого металлолома.

### Описание технологического процесса

Основной целью предлагаемой очистки являлось удаление веществ, ответственных за радиоактивное загрязнение, с поверхности и из объема металлических изделий.

Металлический лом различной формы предварительно фрагментируется, а затем загружается в индукционную печь, где расплавляется.

Индукционная печь – это электротермическая установка для плавки материалов с использованием индукционного нагрева. В промышленности применяют в основном индукционные тигельные печи и индукционные канальные печи.

Тигельная индукционная печь (ИТП) состоит из индуктора, представляющего собой соленоид, выполненный из медной водоохлаждаемой трубки, и тигля, который, в зависимости от свойств расплава, изготавливается из керамических материалов, а в специальных случаях – из графита, стали и др.

К недостаткам таких печей относятся:

- относительно низкая температура шлаков, наводимых на зеркало расплава с целью его технологической обработки, шлак в ИТП разогревается от металла, поэтому его температура всегда ниже;
- сравнительно низкая стойкость футеровки при высоких температурах расплава;
- наличие теплосмен (резких колебаний температуры футеровки при полном сливе металла) [12].

Перерабатываемый металл образовался в ходе работ по получению керамического уранового топлива (таблеток  $UO_2$ ), а также цикла изготовления тепло-выделительных сборок (ТВС). Доля активности урана в составе МРОТ составляет около 60%, таким образом, он является основным радионуклидом, ответственным за радиоактивное загрязнение, остальные 40% вносятся продуктами распада урана. Активность лома составляет: по альфа активности до 100 частиц/см<sup>2</sup>, по бета активности до 20000 частиц/см<sup>2</sup>.

Уран предположительно представлен на поверхности в виде оксидных соединений. Исходя из диаграммы состояния урана, видно, что уран не образует интерметаллидных соединений в столь малых концентрациях, а значит, весь присутствующий металлический уран в процессе нагрева легко окислится свободным кислородом до октаоксида триурана  $U_3O_8$ . Также уран на поверхности может быть представлен в виде сульфатных, нитратных, и других соединений, если перерабатываемый материал образовался в результате работы сорбционного или экстракционного процессов или в ходе получения оксида урана через осаждения диураната аммония, так называемый АДУ процесс. Однако все вышеперечисленные соединения в процессе нагрева разлагаются и окисляются с получением оксидов [13, 14].

Суть технологического процесса заключается в перераспределении веществ, ответственных за радиоактивное загрязнение, и их переходе из объема расплавленного металла к поверхности. Таким образом, радиоактивные компоненты всплывают в верхнюю зону.

Данный процесс может быть обусловлен двумя причинами:

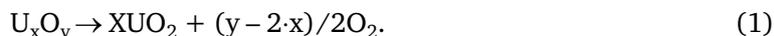
1. Как указывалось ранее, уран на поверхности содержится в виде оксидных соединений. Минимальная плотность оксидов характерна для  $\beta-UO_3$  и составляет 7,15 г/см<sup>3</sup>, данная фаза устойчива до температуры 600 °С, в дальнейшем переходит в форму  $U_3O_8$ . Плотности других систем U-O представлены в таблице 1.

Таблица 1

#### Плотность различных систем UO

Фаза	Плотность, г/см <sup>3</sup>
UO	13,63
UO <sub>2</sub>	10,96
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	11,16
U <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	8,39
$\alpha-UO_3$	8,34

Плотность частиц урана выше, чем у нержавеющей стали, следовательно, они должны оседать в расплавленном металле, однако проведенные исследования показали, что в процессе плавки, вещества ответственные за радиоактивное загрязнение, перемещаются вверх в объеме расплавленного металла. Причиной такого поведения может быть тот факт, что исходя из диаграммы состояний и экспериментальных данных, все оксиды урана при температуре свыше 1200 °С переходят в диоксид урана по реакции:



Свободный кислород в массе расплава способствует переносу частиц диоксида урана к поверхности расплава.

Другой причиной, вышеописанного эффекта смещения, может служить механическое перемешивание. Как известно, в процессе работы ИТП, металл интенсивно перемешивается, что может приводить к выносу частиц на поверхность расплава.

В обоих случаях, удерживание частиц диоксида урана на поверхности расплава, предположительно, происходит благодаря силам поверхностного натяжения. Однако в случае выдерживания расплавленной ванны в течение длительного времени, возможно, постепенное оседание частиц оксида в расплаве.

2. Другой причиной переноса частиц в верхнюю область может быть частичное взаимодействие урановых соединений со свободными  $O_2$ ,  $C$  и  $N_2$ , находящимися в расплаве. Такой процесс характерен при металлотермическом восстановлении урана. В результате взаимодействия получаются вещества переменного состава – оксикарбонитриды урана. Данные соединения характеризуются невысокой плотностью, а значит, способны всплывать в объеме металла [10,13].

Подобное поведение урановых соединений в расплаве позволило организовать процесс переплава в индукционной печи с наведением «псевдошлака» [20]. Однако в ходе переработки неоднократно были обнаружены отклонения полученных слитков от требуемых норм. Причиной такого отклонения могло стать частичное оседание частиц оксида урана и их закрепление в массе расплава.

Для исключения возможности отклонения переработанного металла от требуемых норм, было принято решение ввести комплекс веществ, способствующих закреплению материалов, ответственных за радиоактивное загрязнение, на поверхности расплава.

Процесс с применением флюсов проводили в дуговой сталеплавильной печи (ДСН), по причине сложности организации процесса с применением шлака в ИТП.

ДСН – электрическая печь, в которой используется тепловой эффект электрической дуги для плавки металлов и других материалов. Плавку стали ведут в рабочем пространстве, ограниченном сверху куполообразным сводом, снизу сферическим подом и с боков стенками. Огнеупорная кладка пода и стен снаружи заключена в металлический кожух. Через три симметрично расположенных в своде отверстия в рабочее пространство введены токопроводящие электроды.

Металлический лом загружался сверху при помощи загрузочной бадьи (корзины), одну третью часть партии металлолома загружали вручную, с целью сохранения целостности футеровки. Выпуск готовой стали и шлака осуществлялся через сталевыпускное отверстие и желоб путём наклона рабочего пространства.

Шлак служит средой, в которую содержащиеся в металле включения удаляются в результате химической реакции или растворения и, по сути, является системой, в которой осуществляется необходимое регулирование содержания тех или иных примесей. Он выполняет также ряд вспомогательных функций, например, защищает расплавленный металл от непосредственного атмосферного окисления, предотвращает образование усадочной раковины и внутренней усадки. Все это означает, что, варьируя состав шлака, можно влиять на химический состав и структуру слитка [12].

Среди всех вариантов шлаковых систем, наиболее подходящей оказалась смесь фторида кальция ( $CaF_2$ ) и оксида кальция ( $CaO$ ) в соотношении 3:2. Масса вводимого флюса составляла 5% от массы загружаемого металла. Необходимо отметить, что флюс вводился в ходе процесса в уже расплавленную массу металла. После наведения шлака и выдержки в течение 30–60 минут шлак скачивался, увлекая с собой вещества, ответственные за радиоактивное загрязнение. На данный момент основным вопросом остается механизм удержания радиоактивных веществ в шлаке.

По одной из теорий, шлак механически удерживает частицы оксидов урана или оксикарбонитридов и способствует более полному отделению веществ, ответственных

за радиоактивное загрязнение. По другой, основная масса урана удерживается шлаком за счет образования промежуточных соединений. Однако абсолютно достоверным является тот факт, что радиоактивные вещества переходят в состав шлака и хорошо отделяются от металла.

После отделения шлака расплавленный металл разливался в формы и охлаждался. Масса металла, скачиваемого со шлаком, составляет около 8–10% масс.

Микрофотографии поверхности шлака, выполненные на электронном микроскопе, представлены на рисунках 1 и 2.

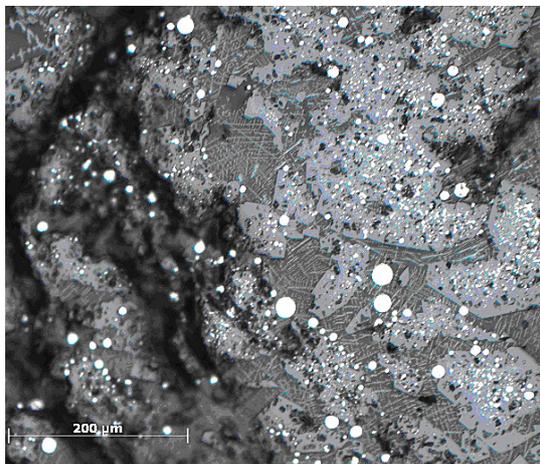


Рис. 1. Микрофотография поверхности шлака, нижняя зона

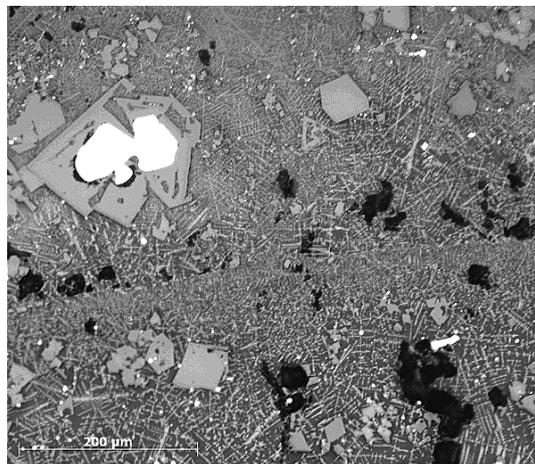


Рис. 2. Микрофотография поверхности шлака, верхняя зона

Реализация подобного процесса на Ульбинском металлургическом комбинате позволила переработать порядка 800 тонн загрязненного металлического лома. Важным является и тот факт, что все полученные слитки имели следующие показатели: по объемной альфа активности менее 1 частицы/см<sup>2</sup>, по бета активности – менее 20 частиц/см<sup>2</sup>. Объемная активность не превышала 300 Бк/кг. Внешний вид готовых слитков представлен на рисунке 3.



Рис. 3. Внешний вид полученных слитков

При исследовании шлака были получены следующие показатели активности: до 1500–2000 частиц/см<sup>2</sup>·мин, объемная от 35 до 60 кБк/кг.

За время работы установки отклонений по показателям выявлено не было, все полученные слитки соответствовали требуемым нормам, а значит, полученный металл является годным для применения в народном хозяйстве без ограничений [21, 22].

