

DOI 10.52351/00232815\_2024\_4\_...  
УДК 662.613.12.001.1

## РУДОУГЛЕРОДНЫЕ БРИКЕТЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ СМЕСЕЙ ТЭС

Айтбер Махачевич Бижанов<sup>1</sup>, канд. техн. наук (abizhanov@misiss.ru)

Альгис Римантасович Макавецкас<sup>2</sup>, вед. инженер (makavetskas.ar@misiss.ru)

<sup>1</sup> НИТУ «МИСИС», Москва, 119049. Россия

<sup>2</sup> Центр РТПМС, НИТУ «МИСИС», Москва, 119049. Россия

**Аннотация.** В работе приведены результаты изучения вещественного состава магнитных фракций золошлаковых смесей (ЗШС) бурогоугольных тепловых электростанций (ТЭС). Показано, что получение качественного железного концентрата магнитной сепарацией золошлаков затруднено вследствие высокого содержания оксидов Ca, Mg, Mn в шпинелях типа магнетита (суммарно до 13 %). В составе магнитной фракции присутствует значительное количество стеклофазы (до 15 %) с содержанием железа 15–45 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определено вероятное предельное содержание железа в конечном продукте в 59–60 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 84,4–85,8 %). Магнитная фракция ЗШС может быть рекомендована в качестве железосодержащего компонента рудоуглеродного брикета. Термоуголь на основе концентрата недожога бурого угля без дополнительной обработки не обладает достаточной реакционной активностью для его использования в качестве углеродного компонента рудоуглеродного брикета. Впервые показано, что при соответствующей обработке оба компонента могут быть одновременно компонентами рудоуглеродных брикетов, пригодных для доменного процесса.

**Ключевые слова:** золошлаковые смеси, недожог, вещественный состав, магнитная сепарация, рудоуглеродный брикет

## ORE-CARBON BRIQUETTES BASED ON PRODUCTS OF PROCESSING OF ASH AND SLAG MIXTURES FROM THERMAL POWER PLANTS

Aitber M. Bizhanov<sup>1</sup>, Algis R. Makavetskas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> NUST «MISIS», Moscow, Russia

<sup>2</sup> RTPMS Center, NUST «MISIS», Moscow, Russia

**Abstract.** The paper presents the results of studying the material composition of the magnetic fractions of coal fly ash and slag mixtures (ASM) of lignite thermal power plants (TPP). It has been shown that the production of iron concentrate by magnetic separation of ash and slag is difficult due to the high content of Ca, Mg, Mn oxides in magnetite-type spinels (up to 13% in total). The magnetic fraction contains a significant amount of glass phase (up to 15 %) with an iron content ranging from 15 to 45 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The probable limiting value of the iron content in the final product was determined to be 59–60 % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 84.4–85.8 %). The magnetic fraction of coal fly ash can be recommended as an iron-containing component of an ore-carbon briquette. Coal based on a concentrate of underburned brown coal without additional processing does not have sufficient reactivity for its use as a carbon component of an ore-carbon briquette. With appropriate processing, both components can simultaneously be components of ore-carbon briquettes suitable for the blast furnace process.

**Keywords:** ash and slag mixtures, underburning, material composition, magnetic separation, ore-carbon briquette

Более 90 % всех отходов тепловых электростанций (ТЭС), образующихся при сжигании твердого топлива, составляет золошлаковая смесь (ЗШС), состоящая из шлакового песка и щебня с частицами размером от 0,074 до 7,000 мм. ЗШС в пульпообразном состоянии через систему пульпопроводов систем гидрозолошлакового удаления поступает в специальные открытые золошлаковые отвалы, расположенные возле предприятия.

Детальный анализ современной ситуации с переработкой ЗШС дан в работах [1–5]. Общее

количество золошлаковых смесей в золоотвалах в России превышает 1,5 млрд т, а суммарная площадь, занимаемая такими отходами, превышает 220 км<sup>2</sup>. Степень утилизации ЗШС в настоящее время не превышает 10 %. Оставшиеся 90 % складываются на гидрозолошлакоотвалах, являющихся одним из основных источников загрязнения окружающей среды при производстве электрической и тепловой энергии и наносящих значительный ущерб окружающей среде в зоне их расположения.

© Бижанов А. М., Макавецкас А. Р., 2024

В литературе, посвященной проблеме утилизации ЗШС, наибольшее внимание уделяется способам их применения в производстве строительных материалов и в дорожном строительстве. Возможностям переработки ЗШС с извлечением магнитных фракций и вопросам использования получаемых железосодержащих концентратов в металлургии уделено заметно меньшее внимание, несмотря на растущий интерес к коммерциализации этой технологии.