## ЛИТЕРАТУРА

1. <http://forum-msk.org/material/lenty/332827.html>
2. <http://www.school12-murmansk51.narod.ru/radia.htm>
3. <http://vybory.org/articles/1234.html>
4. <http://eco.rian.ru/business/20100203/207554308.html>
5. <http://www.nuclearpolicy.ru/publications/rezonans/rez7.shtml>
6. Бойко В. И., Колпаков Г. Н., Колпакова Н. А., Комаров Е. А., Кузов В. А., Хвостов В. И. Способ электролитической дезактивации металлических отходов Патент на изобретение № 2328050. Зарегистр. 2 июня 2008 г № заявки 2006100787). Оpubл. 27.06.2008. Бюл.№ 18
7. Способ электролитической дезактивации сталей в растворах хлоридов щелочных металлов. Патент Японии № 57–76500 МПК G 21 F 9/28. Заявл. 10.10.80 № 151411
8. Способ удаления радиоактивных отложений. Патент Великобритании GB № 1142776.
9. Стерлин Я. М. Металлургия урана. М.: Атомиздат, 1962.
10. Металлургия ядерного горючего. В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин. Учебник для вузов. Изд. 2. М., Атомиздат, 1968, 484 стр.
11. Электрошлаковый переплав. Латаш Ю. В., Медовар Б. И. Изд-во «Металлургия», 1970 с. 240.
12. Электрошлаковый переплав. Докурорт У. Э., Хойл Дж. Пер. с англ., М., «Металлургия», 1973, 192 с.
13. Галкин Н. П. и др. Технология урана. М. Атомиздат 1964 г. 398 с.
14. Б. В. Громов. Введение в химическую технологию урана, «Атомиздат», М. 1978.
15. Металлургия цветных металлов. Уткин Н. И. Учебник для техникумов. М., «Металлургия», 1985, 440 с.
16. Нержавеющая сталь. Бородулин Г. М., Мошкевич Е. И. М., «Металлургия», 1973, 320 с.
17. Фиргер И. В. Термическая обработка сплавов: Справочник.- Л.: Машиностроение. Ленинградское отд-ние, 1982.- 304., ил. (серия справочников для рабочих).
18. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. Справ.: изд. Ситтиг М.,/Пер. с англ. Под ред. Эмануэля Н. М. М., «Металлургия», 1985, 408 с.
19. Скачек М. А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: учебное пособие для вузов – М.: Издательский дом МЭИ, 2007–448 с.: ил.
20. Способ переработки металлических отходов содержащих радионуклиды. Патент РФ №: 2268515
21. СП 2.6.1.799–99 – Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности.
22. НРБ – 99. Нормы радиационной безопасности.

## УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Т.Н. Нарбекова<sup>1</sup>, Г.Г. Крушенко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Норильский индустриальный институт, г. Норильск, Россия

<sup>2</sup> Институт вычислительного моделирования СО РАН, г. Красноярск, Россия

*Описано исследование по извлечению цветных металлов из отработанной футеровки электролизных ванн с помощью выщелачивания серной кислотой.*

Среди многих волнующих современное человечество жизненно важных проблем на одно из первых мест по своему значению выдвигается проблема сохранения природной среды – чистого воздуха и воды, плодородной почвы, всех форм растительного и животного мира нашей планеты – короче говоря, всей биосферы с ее сложным механизмом самосохранения и саморегулирования, отработанным на протяжении всей истории существования Земли.

Как никогда ранее, в наши дни остро встает задача – обеспечить подлинно научный подход к решению этой проблемы с позиции комплексности и целостности природы и воспроизводства природных ресурсов. Чтобы сохранить биосферу как среду обитания и как питательную среду, человек должен выполнять экологические требования, предъявляемые в первую очередь к его производственной деятельности [1, 2].

Большое значение для создания нормального по образцу самой природы обмена веществ между сферой хозяйственной деятельности человека и биосферой будет иметь опыт гармонического соединения процессов действующего производства, обеспечивающего нас предметами искусственного комфорта. Экологическим аспектам освоения и переработки полезных ископаемых не уделялось должного внимания, и теперь мы стоим перед фактом – Норильский промышленный район занимает одно из первых мест в России, выбрасывая более 2 млн тонн/год вредных веществ, не считая отработанной футеровки. Суровость природы, таяние вечномёрзлых грунтов при антропогенном воздействии, оседании и вспучивании поверхности грунтов все эти факторы создали экологическую уязвимость природы Севера.

Наиболее важный вывод заключается в том, что элементы-загрязнители распределяются в биосфере очень неравномерно. При достаточно мощных генераторах загрязнения можно проследить, что концентрация рассеиваемых элементов убывает от источника к фону в степенной зависимости. Второй вывод связан с неодинаковым состоянием техногенно рассеиваемых элементов. Они представлены разными формами, отличающимися растворимостью в воде и доступностью для живых организмов. Следовательно, лишь небольшая часть техногенно рассеиваемых элементов может включиться в глобальные циклы миграции и способствовать планетарному загрязнению биосферы. Третий вывод относится к особой роли почвенного покрова, на который поступает большая часть выбросов, осаждающихся из атмосферы.

Фиксация микроэлементов настолько прочна, что в почвах старых металлургических районов скандинавских стран, где 80 лет назад прекратилась выплавка руд, высокое содержание тяжёлых металлов и мышьяка сохраняется до сих пор.

Таким образом, почва выступает как активный геохимический экран, задерживающий значительную часть элементов-загрязнителей.

На Севере рассеяние металлов и других ресурсов идёт в больших размерах, чем в средней полосе. Ежегодный прирост фитомассы и её общие запасы на единицу площади на Севере в 5–15 раз меньше, чем в тайге, лесостепи, степи.

Грубо- и малогумусные почвы обладают слабыми защитными свойствами. Выявлена ещё одна группа причин, способствующих быстрому нарушению северных экосистем на больших пространствах: загрязняющей часто 20–30, редко 40–50 м/сек., как в виде пурги, так и в виде пыльной бури в летние месяцы.

Опасность загрязнения природной среды рассеянными металлами актуальна и конкретна. На участках локального загрязнения глубоко поражена биота и создаются ситуации опасные для населения.

На примере ряда развитых стран можно видеть, что ресурсосбережение и утилизация отходов, а в идеальном случае организация экономики на *принципах рециклирования* – реальный шанс общества в сохранении природной среды и её ресурсов, а следовательно, и выживание [3].

Месторождения Таймырского полуострова уникальны по своей комплексности, что создает тяжелые условия извлечения металлов на предприятиях Норильской горно-металлургической компании. Технологические режимы всех переделов целенаправлены на максимальное извлечение меди, никеля и кобальта, что не даёт возможности обеспечить полное извлечения металлов-спутников. Значительная часть благородных и редких рассеянных элементов в процессе переработки сульфидных медно-никелевых руд, идут в отвалы, рассеивается в воздухе, в воде, в почве, нарушая нормальное течение биологических процессов; подвергается безвозвратному техногенному рассеянию.

Необходимость повышения степени извлечения цветных и благородных металлов заставляет вести поиск новых и экологических методов переработки руд и концентратов, а также технологий утилизации вредных отходов металлургического производства и переработки техногенного сырья с целью дополнительного извлечения ценных компонентов.

Переработка отработанной ошлакованной огнеупорной и кислотоупорной футеровок, различных металлургических агрегатов позволяет частично решать эти вопросы. А именно, переработка огнеупорных и кислотоупорных материалов с целью наиболее полного извлечения меди, никеля, кобальта и металлов платиновой группа позволит дополнительно получить цветные и благородные металлы, освободить территории заводов от различного рода техногенного сырья и тем самым улучшить экологию Севера.

С помощью химических и минералогических методов исследовались отработанные огнеупорные и кислотоупорные футеровки различных металлургических агрегатов Норильских предприятий. Обнаружено изменение фазового состава и структуры огнеупорных материалов, выявлено глубокое проникновение металлосодержащего расплава в массу огнеупора по порам и трещинам. Установлено химическое перерождение огнеупоров, в первую очередь силикатов в более легкоплавкие соединения.

Разработаны и опробованы на предприятиях заводов обогатительно-флотационная и флотационно-магнитная схемы переработки металлизированной части отработанных огнеупорных материалов металлургических агрегатов. Для извлечения цветных и благородных металлов из отработанных кислотоупорных футеровок электролизных ванн медного и никелевого переделов предложена схема выщелачивания в растворах серной кислоты.

Огнеупорный продукт содержит 0,54% никеля, 6,5% меди и 0,031% кобальта. Традиционным методом обогащения – флотацией – возможно при тонком помоле (95% – 0,044 мм) выделение медного концентрата с содержанием 32% меди и 1,2% никеля, при извлечении в него 65% меди и 27% никеля, пригодного для переработки в металлургическом переделе. Выход медного концентрата составил 12,5%. Магнитная сепарация неэффективна вследствие физико-химических и структурных особенностей огнеупора (отсутствие магнитных форм минералов), а также высоким содержанием шламов. Флотационное доизвлечение металлов осуществляется недефицитными флотореагентами с традиционными расходами: ксантогенат – 100 г/т и вспениватель Т-80–60 г/т.

Внедрение способа переработки позволяет извлечь из накопленных отвалов цветные и благородные металлы.

Для успешного проведения такой переработки необходимо отслуживший огнеупор хранить в отдельных отвалах, не допускать хранения его совместно с различными оборотными материалами, с железными и железобетонным ломом и другими отходами, как это имеет место на медном заводе. Переработка чистого отвала огнеупора приведёт к снижению затрат на его переработку, повысит извлечение металлов.

В результате флотации получен медный концентрат, содержащий медь, золото и каменный продукт, содержащий никель и кобальт. Оба концентрата должны идти в металлургическое производство.

На медном заводе за год производится 34 текущих и 8 капитальных ремонтов конвертеров. На один конвертер при капитальном ремонте идёт 180 тонн огнеупорного кирпича и текущий 65 тонн. За один год медный завод выбрасывает 2210 тонн при текущих и 1440 тонн при капитальных ремонтах, всего в отвал за год 3650 тонн отработанной футеровки. Средний расчётный состав ошлакованной футеровки представлен в таблице 1.

Цех электролитического рафинирования меди (ЦЭМ) также является одним из ис-

точников отходов, содержащих токсичные металлы и соединения, которые подлежат вывозу за территорию города. К таким отходам относится отработанная кислотоупорная футеровка электролизных ванн. В ходе исследований была проведена серия опытов по определению выхода металлов в зависимости от концентрации растворов серной кислоты, температуры раствора и времени выщелачивания.

Таблица 1

**Химический состав ошлакованной футеровки**

Благородные металлы, г/т	Цветные и черные металлы, %
Au = 1,69	Ni = 2,3
Ag = 34,06	Cu = 14,82
Pt = 2,5	Co = 0,041
Pd = 9,0	Fe = 8,62

По цифровым данным эксперимента с помощью пакетов программ «MATHCAD» и «STATGRAF» построены корреляционные кривые зависимостей выхода металлов от различных условий и выведены уравнения полученных кривых.

Как следует из рисунка 1 поверхность принадлежит к типу минимакса. Однако точка минимакса лежит далеко от условного экстремума, который находится в точке  $x_2 = 0,4$  и  $x_3 = 0,6$ , т. е. время равно 1,1 часа и концентрация серной кислоты 16,8%.

Аналогичные исследования по никелю (рис. 2) позволяют сделать вывод, что точки условного экстремума для меди и никеля не совпадают. Поверхность близка к гиперплоскости.

Срок службы (кампания) одной ванны составляет 4 года. Следовательно, расход кислотоупорной футеровки в год на одну ванну составил 1,07 т/год. В цехе имелось 2346 электролизных ванн. Расход кислотоупорной футеровки на них был 2510 т/год.

По заводским данным доля пропитанной футеровки принимался равной 50%, тогда масса пропитанной футеровки равнялась 1255 т/год [4–6].

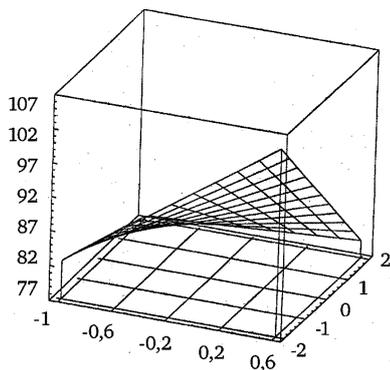


Рис. 1. Поверхность отклика извлечения меди из отработанной футеровки

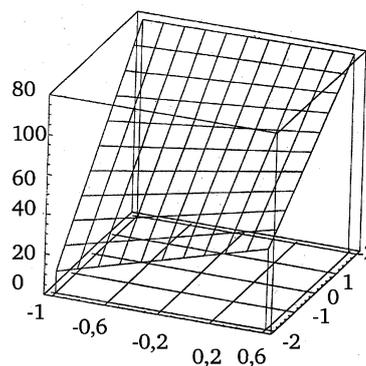


Рис. 2. Поверхность отклика извлечения никеля из отработанной футеровки

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Закономерности техногенеза благородных металлов при переработке сульфидных медно-никелевых руд на НГМК: отчет/Норильский индустриальный институт; рук. Говорова Л. К. –Норильск, 1994. –149 с. –№ ГР 01.93.0001511. –инв. № 01.950.002860.
2. Новое эффективное оборудование по переработке отходов//Бюллетень иностранной коммерческой информации. –2003. –№ 135. –С. 11
3. Строителей И. А. Об извлечении меди, серебра и золота из отслуживших огнеупоров медеплавильных заводов//Цветные металлы. 1952. –№ 6. –С. 38–40.
4. Серебряков В. Я., Синицина А. Н. Огнеупоры. Справочник.– М.: Металлургия, 1967. –190 с.
5. Томилина, Т. Н. Извлечение цветных металлов из техногенного сырья.//Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов: Материалы Всерос. научно-практич. конф.: – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. –С. 235–236.
6. Томилина, Т. Н., Крушенко Г. Г. Рассеяние металлов в процессах конвертирования и изучения ошлакования футеровки//Вестник НИИ СУВПТ: –Красноярск: НИИ СУВПТ, 2003. –Вып. 12. –С. 80–84.

## **ПЕРЕРАБОТКА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

*Б.П. Куликов<sup>1</sup>, М.Д. Николаев<sup>1</sup>, С.А. Дитрих<sup>2</sup>, Л.М. Ларионов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Торговый дом «Байкальский алюминий», г. Иркутск, Россия

<sup>2</sup> ОАО «РУСАЛ Братск», г. Братск, Россия

Производство алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов включает комплекс взаимосвязанных, последовательно-параллельных технологических процессов, каждый из которых характеризуется определенным достигнутым уровнем развития техники и технологии. Несмотря на постоянное поступательное движение в плане совершенствования средств и методов ведения технологического процесса, до сих пор остаются нерешенными огромное количество технических проблем. Их существование обусловлено отсутствием теоретически и экономически обоснованных технических решений и является мощным рычагом в части повышения эффективности производства.

Эволюция алюминиевой отрасли на современном этапе связана с разработкой и внедрением ресурсосберегающих и природозащитных технологий, направленных на переработку вторичных ресурсов и техногенных отходов. Реализация технических решений, направленных на снижение материальных и трудовых затрат в действующем производстве, эффективное вовлечение в переработку неликвидных отходов и промпродуктов, повысит конкурентоспособность, экономическую привлекательность и экологическую безопасность алюминиевого бизнеса.

Образование и накопление мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов представляет серьезную проблему для алюминиевых заводов. Ежегодный объем складирования отходов на шламовых полях 4-х сибирских заводов (ИркАЗ, БрАЗ, КрАЗ, НкАЗ) превышает 70 тыс. т, без учета образования мирабилита. Имеющиеся на заводах шламовые поля близки к заполнению. Оставшийся срок их эксплуатации составляет на ОАО «РУСАЛ Братск» 6–8 лет, на ОАО «ИркАЗ-СУАЛ» 1–2 года. Строительство новых шламовых полей проблематично по двум причинам: во-первых, это сложности с землеотводом, т.к. свободных площадей в непосредственной близости от заводов практически нет; во-вторых, это значительные финансовые затраты, исчисляемые сотнями млн руб.

Именно по этим причинам приоритетное значение приобретают вопросы организации переработки отходов алюминиевого производства.

В результате изменившейся ситуации в технологии электролитического производства алюминия большая часть разработок, связанная с возвратом ценных компонентов (Na, Al, F) в процесс электролиза, потеряла актуальность. Закисление электролитов в алюминиевых электролизерах привело к изменению баланса в структуре потребления соединений фтора и натрия. В сегодняшних условиях обозначилась диспропорция между увеличенным выпуском щелочного регенерационного криолита (благодаря повышению концентрации HF в газах электролиза от использования кислых электролитов) и его ограниченным применением в электролизе алюминия.

В настоящее время экономически и экологически оправданной является крупномасштабная переработка фторуглеродсодержащих отходов у сторонних потребителей. Это может быть использование отходов в черной металлургии, при изготовлении строительных материалов, в цементном производстве или переработка на глинозем в составе шихты для спекания. И лишь небольшая часть отходов и промпродуктов может быть переработана с возвратом ценных компонентов в процесс электролиза алюминия.

Данный вывод обусловлен двумя обстоятельствами:

а) Гигантские объемы накопленных отходов, а также их ежегодный прирост в десятки тысяч тонн делают технически сложным и экономически нецелесообразным их переработку во фторид алюминия или кислые фтористые соли, т.е. в те продукты, которые сегодня востребованы алюминиевыми заводами. Технические сложности связаны с необходимостью использования для переработки отходов многопередельных кислых схем (с использованием плавиковой или серной кислот).

б) Утилизация отходов в смежных отраслях промышленности позволит сделать отрицательным баланс между объемами генерирования и переработки отходов, тем самым кардинально оздоровить экологическую ситуацию. Масштабы утилизации отходов в черной металлургии, цементной промышленности, в глиноземном производстве могут составить десятки тысяч тонн в год, поскольку производство чугуна, стали, цемента, глинозема измеряется миллионами тонн в год. Затраты на подготовку отходов для смежных отраслей промышленности минимальны и зачастую ограничиваются простой сушкой.

Общество с ограниченной ответственностью «Торговый дом «Байкальский алюминий»» инициировало инновационный проект по переработке мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства в цементной промышленности. В основе проекта лежит разработанная технология использования фторсодержащих отходов алюминиевого производства в качестве минерализатора при производстве портландцементного клинкера [1, 2].

Суть технологии заключается в замене традиционно используемых минерализаторов на основе плавикового шпата на отходы и промпродукты алюминиевого производства. При этом одновременно решаются две задачи: эффективно утилизируется значительный объем фторуглеродсодержащих отходов, а цементная промышленность получает адекватную замену используемому природному минерализатору на основе флюоритовой руды или концентрата. Кроме того, минерализатор на основе отходов алюминиевых заводов может эффективно применяться на цементных заводах, где до этого минерализаторы не использовались. В этом случае его использование снизит себестоимость выпускаемой продукции за счет сокращения расхода топлива и/или увеличения производительности печей обжига клинкера.

В настоящее время большинство отечественных цементных заводов не используют минерализаторы. Причина – удаленность источников плавикового шпата от потенциальных потребителей, поскольку основные месторождения флюоритовой руды расположены в Сибирском и Дальневосточном регионах, а также в Монголии. В европейской части промышленная добыча флюорита не осуществляется по причине незначительных запасов и низкого содержания основного вещества  $\text{CaF}_2$  в руде. Высокая стоимость флюоритового сырья плюс затраты на транспортировку от ближайших производителей в Забайкальском крае до центральной и западной части России сделали нерентабельным использование плавикового шпата на Европейских цементных заводах.

Использование техногенных минерализаторов на основе отходов алюминиевого производства минимизирует затраты цементников благодаря низкой стоимости боя электродного и снижению транспортных расходов. Последнее обеспечивается организацией поставок боя электродного для сибирских цементных заводов с Братского алюминиевого завода, для европейских цементных заводов с Волгоградского алюминиевого завода.

### Сертификация фторуглеродсодержащих отходов

В результате сертификации фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства они были переведены в категорию вторичного сырья – «Бой электродный для цементной промышленности». На бой электродный разработаны технические условия ТУ 1789–001–53364274–2009, которые включены в Государственный реестр стандартов: регистрационный № 003667, код ОКП 191483. На ТУ 1789–001–53364274–2009 получено санитарно-эпидемиологическое заключение Роспотребнадзора. Также Роспотребнадзором выдано положительное заключение токсикологической экспертизы Боя электродного.

Бой электродный для цементной промышленности должен соответствовать нормам и требованиям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

#### Требования технических условий к бою электродному

Наименование показателей	Норма
Весовая доля фтора, %, не менее	15,0
Весовая доля углерода, %, не более	50,0
Весовое отношение натрия к фтору, %, не более	0,8
Весовая доля гигроскопической влаги, %, не более	20,0

Под действие данных технических условий попадает использование не только отходов, но и некоторых фторсодержащих промпродуктов алюминиевого производства, в частности: электролитной угольной пены, оборотного электролита, вторичного криолита и др.

### Исследования минерализующих свойств боя электродного

Исследования проводились методами термогравиметрии, высокотемпературной рентгенографии, рентгенофазового и химического анализа. Термогравиметрический анализ выполнялся с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 Jupiter. Образцы нагревали от 25 °С до 1480 °С со скоростью 8 град. С в мин. при недостатке окислителя (5% кислорода) с целью моделирования атмосферы в промышленной печи обжига клинкера. Проба 1 – смесь сырьевого шлама с водой в соотношении 1: 0,2; проба 2 – смесь сырьевого шлама с фторуглеродсодержащими отходами алюминиевого производства (боем электродным) и водой в соотношении 1: 0,0054: 0,4. При такой добавке минерализатора содержание фтора в сырьевом шламе (проба 2) составляло 0,1% вес. Вес первой пробы составлял 118,4 мг, второй пробы 170,2 мг. Исследование проводили в корундовых тиглях. В ходе экспериментов контролировали качественный и количественный состав газовых продуктов термолитиза с помощью квадрупольного масс-спектрометра Aelos при энергии электронного удара 70 эВ.

В качестве компонентов исходного шлама для производства цементного клинкера использовались сырьевые материалы ОАО «Вольскцемент» следующего состава: известняк – 79,5% глина – 15,7% огарки – 3,5%, высокоалюминатная глина – 1,3%. Химический состав и модульные характеристики сырьевого шлама приведены в таблице 2. Фазовый состав сырьевого шлама представлен карбонатом кальция CaCO<sub>3</sub>, кварцем SiO<sub>2</sub>, гематитом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гейландитом Na<sub>2</sub>Ca (Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>)<sub>16</sub> · 5H<sub>2</sub>O и слюдой KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) · (OH)<sub>2</sub>.