В традиционном варианте технологии перед извлечением магнитных фракций ЗШС из пульпы выделяется угольный недожог. Очищенный от недожога материал после сгустителя подается на магнитную сепарацию, включающую в себя несколько этапов выделения магнитных фракций и их обезвоживания. Необходимость повторных циклов магнитной сепарации обусловлена более слабыми магнитными свойствами материала ЗШС, что, в свою очередь, связано с более высокой степенью окисленности материала смеси – соотношением  $Fe_2O_3/FeO$ . Для ЗШС этот параметр составляет 2,5–5,0, а для железной руды – 0,6–3,1. Поэтому для эффективного выделения магнитных фракций из ЗШС приходится проводить многократную (по крайней мере, двухступенчатую) магнитную сепарацию в сильном магнитном поле.

В патенте [6] приведено описание метода мокрой сепарации ЗШС с получением пульпы, которую далее подвергают магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 50–90 кА/м. Выделенную на первой стадии магнитную фракцию измельчают до класса 0,200–0,063 мм и подвергают повторной магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 20–70 кА/м. С увели-

чением напряженности магнитного поля (как на первой, так и на второй ступени сепарации) выход магнетита возрастает, но при этом снижается концентрация железа в магнитной фракции. Содержание железа в концентрате возрастает при дроблении частиц золы до 0,063 мм. При дальнейшем измельчении ЗШО этот показатель уменьшается, причем дробление зольных частиц отрицательно сказывается на выходе магнитного продукта. Сообщается о возможности получать таким образом концентрат, содержащий 52–62 % железа.

Перспективам промышленного получения таких концентратов и их использования в черной металлургии России посвящены работы [7, 8]. В работе [7] рассмотрены результаты промышленного эксперимента по использованию железосодержащего концентрата на основе ЗШС в аглошихте на Абагурской ОАФ. В 2006 г. состоялись испытания, которые показали, что такой концентрат пригоден для производства товарного агломерата.

В работе [8] представлен краткий обзор современных методов обогащения золошлаковых отходов тепловых электростанций в целях получения на их основе сырья для черной и цветной металлургии. Детальный обзор ситуации с получением и использованием магнитных фракций ЗШС за рубежом дан в работах [9–13].

Сухая и мокрая магнитная сепарация являются наиболее распространенными методами, применяемыми за рубежом для получения магнитных фракций. Содержание железа в зарубежных ЗШС колеблется в пределах 2–20 % в зависимости от происхождения угля и преобладающих условий его сжигания. Например, в Южной Африке содержание железа колеблется в пределах 2–6 %, в то

время как в Китае содержание оксида железа (III) может превышать 19 % (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведены химические составы зарубежных и российских ЗШС (для предприятий энергетики Приморского края [14]).

Результаты одного из первых зарубежных исследований возможностей магнитной сепарации ЗШС с использованием низкоградиентного электромагнитного сепаратора приведены в работе [10]. Исследовали образцы ЗШС, образовавшиеся при сжигании битуминозного угля с содержанием 18 % железа. Сообщалось об извлечении 85 %  $Fe_2O_3$  после

**Таблица 1.** Сравнение химического состава зарубежных и российских ЗШС

Компонент	Китай	Индия	США	ЮАР	Россия
SiO <sub>2</sub>	31,40–60,00	50,20–59,70	37,80–58,50	49,92–56,29	37,00–62,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,20–55,00	14,00–32,40	19,10–28,60	27,21–31,52	17,50–34,00
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1,50–19,30</b>	<b>2,70–14,40</b>	<b>6,80–25,50</b>	<b>2,58–5,91</b>	<b>4,50–19,00</b>
CaO	0,80–31,00	0,60–2,60	1,40–22,40	4,80–9,47	2,00–14,50
TiO <sub>2</sub>	0,20–1,50	0,20–0,70	1,10–1,60	1,39–2,25	–
Na <sub>2</sub> O	0,20–2,40	0,50–1,20	0,30–1,80	0,03–0,81	0,10–0,50
SO <sub>3</sub>	0,10–3,50	–	0,10–2,10	0,05–4,78	0,10–0,60
MgO	0,40–4,80	0,10–2,10	0,70–4,80	1,47–2,69	0,50–2,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30–1,50	0,10–0,60	0,10–0,30	0,45–0,90	0,60–0,70
MnO	0,05–0,06	0,50–1,40	–	–	0,90–2,00
П.п.п.	2,40–18,30	0,50–5,00	0,20–11,00	1,54–7,81	–

трехкратной сепарации. Содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в магнитной фракции суммарно не превышало 10 %, что делало материал пригодным для доменного производства при совместной экстракции.

В патенте [11] описан процесс, в котором использовали как влажную, так и сухую магнитную сепарацию для извлечения магнитных фракций высокой чистоты. В этом процессе ЗШС вводили в виде суспензии в отстойник и затем пропускали через два магнитных сепаратора. Извлеченную магнитную фракцию дополнительно измельчали до размеров частиц  $<342$  мкм и затем пропускали через третий магнитный сепаратор для удаления оставшихся примесей.