Таблица 2

Характеристика сырьевого шлама ОАО «Вольскцемент»

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кн	n	p	W
13,77	3,23	3,32	42,84	1,15	0,51	0,29	0,60	0,009	0,15	0,21	0,020	0,94	2,10	0,97	42,4

Примечания: 1) Кн – коэффициент насыщения – показатель, характеризующий неполную насыщенность кремнезема оксидом кальция в процессе клинкерообразования:

$$КН = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{2,8SiO_2};$$

2) n – силикатный (кремнеземный) модуль: % SiO<sub>2</sub> / (% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

3) p – глиноземный (алюминатный) модуль: % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

4) W – содержание воды в шламе, % вес.

Дериватограммы спекания индивидуального сырьевого шлама и шлама с боем электродным приведены на рисунках 1 и 2.

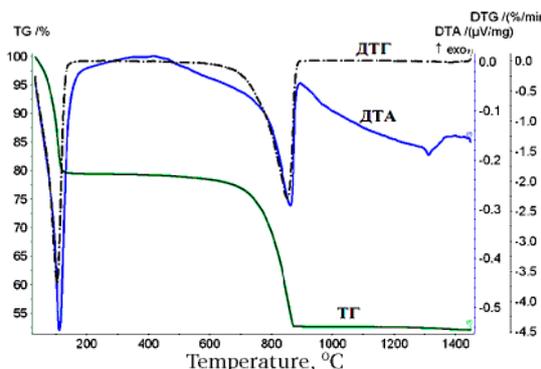


Рис. 1. Дериватограмма спекания индивидуального сырьевого шлама

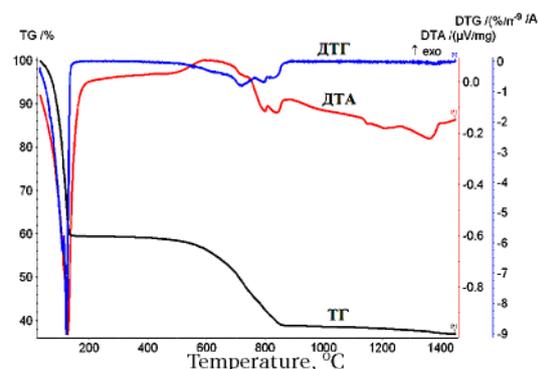


Рис. 2. Дериватограмма спекания сырьевого шлама с боем электродным

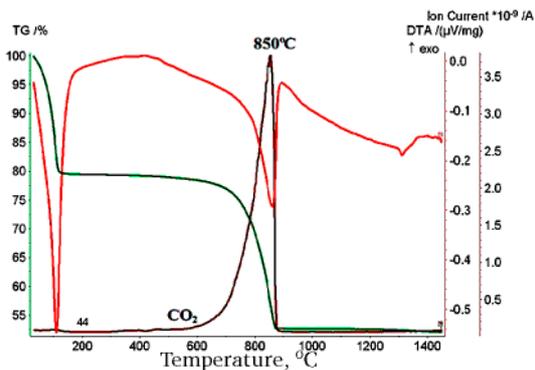


Рис. 1а

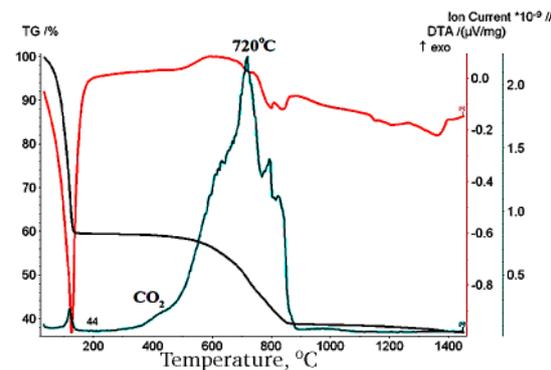


Рис. 2а

Декарбонизация CaCO<sub>3</sub> с выделением диоксида углерода (массовое число 44)

Для изучения влияния фторалюминатов натрия (криолита и хиолита) на спекание сырьевого шлама были проведены дополнительные исследования. С этой целью в сырьевой шлам вводили увеличенное в 10 раз количество фторсодержащего минерализатора, которое обеспечивало содержание фтора в шламе ~ 1,0%. Увеличение дозировки минерализатора связано с тем, что при содержании фтора в образцах на уровне ~ 0,1% невозможно идентифицировать фторсодержащие соединения ввиду малой интенсивности их аналитических линий. Шлам с увеличенной дозировкой минерализатора спекали при 1000 °С, 1100 °С, после чего охлажденные спеки анализировали на автоматическом рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE с медным анодом (рис. 3, 4).

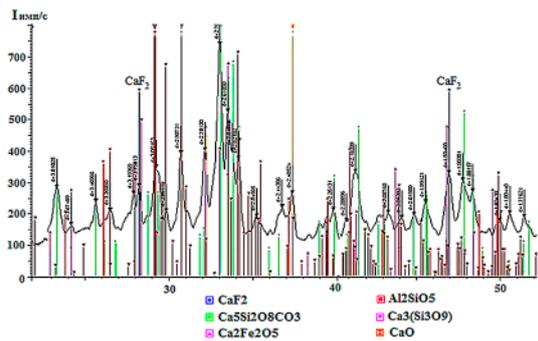


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов обжига сырьевого шлама с боем электродным, 1% F, t = 1000 °С

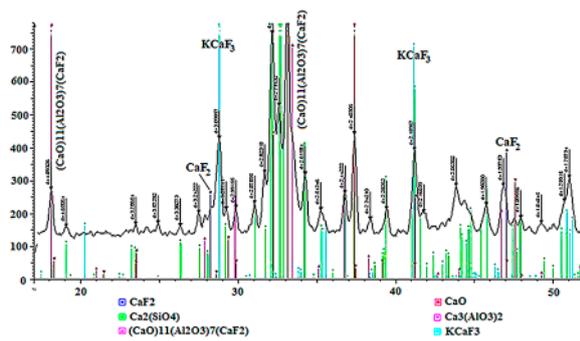


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов обжига сырьевого шлама с боем электродным, 1% F, t = 1100 °С

Терморентгенография выполнялась на приборе Shimadzu XRD 700, фокусировка по Брэггу-Брентано с монохроматором на дифрагированном пучке в Си-излучении при скорости нагрева образца 10 град. С в мин на воздухе в интервале 500 ÷ 1200 °С. Состав исследуемых образцов был аналогичен пробам 1, 2 термогравиметрического анализа (без добавления воды). Запись рентгеновского спектра проводилась при достижении заданной температуры с последующим нагревом этого же образца до более высокой температуры при следующих условиях: напряжение 40 кВ, ток 50,0 мА, область сканирования 10–60 град., шаг сканирования 0,1 град., скорость сканирования 1,5 град./мин. Запись дифрактограмм производилась при постоянной температуре. Дифрактограммы записаны при температурах 25, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, и 1200 °С. Изменение интенсивности наиболее характерных аналитических линий компонентов сырьевого шлама и продуктов спекания приведено на рисунках 5, 6 и в таблице 3.

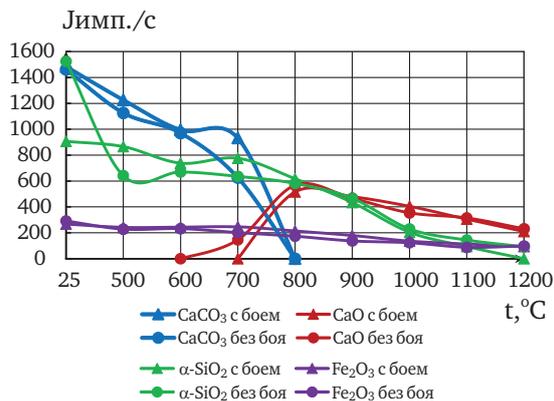


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности аналитических линий исходных компонентов индивидуального сырьевого шлама и шлама с добавкой боя электродного (0,1% по фтору)

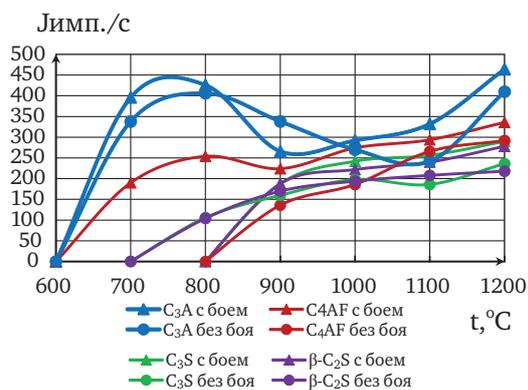


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности аналитических линий продуктов обжига индивидуального сырьевого шлама и шлама с добавкой боя электродного (0,1% по фтору)

Таблица 3  
Температурная зависимость интенсивности аналитических линий, имп/с

t, °C	Индивидуальный сырьевой шлам							
	CaCO <sub>3</sub>	CaO	α-SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	β-C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
	3,03	2,405	3,34	2,53	1,764	2,40	2,70	2,64
25	14616		1525	292				
500	11260		642	228				
600	9704		670	232				
700	6262	1462	636	202			338	
800		5668	582	174	106	104	406	
900		4660	466	138	160	170		136
1000		3540	230	124	198	194	270	186
1100		3146	144	88	186	208	242	266
1200		2316	92	98	236	218	410	292
Сырьевой шлам с добавкой боя электродного (0,1% по F)								
25	14834		906	268				
500	12254		866	242				
600	9944		738	244				
700	9316		776	246			396	190
800		5158	618	214			426	254
900		4790	434	180	188	188	266	224
1000		4046	204	136	242	222	292	274
1100		3060	94	114	256	240	332	294
1200		2096	–	94	290	278	464	336

## Обсуждение результатов экспериментов

### Термогравиметрия

На дериватограмме спекания индивидуального сырьевого шлама (рис. 1) эндотермический эффект в интервале  $35 \div 165^\circ\text{C}$ , сопровождающийся потерей веса образцом на 20,8%, обусловлен испарением воды. В интервале  $600 \div 900^\circ\text{C}$  эндотермический эффект с потерей веса образцом на 27,0% (32,0 мг) обусловлен декарбонизацией  $\text{CaCO}_3$  с выделением  $\text{CO}_2$ , что подтверждается сигналом масс-спектрометра (массовое число 44) (рис. 1 а).

В интервале  $900 \div 1450^\circ\text{C}$  наблюдается один эндотермический эффект при  $1310^\circ\text{C}$ , вызванный плавлением реакционной смеси. Незначительная величина эндотермического отклонения связана с наложением эндотермических и экзотермических эффектов, последние из которых являются доминирующими и обусловлены синтезом основных клинкерных минералов.

Спекание сырьевого шлама с фторсодержащим минерализатором в интервале  $260 \div 890^\circ\text{C}$  сопровождается потерей веса образцом на 20,5% (34,9 мг) и несколькими тепловыми эффектами (рис. 2). Первый термоэффект в области температур  $600^\circ\text{C}$  является экзотермическим и обусловлен выгоранием углерода из фторуглеродсодержащего минерализатора. Последующий эндотермический эффект связан с разложением карбоната кальция. Причем эндоэффект термической диссоциации карбоната кальция частично перекрывается экзоэффектами, вызванными горением углерода и смолистых веществ, а также образованием трехкальциевого алюмината  $\text{C}_3\text{A}$  и четырехкальциевого алюмоферрита  $\text{C}_4\text{AF}$ . Оба эффекта сопровождаются выделением  $\text{CO}_2$  в газовую фазу, о чем свидетельствует сигнал масс-спектрометра (массовое число 44) (рис. 2а). Следует отметить, что при окислении углерода, входящего в состав минерализатора, выделяется 0,95 мг  $\text{CO}_2$ , в то время, как суммарное количество выделившегося  $\text{CO}_2$  составляет 32,85 мг.

В интервале  $890 \div 1450^\circ\text{C}$  потеря веса образцом на 2,1% (3,6 мг), сопровождается несколькими тепловыми эффектами (рис. 2). Основные эндотермические процессы в данной температурной области связаны с образованием жидкой фазы, полиморфными превращениями диоксида кремния и двухкальциевого силиката  $\text{C}_2\text{S}$ . Экзотермические эффекты вызваны синтезом основных клинкерных соединений:  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ .

Сравнение дериватограмм спекания сырьевого шлама с фторсодержащим минерализатором (рис. 2) и без него (рис. 1) показывает, что введение фтора в количестве 0,1% вес. интенсифицирует термическую диссоциацию карбоната кальция. Декарбонизация  $\text{CaCO}_3$  в присутствии минерализатора начинается при  $500 \div 550^\circ\text{C}$ , в то время, как без него диссоциация начинается при  $680^\circ\text{C}$ . Максимальная интенсивность выделения  $\text{CO}_2$  с минерализатором наблюдается при  $720^\circ\text{C}$ , а без минерализатора – при  $850^\circ\text{C}$ . Причем из шлама с минерализатором выделение  $\text{CO}_2$  протекает ступенчато, с разной интенсивностью при разных температурах.

Таким образом, введение боя электродного в сырьевой шлам смещает начало декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  в область более низких температур. Это положительно влияет на последующий синтез основных клинкерных соединений.

### Высокотемпературная рентгенография

На рисунках 5 и 6 и в таблице 3, где приведены температурные зависимости интенсивности аналитических линий исходных компонентов и продуктов спекания индивидуального сырьевого шлама и шлама с добавкой боя электродного, видно, что до  $600^\circ\text{C}$  в образцах видимых изменений не происходит, состав образцов идентичен исходному. Уменьшение интенсивности основной линии  $\text{CaCO}_3$  свидетельствует о начавшемся процессе разложения известняка.

При  $700^\circ\text{C}$  прослеживается четкая тенденция убывания концентраций простых оксидов кремния, кальция, железа и увеличение содержания трехкальциевого алюмината  $\text{C}_3\text{A}$  и алюмоферрита  $\text{C}_4\text{AF}$ . Для оценки содержания карбоната кальция и оксидов кальция, кремния и железа использовались самые сильные линии, полностью свободные от наложений, поэтому зависимость их интенсивностей от температуры очевидна. При  $700^\circ\text{C}$  в обоих образцах начинаются твердофазные реакции между оксидом кальция и продуктами дегидратации глинистых минералов с образованием силикатов кальция, о чем свидетельствует появление линий 2,89, 2,78 и 2,75 Å на дифрактограммах. Содержание клинкерных фаз недостаточно для их точной идентификации, т. к. перечисленные линии принадлежат как алиту, так и белиту, а более слабые линии, характерные для этих соединений еще не про-

явились. На дифрактограмме индивидуального шлама присутствуют четкие линии оксида кальция 2,403 и 1,699 Å. В пробе с добавкой боя электродного линий оксида кальция не наблюдается, что, возможно, связано с взаимодействием CaO с оксидом алюминия.

На дифрактограммах обеих проб, полученных при температуре 800 °С, линии CaCO<sub>3</sub> полностью отсутствуют, а аналитическая линия свободного оксида кальция достигает максимального значения. В образце индивидуального шлама при этой температуре отчетливо видны линии алита C<sub>3</sub>S, трехкальциевого алюмината C<sub>3</sub>A и белита β-C<sub>2</sub>S. В пробе с добавкой боя электродного кроме указанных фаз присутствует также ферритная фаза C<sub>4</sub>AF.

Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению интенсивности аналитических линий исходных компонентов сырьевого шлама CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5) и к увеличению количества клинкерных соединений в продуктах обжига (рис. 6). Причем интенсивность линий C<sub>3</sub>A, C<sub>3</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF при обжиге шлама с боем электродным на 13–25% выше, чем при обжиге индивидуального сырьевого шлама, что подтверждает интенсифицирующие свойства минерализатора.

Таким образом, экспериментально установлено, что твердофазные процессы спекания в исследуемых образцах начинаются уже при 700–800 °С, и степень взаимодействия глинистых материалов с оксидом кальция в образце с добавкой боя электродного выше, чем в шламе без минерализатора.

#### Взаимодействие боя электродного с сырьевым шламом

Поведение основных соединений фторсодержащего минерализатора при обжиге клинкерной шихты, полученное по данным термогравиметрического и рентгенофазового анализа, представлено следующими основными уравнениями (табл. 4).

Таблица 4

#### Взаимодействия составляющих боя электродного с компонентами сырьевого шлама

Взаимодействие	Температурный интервал, °С	Реакция
$3\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} = 5\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 4\text{AlF}_3$	725	1
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 3\text{NaF} + \text{AlF}_3$	850–950	2
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{Q}$	450–950	3
$2\text{AlF}_3 + 3\text{CaO} = 3\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	750–1000	4
$2\text{NaF} + \text{K}_2\text{O} + 2\text{CaF}_2 = 2\text{KCaF}_3 + \text{Na}_2\text{O}$	1000–1200	5
$\text{CaO} + 11\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{CaF}_2 = \text{CaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CaF}_2$	1000–1150	6
$\text{AlO}_3 + 3\text{CaO} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1250	7
$2\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} + \text{SiF}_4$	1200–1300	8

При температуре 725 °С хиолит инконгруэнтно плавится с образованием криолита и расплава, содержащего криолит и фторид алюминия [3]. Криолит термически более стоек, по сравнению с хиолитом, и имеет температуру плавления 1008 °С [4]. Но уже в интервале 850–950 °С криолит термически диссоциирует с образованием фторида натрия и фторида алюминия (реакция 2). Диссоциация криолита интенсифицируется взаимодействием образующегося при разложении известняка высокоактивного оксида кальция с фторидом алюминия по реакции 4. При температуре 1000 °С весь фторид алюминия переходит во фторид кальция и оксид алюминия.

Фторид натрия, образующийся в результате термической диссоциации криолита, начинает взаимодействовать с K<sub>2</sub>O и CaF<sub>2</sub> при температурах выше 1000 °С (реакция 5). До начала этого взаимодействия, фторид натрия выполняет функцию минерализатора, причем более эффективного, чем CaF<sub>2</sub> [5]. В температурном интервале 1000–1200 °С происходит замещение фторида натрия на фторид калия, который взаимодействует с CaF<sub>2</sub> с образованием KCaF<sub>3</sub> (реакция 5, рис. 3, 4). Кроме того, в этом же температурном интервале происходит образование сложного соединения CaO · 11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7CaF<sub>2</sub>.

Образующийся из фторида алюминия высокоактивный оксид алюминия связывается в трехкальциевый алюминат C<sub>3</sub>A (реакция 7). Углерод, входящий в состав отходов алюминиевого производства, сгорает в интервале температур 450–950 °С с образованием двуоксида углерода (реакция 3).

В процессе обжига сырьевого шлама часть фторида кальция взаимодействует с оксидом кремния с образованием высокоактивного CaO и газообразного тетрафторида кремния (реакция 8).

### Проведение промышленных испытаний

Проведенные исследования послужили теоретической базой для промышленной апробации разработанной технологии применения фторсодержащих минерализаторов на основе отходов алюминиевого производства при производстве портландцементного клинкера. Испытания боя электродного были проведены на 6-ти заводах: Ангарском, Тимлюйском, Алтайском, Новотроицком, Вольском, Искитимском цементных заводах. **Первоначальная отработка технологии в промышленных условиях проводилась в ОАО «Ангарскцемент».**

ОАО «Ангарскцемент» для производства цемента использует нетрадиционные сырьевые материалы – мрамор и топливную золу, в отличие от традиционных – известняка и глины. Это отрицательно влияет на процессы клинкерообразования и качество получаемого клинкера. Получение портландцементного клинкера из нетрадиционного сырья вызывает необходимость применения минерализатора, в качестве которого в ОАО «Ангарскцемент» использовал природный плавиковый шпат. В ходе опытно-промышленных испытаний по замене плавикового шпата на бой электродный были отработаны основные технологические параметры обжига сырьевого шлама, что обеспечило получение клинкера с высокими физико-механическими характеристиками.

Испытания боя электродного на других цементных заводах проводились с целью замены дорогого плавикового шпата, а также интенсификации обжига клинкера на тех заводах, где минерализаторы не применялись. В последнем случае бой электродный выступал в качестве дополнительного компонента сырьевого шлама.

После успешных испытаний боя электродного на ОАО «Искитимском цемент», руководством цементного завода принято решение о расширении масштабов испытаний, для чего с Братского алюминиевого завода было поставлено 1000 т минерализатора.

Вольский и Новотроицкий цементные заводы после проведения промышленных испытаний также приняли решение о расширении масштабов испытаний.

По результатам промышленных испытаний установлено:

1. Оптимальная добавка боя электродного в сырьевой шлам составляет 0,10–0,25 % в пересчете на фтор.

2. Бой электродный повышает растекаемость сырьевого шлама на 5–15 %, в зависимости от его реологических свойств. Это дает возможность снизить на несколько процентов содержание влаги в сырьевом шламе, за счет чего уменьшить расход топлива на обжиг клинкера.

3. Углерод, входящий в состав боя электродного, выполняет функцию выгорающей добавки, которая интенсифицирует процессы в среднетемпературной зоне печи спекания.

4. Введение боя электродного в сырьевой шлам, при его неизменной влажности, снижает удельный расход топлива на 4–6 кг/1 т клинкера и повышает производительность печей спекания на 2–4 %.

5. Клинкер, получаемый с добавкой боя электродного, имеет хорошую структуру основных клинкерных минералов и размолосопособность (рис. 7).

6. В отдельных случаях, при введении боя электродного, отмечается упрочнение или восстановление защитной обмазки на огнеупорной футеровке трубчатой вращающейся печи.

7. Применение боя электродного не отражается на строительно-технических свойствах и физико-механических характеристиках получаемого цемента.

8. К отрицательным моментам использования боя электродного относится внесение в сырьевой шлам дополнительного количества натрия, который является нежелательной примесью. При добавке боя электродного в сырьевой шлам в количестве 0,10÷0,15 % вес. в пересчете на фтор, увеличение содержания натрия составит 0,06÷0,10 % вес., что вполне допустимо для подавляющего большинства цементных заводов.

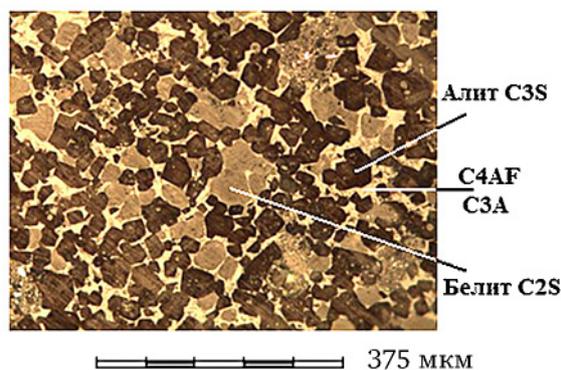


Рис. 7. Микроструктура портландцементного клинкера

### **Освоение промышленного производства портландцементного клинкера с использованием боя электродного**

Промышленные испытания нового минерализатора показали, что использование боя электродного не изменяет технологического процесса производства цемента в ОАО «Ангарскцемент» и не снижает качественных показателей получаемого клинкера. Это позволило рекомендовать данную добавку для дальнейшего применения в качестве минерализатора при обжиге портландцементного клинкера.

В 2005 г. продолжилось использование боя электродного на ОАО «Ангарскцемент». За год было переработано 7,7 тыс. т шлама, при этом получено 457,7 тыс. т цементного клинкера. Клинкер имел удовлетворительное качество: его активность изменялась от 45 МПа до 48 МПа, что соответствует активности клинкера с добавкой плавикового шпата. Годовой экономический эффект составил 2,31 млн руб.

В 2007 г. поставки шлама на ОАО «Ангарскцемент» продолжились с Иркутского алюминиевого завода. В течение года было поставлено более 14 тыс. т боя электродного, которые были переработаны в течение 2007–2008 гг.

В 2009 г. был проделан целый комплекс работ по расширению масштабов использования боя электродного с Братского алюминиевого завода на ОАО «Ангарскцемент»:

- разработан проект «Извлечение Боя электродного из рекультивированного шламового поля № 2 ОАО «Братск РУСАЛ»;
- заключен долгосрочный (на 10 лет) договор на извлечение боя электродного в объеме до 400 тыс. т с ОАО «Братск РУСАЛ» и поставки на ОАО «Ангарскцемент», целью которого является очистка шламового поля № 2 ОАО «Братск РУСАЛ» для повторного складирования вновь образующихся отходов алюминиевого производства;
- объемы поставки Боя электродного на ОАО «Ангарскцемент» в 2009 г. составили 11400 т.

В 2009 г. начались поставки кондиционированного боя электродного на Алтайский цементный завод. После успешно проведенных промышленных испытаний, в 2010 г. этот завод полностью перешел на использование боя электродного взамен применяемой ранее флюоритовой руды.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Патент 2383506 РФ, С 04 В 7/42. Способ получения портландцемента./Куликов Б. П., Николаев М. Д., Кузнецов А. А., Пигарев М. Н. Приоритет от 30.09.2008. Оpubл. 10.03.2010. Бюл. № 7.
2. Куликов Б. П., Баринев В. В., Николаев М. Д. и др. Разработка и внедрение технологии обжига клинкера с использованием техногенного минерализатора на основе вторичных фторсодержащих ресурсов алюминиевого производства.//Тезисы доклада на конференции ПетроЦем 2010. С. Петербург. С. 80–81.
3. Троицкий И. А., Железнов В. А. Металлургия алюминия. Справочник. Глава XIV. / М.: Металлургия. 1977. 392 с.
4. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия./М.: Металлургия, 1971. 560 с.
5. Волконский Б. В., Коновалов Н. Ф., Макашев С. Д. Минерализаторы в цементной промышленности./М., Стройиздат, 1964. 200 С.

## **ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОМОТОРНОГО ТОПЛИВА НА АВТОМОБИЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ**

*А.Л. Николаев, Н.И. Новиков*

Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк, Россия

В условиях всеобщей автомобилизации все большую роль приобретает экологичность использования моторного топлива. Перевод автотранспорта на природный газ уменьшит его вредное воздействие на окружающую среду.

Из всех составных частей биосферы для нормальной жизнедеятельности человека прежде всего нужен воздух. Но потребляемый воздух должен отвечать определенным санитарным требованиям, иначе он вызовет острые или хронические заболевания. В результате хозяйственной деятельности человека наиболее сильные изменения качества атмосферного воздуха наблюдается в крупных городах, где основным источником загрязнения является автотранспорт. Отходящие газы автомобильных двигателей содержат сложную смесь из более чем двухсот компонентов, среди которых немало канцерогенов.

Вопросы вредных веществ в отработавших газах автотранспорта зависят от ряда факторов: отношения в смеси воздуха и топлива, режимов движения автомобиля, рельефа и качества дорог, технического состояния транспорта и, прежде всего, от типа двигателя.

В соответствии с различиями в количествах и видах выбрасываемых загрязняющих веществ целесообразно рассматривать в отдельности двигатели различного типа: карбюраторные, дизельные, газовые. Принято считать дизельные двигатели более экологически чистыми, однако они отличаются повышенными выбросами сажи, которая насыщена канцерогенными углеводородами и микроэлементами.

В связи с тем, что отработанные газы автомобилей поступают в нижний слой атмосферы, а процесс их рассеяния значительно отличается от процесса рассеяния из высоких стационарных источников, вредные вещества находятся практически в зоне дыхания человека. Поэтому автомобильный транспорт следует отнести к категории наиболее опасных источников загрязнения атмосферного воздуха вблизи автомагистралей.

В городе Новокузнецке с более полумиллионным числом жителей количество автотранспорта составляет около 200 тысяч. Валовые выбросы загрязняющих веществ составляют примерно 60 тыс. т в год, в том числе окиси углерода – 43 тыс. т, углеводородов – 8,7 тыс. т, диоксида азота – 7,6 тыс. т, диоксида серы – 0,7 тыс. т, сажи – 0.1 тыс. т.

Основными направлениями работ в области защиты атмосферы от загрязнения выбросами автотранспорта являются: а) создание и расширение производства автомобилей с высокоэкономичным и малотоксичным двигателем; б) развитие работ по созданию и внедрению эффективных систем нейтрализации отработанных газов; в) снижение токсичности моторных топлив; г) развитие работ по рациональной организации движения автотранспорта в городе, совершенствованию дорожного строительства с целью обеспечения безостановочного движения на автомагистралях.

Перечисленные мероприятия безусловно важны, однако их реализация требует значительных затрат и носит частный характер в условиях всеобщей автомобилизации. Быстрый рост удельного веса экологически чистых транспортных средств в общемировом транспортном потоке и появление территорий, запретных для транспорта на углеводородном топливе, может создать определенную угрозу как экономической, так и энергетической безопасности нашей страны в ближайшем будущем. Какой то аналогией может служить сегодняшний запрет на полеты шумных российских авиалайнеров в ряде стран. История человечества неразрывно связана с борьбой за энергоресурсы, за обладание энергией. От правильного выбора направления развития топливно-энергетического комплекса страны, а также от оптимального выбора экологически более чистого топлива для транспортных средств будет зависеть территориальная целостность и геополитическая безопасность России в XXI веке.

Снижение загрязнения воздуха выбросами вредных веществ и повышение качества двигателей, представляет для любого государства единую комплексную задачу. В первую очередь, эту задачу предстоит решать в мегаполисах и крупных городах.

Интерес к альтернативным видам моторного топлива во многом обусловлен как более пристальным вниманием к экологическим проблемам, так и ростом цен на нефть. В настоящее время основными альтернативными видами топлива в России является компримированный и сжиженный природный газ. Запасы природного газа в стране составляют около 1/3 мировых, что дает возможность рассматривать газ в качестве надежного сырья для получения моторного топлива в течение долгосрочного периода. Единая система газоснабжения обеспечивает поставку природного газа более чем в 20 тысяч населенных пунктов России. В их числе 700 городов, автотранспорт которых является, с одной стороны, основным загрязнителем окружающей среды, а с другой – потенциальным потребителем этого вида моторного топлива.

Компримированный природный газ получают на автомобильных газонаполнительных компрессорных станциях (АГНКС) путем подготовки и сжатия природного газа, поступающего по газопроводам. Компримированный природный газ экономически привлекателен для потребителей (его цена не превышает 50% от цены бензина А-76) и относится к экологически чистым видам моторного топлива.

Чтобы автомобиль с полным основанием можно было назвать экологически чистым, должно быть экологически чистым топливо, на котором он работает. И газ отвечает этому требованию. Применение газа заметно снижает по сравнению с бензином суммарную токсичность отработавших газов. Более чем втрое уменьшается количество окиси углерода  $CO$  (угарный газ), в 1,6 раза – содержание канцерогенных углеводородов  $CH$ , состоящих из частиц несгоревшего топлива. Концентрация окиси азота  $NO$  и двуокиси  $NO_2$ , образующихся в процессе горения смеси кислорода и азота (безвредный азот, попадая в камеру сгорания из атмосферы, превращается в ядовитое соединение – оксиды азота), при работе двигателя на газе снижается в 1,2 раза. Соединения же свинца, серы и различные ароматические соединения, содержащиеся в бензине и также являющиеся опасными канцерогенами, в газовом топливе совершенно отсутствуют. Дымность выхлопных газов при работе на газовом топливе втрое ниже, чем при работе на бензине.

Негативное влияние автотранспорта на окружающую среду сказывается не только в населенных пунктах. В значительной степени ему подвержены территории, непосредственно прилегающие в автотрассам. В России зона негативного влияния автодорог охватывает территорию площадью 15 млн гектар.

Перевод транспорта на газомоторное топливо отвечает следующим основным приоритетам современной политики государства в социально-экономической сфере:

- снижению темпов инфляции, одним из важнейших факторов которой является рост цен на моторное топливо;
- рациональному использованию природных ресурсов и, в том числе, углеводородного сырья;
- повышению уровня жизни населения (газ – сравнительно дешевый вид топлива, доступный населению с низким уровнем доходов);
- развитию малого бизнеса (в том числе на автотранспорте);
- росту эффективности использования средств бюджетов, сокращению расходов бюджетов.

Тем не менее вплоть до настоящего времени использование альтернативных видов моторного топлива в России остается незначительным, и эффект от их применения в масштабах всей экономики малозаметен. Среди основных причин «слабость» законодательной базы, регулирующей и стимулирующей использование альтернативных видов моторного топлива, неразвитость сети АГНКС, слабые стимулы для перевода транспорта на газомоторное топливо.

Потенциальные потребители не переводят свои автомобили на газ, поскольку сеть АГНКС недостаточно развита, а бизнес не расширяет сеть заправок, поскольку и существующие мощности загружены в среднем на 10–15%. Станции преимущественно располагаются в городах, а на трассах заправки встречаются довольно редко, что причиняет потребителям существенные неудобства. Соотношение стоимости газомоторного топлива к дизельному составляет 41%, а относительно бензина – 32%.

Преимущества использования природного газа в качестве газомоторного топлива обусловлены следующим: уменьшается количество вредных выбросов в выхлопных

газах; сокращаются затраты на моторное топливо (по сравнению с нефтепродуктами); не требуется существенных изменений в конструкции двигателя; в России уже имеется достаточно развитая инфраструктура поставок газа по трубопроводам и газораспределительным системам; накоплен значительный положительный опыт по использованию компримированного природного газа в качестве моторного топлива.

Использование природного газа для этих целей дает положительные эффекты по многим аспектам, включая социально-экономические выгоды, технические аспекты (экономичность газового двигателя, его износостойкость), экологические издержки.

Экономические выгоды использования газового моторного топлива определяются затратами на его производство (добычу и транспортировку до АГНКС) и ценами на компримированный природный газ. А особенность состоит в том, что извлекаемый из недр газ используется практически без последующей переработки. Это определяет его относительно низкую себестоимость по сравнению с продуктами переработки нефти. В настоящее время глубина переработки нефти в России составляет около 70% и далека от показателей развитых стран, что определяет дополнительную эффективность использования газомоторного топлива в России в современных условиях.

Для стимулирования производства компримированного природного газа постановлением правительства РФ от 15 января 1993 г. № 31 «О неотложных мерах по расширению замещения моторных топлив природным газом» установлено предельное значение его цены, – она не должна превышать 50% от цены бензина А-76. При этом 1 м<sup>3</sup> газа по энергетической составляющей и по расходу эквивалентен 1 л бензина. Цены на бензин и дизельное топливо свободные и имеют постоянные тенденции к росту, а цена реализации газа на практике часто ниже установленного ограничения, что очень важно для потребителей и является главным экономическим стимулом для перевода транспортных средств на компримированный природный газ.

## **К ВОПРОСУ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

*Н.И. Новиков*

Новокузнецкий филиал-институт ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк, Россия

Расход материальных и энергетических ресурсов при производстве металлопродукции на российских предприятиях на 20–25 % и 80–90 % соответственно выше по сравнению с развитыми странами Запада [1]. Важнейшим направлением снижения энерго- и материалоемкости являются ресурсосберегающие технологии.

В современных экономических условиях, обусловленных переходом на рыночные отношения, необходимо изыскивать эффективные источники сырья, технологического топлива и всех видов энергии, «широко» внедрять современные ресурсосберегающие технологии. В черной металлургии это особенно значимо для сталеплавильного передела, где должны быть отработаны оптимальные варианты технологии конвертерного процесса с широкими пределами соотношения компонентов металлошихты и технологического топлива.

На Запсибметкомбинате (ОАО «ЗСМК») с участием автора разработаны, прошли промышленные испытания и внедрены в производство ряд ресурсосберегающих технологий.

Так, на ОАО «ЗСМК» впервые в отечественной черной металлургии разработана и прошла промышленные испытания технология выплавки стали при 100 % шихтовке плавки металлоломом в конвертере емкостью 130 т (ККЦ-1). Главная цель внедрения этой технологии – экономия материальных ресурсов и, в первую очередь, дорогостоящего передельного чугуна. В условиях ОАО «ЗСМК» в 2006 г. стоимость 1 т металлолома составляла немногим больше 60 % от стоимости 1 т жидкого передельного чугуна. При таком соотношении цен на основные виды сырья для шихтовки плавки нет необходимости проводить другие аргументы. Хотя стоит охарактеризовать такой аспект, как затраты на технологическое топливо. Безусловно затраты на технологическое топливо на 1 т жидкой стали при 100 % шихтовке металлического лома выше, нежели при традиционной шихтовке – жидкий чугун и металлическим лом. С целью минимизации затрат на производство жидкой стали при этой технологии производства для получения необходимой температуры в «ванне», где происходит расплав кроме обычной продувки кислородом через форму применяется предварительный подогрев металлического лома, добавляется каменный уголь (энергетический, более дешевый), порядка 40–60 кг на тонну «садки» и отсев кокса (коксовая мелочь) после коксования, которая ухудшает гранулометрический состав шихты для доменной плавки и негативно влияет на «ход» доменной печи (снижает технико-экономические показатели доменных печей при выплавке чугуна).

По данной технологии выплавки стали для обеспечения расплава садки в конвертере и «нормального» шлакового режима металлический лом, в конвертор «заваливается» порциями через определенные промежутки времени, что обеспечивает необходимую температуру в ванне.

По расчетам удельные затраты технологического топлива на 1 т жидкой стали при 100 % шихтовке конвертора металлическим ломом в сравнении с традиционной шихтовкой конвертерной «плавки» – жидкий чугун и металлический лом на 62–68 % выше. Однако калькуляции производства 1 т жидкой стали при 100 % завалке металлического лома и традиционной шихтовки конвертора показывают, что производственная себестоимость 1 т стали при 100 % использовали металлического лома на 11–13 % ниже. Это дает основание сделать вывод, что использование в садке конвертора 100 % металлического лома является достаточно эффективной ресурсосберегающей технологией в сталеплавильном производстве. На наш взгляд, рассмотренная технология для широкого применения в экономике нуждается в более детальной проработке как технологических аспектов, так и всесторонней экономической оценке всех энерго-материально-экономических аспектов различных вариантов ее использования.

Снижение затрат технологического топлива на производство жидкой стали актуально не только при 100% шихтовке металлическим ломом. Эффективность использования теплоносителей, в конверторной правке определяется во многом способом ввода теплоносителей в конвертор продолжительностью ввода в зависимости от периода плавки и качеством материалов, используемых в качестве теплоносителей.

На ОАО «ЗСМК» отработана технология ввода теплоносителей через продувочную фурму и через тракт подачи сыпучих материалов. В первом случае теплоносители вводили по ходу продувки ванны кислородом. Во втором случае – до начала продувки (предварительный подогрев лома) и комбинированным способом [2].

Наиболее эффективным в нынешних условиях является способ предварительного подогрева лома в конверторе. В качестве теплоносителей для реализации этой технологии используются кокс собственного производства, а также угли различных марок угольных предприятий Кузбасса. Динамика изменения удельного расхода угля и кокса по годам показана на рисунке 1.

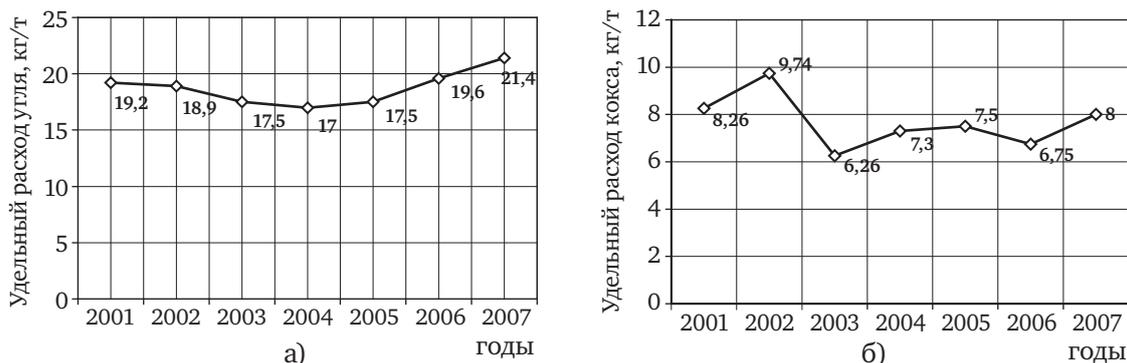


Рис. 1. Изменение удельного расхода угля и кокса за 2001–2007 гг. а) в ККЦ № 1; б) в ККЦ № 2

Указанные мероприятия позволили снизить удельный расход дорогостоящего чугуна, обеспечить необходимое физическое тепло в ванне конвертора (в соответствии с технологией выплавки стали). Динамика расхода чугуна на тонну жидкой стали приведена на рисунке 2.

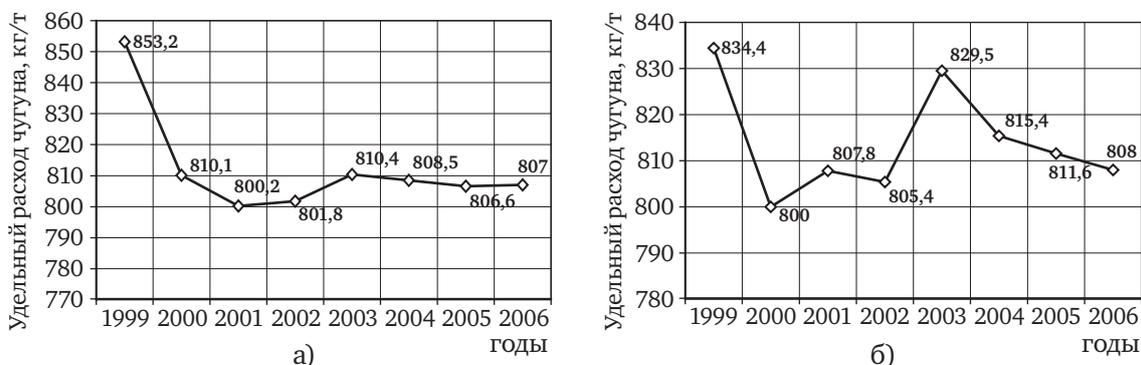


Рис. 2. Изменение удельного расхода чугуна за 1999–2006 гг. а) в ККЦ № 1; б) в ККЦ № 2

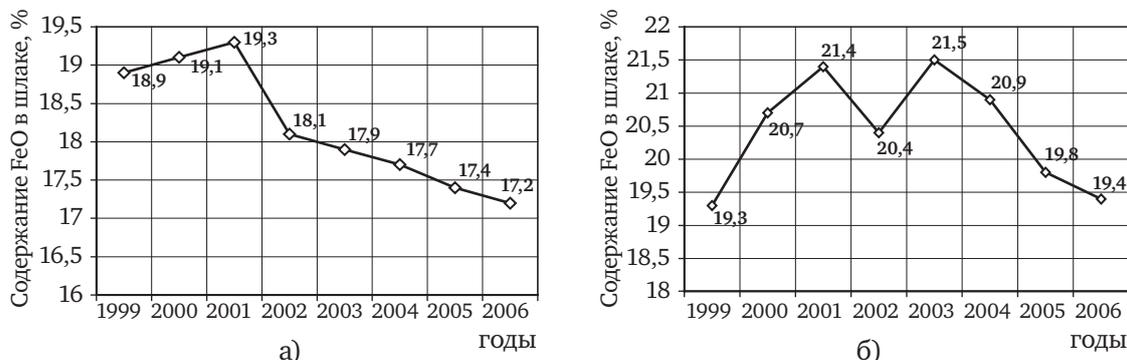


Рис. 3. Изменение содержания FeO в шлаке за 1999–2006 гг. а) в ККЦ № 1; б) в ККЦ № 2

Работа при пониженных расходах чугуна с использованием теплоносителей не привела к увеличению окисленности металла и шлака выше требований ТИ (рис. 3) и снижению выхода годной стали.

Другой перспективной и значимой для экономики предприятия ресурсосберегающей технологией является непрерывная разливка стали. Технология в мировой черной металлургии не нова, но для металлургических предприятий России и особенно для предприятий Западно-Сибирского региона актуальна. Так, на одном из ведущих предприятий черной металлургии России ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ОАО «ЗСМК»), в настоящее время входящего в холдинг «Евразгрупп» и имеющему 45-летнюю историю, непрерывная разливка стали внедряется только последние 5–6 лет. В настоящее время на комбинате на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) разливается порядка 32–38% жидкой стали (производственные мощности МНЛЗ позволяют разливать 50–55%), что «настораживает», процесс перевода предприятия на 100% разливку стали на МНЛЗ в настоящее время приостановлен и решение этой задачи на предприятии откладывается на неопределенное время (на далекую перспективу). В то время как и мировая практика, и технико-экономические показатели работы ОАО «ЗСМК» в последние 5 лет показали неоспоримые преимущества разливки стали на МНЛЗ, что убедительно подчеркивают показатели, представленные в таблице 1.

Таблица 1

**Себестоимость 1 т различных видов товарной металлопродукции, полученной из катаных и непрерывнолитых заготовок спокойной (СП) и низколегированной стали (НЛ), руб.**

Наименование продукции	Катаная заготовка	Непрерывнолитая заготовка	Разница
Крупносортовая (СП)	7459,02	7142,73	316,26
Крупносортовая НЛ	8090,93	7635,61	455,32
Уголок СП	7417,17	7100,88	316,29
Уголок НП	8001,25	7587,94	413,31
Швеллер СП	7435,33	7062,11	373,22
Швеллер НЛ	8021,10	7547,60	474,61
Балка СП	7507,36	7203,32	304,04
Балка НЛ	8092,06	7692,40	399,66
Средняя себестоимость, руб.	7753,03	7371,56	381,47

Кроме того, с вводом в эксплуатацию сортовой МНЛЗ у комбината появилась возможность значительно расширить марочный состав выпускаемой продукции, и, следовательно, перейти от производства преимущественно рядовых (кипящих полуспокойных) марок стали к более качественным (спокойным и легированным) маркам стали, металлопродукция из которых более востребована на рынке и приносит предприятию больший экономический эффект. Динамика марочного состава производства стали на Запсибметкомбинате в 2005–2009 гг. в процентном соотношении представлена в таблице 2.

Таблица 2

**Динамика марочного состава производства жидкой стали на ОАО «ЗСМК» в 2005–2009 гг., %**

Марки стали	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.
Кипящая	16,5	9,9	8,3	5,8	2,0
Полуспокойная	76,9	53,2	49,0	41,0	15,2
Спокойная	1,1	30,5	34,8	40,6	64,5
Низколегированная и легированная	5,5	6,4	7,9	12,6	18,3

Значительное повышение объема производства качественных сталей в последние годы объясняется пуском слябовой МНЛЗ, которая в короткие сроки выведена на проектную мощность (2,5 млн т непрерывнолитой слябовой заготовки в год).

Успешная работа сортовой и слябовой МНЛЗ дает основание рассматривать в перспективе полный (100%) перевод ККЦ-2 на непрерывную разливку стали без строительства третьей МНЛЗ, но для этого потребуются модернизация действующих МНЛЗ, что значительно (на 40–45%) «дешевле» строительства третьей МНЛЗ. По оценке специалистов комбината, увеличение производительности действующих МНЛЗ на 25–30% может быть обеспечено за счет апробированных на практике новшеств, а также повышения уровня организации производства. Так, на сортовой МНЛЗ в 2008 г. текущие простои только из-за отсутствия жидкой стали составили 25 суток или 8,5% к номинальному времени. Значительный резерв повышения производительности кроется в повышении серийности разливки, которая в настоящее время на ОАО «ЗСМК» составляет всего 8–9 плавов, тогда как на зарубежных предприятиях (Япония, Франция, Индия, Корея) она превышает 100 плавов в серии.

Применение непрерывной разливки стали в сталеплавильном производстве приводит к экономии затрат за счет сокращения технологических переделов. При обычной разливке (слитковой технологии) состав технологических переделов следующий: конвертор – разливка в изложницы – отделение раздевания слитков (стриппер) – отделение нагревательных колодцев (ОНР) – Блюмин-прокатный стан, а при непрерывной разливке: конвертор – агрегат «печь-ковш» – МНЛЗ – прокатный стан. Затраты (заработная плата, технологическое топливо, электроэнергия, затраты времени на производство, затраты на обслуживание и т.д.) с каждым технологически переделом увеличиваются, соответственно, чем больше переделов, тем выше себестоимость металлопродукции. Кроме того, применение непрерывной разливки стали обеспечивает увеличение выхода годного металла вследствие уменьшения обреза, а также снижения затрат на технологическое топливо, которое тратится на нагрев слитков перед прокаткой; происходит экономия рабочего времени, что дает возможность увеличить производство; обеспечивает повышение качества металлопродукции и, наконец, приводит к значительному уменьшению затрат и улучшению условий труда (труд становится более автоматизированным). Одним словом, переход от обычной разливки стали на непрерывную разливку обеспечивает существенное улучшение экономических и экологических показателей не только сталеплавильного производства, но и металлургического предприятия в целом, что повышает его рентабельность и конкурентоспособность выпускаемой продукции.

Одной из эффективных ресурсосберегающих технологий в сталеплавильном производстве является использование в качестве технологического топлива в кислородно-конверторном процессе отработанных автомобильных покрышек.

Как топливо, резиновая составляющая покрышек имеет очевидные преимущества в сравнении с лучшими сортами угля: низкая зольность – 2–3%, практически нулевая влажность и чрезвычайно высокая теплота сгорания – 33,5–37,7 МДж/кг. Конструкция конвертера и существующая технология конвертерной плавки позволяют вводить покрышки в конвертер целиком и обеспечивать их полное и быстрое сжигание в атмосфере технического кислорода (99,5%) при высокой температуре (1300–1500 °С). Наличие мощного комплекса газоочистных устройств с замкнутыми циклами оборотного водоснабжения практически полностью исключает вероятность загрязнения окружающей среды.

Разработанная технология предусматривает загрузку 6–10 покрышек на плавку, или 3,3–5,5 кг/т стали в 160-т конвертер (ККЦ-1) совместно с металлическим ломом и сжигание их в качестве топлива дополнительно к углю марки ТОМ, имеющего следующие характеристики: крупность – 13–50 мм; влажность – не более 8%; зольность – не более 13%; выход летучих веществ – не более 17%; теплота сгорания – 25,1–28,1 МДж/кг.

Результаты технического анализа покрышек после удаления металлического корда приведены в табл. 3. Низшая теплота сгорания в пересчете на рабочую массу составила 33,5–35,6 МДж/кг.

Органическая часть покрышек в среднем представлена элементами рабочей/органической массы, %: углерод – 85,5/88,0; водород – 8,00/8,20; кислород – 2,30/2,40; азот – 0,40/0,40.

Таблица 3

## Результаты технического анализа автопокрышек, %

Марка автопокрышек	Влажность, %	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Содержание, %	
				серы	стабильного углерода
Среднегабаритные покрышки					
260×508	0,46	3,15	71,2	1,32	27,76
280×508	0,55	2,63	70,6	1,40	28,47
260×508 P	0,61	3,30	70,0	1,42	28,83
320×508	0,53	2,38	69,9	1,63	29,23
Малогабаритные покрышки					
840×15	0,40	2,10	71,0	1,70	28,28
205/70×14	1,00	3,33	70,5	1,62	28,23
Предельные значения	0,40–1,00	2,10–3,30	69,9–71,2	1,32–1,70	27,76–29,23

В ходе промышленных исследований выполнялся контроль технологических параметров конвертерной плавки и пылегазовых выбросов в атмосферу, включая запыленность, содержание оксидов серы и углерода. Полученные результаты показали отсутствие влияния использования покрышек при указанном их расходе на технологические показатели плавки и качество выплавляемой стали (табл. 4). Не зафиксировано увеличение содержания серы в стали.

Таблица 4

## Усредненные технико-экономические показатели работы 160 т конвертеров с использованием отработанных автопокрышек

Показатели	Технология	
	разработанная	обычная
Количество плавков	100	100
Расходы, кг/т жидкой стали:		
чугуна	773,3	775,1
лома	313,6	312,0
извести	53,7	54,0
отработанных покрышек	2,8	–
угля	14,2	18,5
Продолжительность операции, мин:		
предварительного нагрева	5,19	6,0
продувки	21,5	21,6
Суммарный расход кислорода, м <sup>3</sup> /плавку	9703	9695
Состав чугуна, %:		
Si	0,35	0,38
Mn	0,43	0,42
S	0,016	0,016
P	0,17	0,16
Температура чугуна, °C	1326	1330
Состав металла на первой повалке, %:		
C	0,13	0,10
Mn	0,16	0,15
S	0,021	0,020
P	0,015	0,016
Температура металла на первой повалке, °C	1620	1610
Состав шлака на первой повалке, %:		
FeO <sub>общ</sub>	22,8	24,1
MgO	3,5	3,5
Основность шлака	3,7	3,6
Выход жидкой стали, %	92,0	92,0

Использование отработанных автомобильных покрышек позволило повысить приход тепла в конвертер за счет увеличения теплоты сгорания топлива и улучшения условий теплопередачи вследствие повышения светимости факела при сгорании сажистых частиц, что обеспечило снижение расхода топлива в период предварительного нагрева лома.

Установлено, что ввод покрышек в конвертер не повлиял на содержание пыли в газах, выбрасываемых в атмосферу. Высокая температура и избыток кислорода в конвертерной ванне способствовали полному сгоранию автопокрышек и продуктов их термического разложения, что исключило возможность загрязнения атмосферы продуктами неполного сгорания топлива (сажа, оксид углерода, углеводороды). Концентрация  $SO_2$  в выбрасываемых в атмосферу газах была не выше, чем при обычной технологии с использованием угля.

Таким образом, покрышки являются ценным источником тепловой энергии для высокотемпературных металлургических процессов. Разработанная технология выплавки стали в кислородных конвертерах с использованием отработанных автомобильных покрышек является низкочастотным, экологически допустимым и массовым способом их переработки, обеспечивающим решение проблемы утилизации отходов в регионах с развитой металлургической промышленностью.

Рассмотренные в статье ресурсосберегающие технологии в сталеплавильном производстве обеспечивают предприятию существенное улучшение технико-экономических показателей, что повышает его финансовую устойчивость и конкурентоспособность как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А.Л. и др. Железосодержащие отходы – сырье для сталеплавильного производства/А.Л. Николаев, А.А. Николаев, В.Н. Юрченко. Н.И. Новиков, А.Г. Зараева//Труды региональной конференции, г. Новокузнецк, 9–11 октября 2003 г. /Под общей редакцией Ф.И. Иванова и В.К. Буторина: НФИ КемГУ. – г. Новокузнецк, 2003. – С. 12–14.

2. ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.zsmk.ru](http://www.zsmk.ru). – 27.01.2010.