В работе [12] приведены результаты мокрой и сухой магнитной сепарации ЗШС, которые показали, что на эффективность разделения влияет химический состав магнетита (минерал со структурой шпинели), в котором  $\text{Fe}^{2+}$  замещен Mg, Ca, Mn. Также отмечалось, что магнитная фракция (магнетит и гематит) извлекается совместно с кварцем ( $\text{SiO}_2$ ), муллитом ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и аморфной фазой вследствие срастания этих фаз с железосодержащим минералом [13]. Была подтверждена более низкая магнитная восприимчивость ЗШС по сравнению с чистым магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Сферические магнитные частицы характеризуются как дендритно-скелетные, зернистые и полые по структуре, а размер их частиц может варьироваться от 1 до 200 мкм [12, 13]. Испытания проводили при различных сочетаниях напряженности магнитного поля, скорости потока и диаметра матричных элементов.

Было обнаружено, что все исследованные параметры влияют на эффективность разделения, но их влияние взаимосвязано и определяется свойствами материала и сочетанием других условий. Среди характеристик летучей золы наиболее важными параметрами, определяющими применимость магнитной сепарации, были минералогический состав и распределение минералов в частицах. Основными факторами, ограничивающими процесс, были присутствие парамагнитных Fe-содержащих минералов и аморфных веществ, а также наличие полиминеральных частиц и агрегатов магнитных и немагнитных частиц.

Было продемонстрировано, что негативное влияние обоих факторов может быть значительно ограничено выбором надлежащего набора условий разделения. Изучены зависимости между концентрацией ферромагнитного железа в ЗШС, их магнитными свойствами и выходом магнитной фракции. Экспериментально доказано, что при определенном наборе условий разделения выход магнитных фракций прямо пропорционален намагниченности ферромагнитных компонентов.

С целью изучения влияния химического состава ЗШС на возможности ее обогащения магнитной сепарацией и производства на ее основе железосодержащего концентрата был выполнен анализ вещественного состава исходной ЗШС бурогоугольной ТЭС и продуктов ее магнитной сепарации – магнитной фракции исходных золошлаков и магнитной фракции после измельчения до фракции  $<0,064$  мм (в пять раз тоньше, чем требуется по патенту [11]).

По данным рентгеноспектрального анализа, основными компонентами образцов являются оксиды железа, кремния, алюминия, кальция, магния и марганца. Содержание железа в образце магнитной фракции после доизмельчения максимальное (54,01 %). Результаты изучения вещественного состава показали, что получение качественного железосодержащего концентрата магнитной сепарацией золошлаков может быть затруднено вследствие высокого содержания оксидов Ca, Mg, Mn в шпинелях типа магнетита (суммарно до 13 %), при этом значительное количество железа (15–45 %) содержится в стеклофазе.

По данным точечного и площадного микрозондового анализа оксидных минеральных фаз, максимальное содержание железа в конечном продукте не превысит (для данного типа ЗШС) 59–60 % ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 84,4–85,8 %). В исходном образце ЗШС присутствует Mn, который служит легирующим элементом для сталей. Кроме того, примеси в шпинелях таких элементов, как Ca и Mg, обеспечивают повышенную основность концентрата. Полученный железный концентрат может быть использован для изготовления брикетов, агломерата и окатышей.

Было проведено минералогическое исследование образца железосодержащего концентрата, полученного промышленным образом из ЗШС той же ТЭС. Методы исследований: рентгеноспектральный (флуоресцентный) для определения химического состава пробы; оптический и электронно-микроскопический с применением микрозондового анализа для диагностики основных минеральных фаз, определения их химического состава; рентгенофазовый анализ. Для оптических методов исследований использовали: поляризационный микроскоп ECLIPSE LV100-POL, оснащенный цифровой микрофотографической системой DS-5M-L1. Минеральные фазы в аншлафах-брикетах анализировали на инструментальном комплексе автоматизированного минералогического анализа MLA 650 (FEI Company), включающем в себя сканирующий электронный микроскоп Quanta 600 SEM, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа Genesis (EDAX). Рентгенофазо-

вый анализ пробы проводили в НИТУ «МИСИС» (кафедра сертификации и аналитического контроля) на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600, в котором реализована комбинированная конструкция «рентгенофлуоресцентный спектрометр с верхним расположением трубки +  $\theta$ - $\theta$  дифрактометр». Качественный фазовый анализ выполнялся с использованием базы данных ICDD PDF-2 и программного пакета Crystallographica Search-Match. Содержание диоксида углерода карбонатов определяли в соответствии с ГОСТ 13455–91 (Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов (с Изменением N 1) по методике, описанной в части 2 (ускоренным объемным методом)). Массовую долю общего углерода определяли на анализаторе углерода, водорода, азота TruSpec CHN производства фирмы LECO.

По данным химического анализа (табл. 2), основными компонентами пробы являются оксиды двух- и трехвалентного железа, содержание которых составляет соответственно 20,03 и 56,96 %. В подчиненном количестве отмечаются оксиды кремния, алюминия, кальция, марганца и углерода с содержанием соответственно 9,11; 4,64; 3,41; 1,67 и 1,07 %. Содержание остальных компонентов пробы не превышает 1,0 %.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в данной пробе кристаллические фазы составляют ~61,2 %, среди которых резко преобладает магнетит, в подчиненном количестве фиксируются вюстит, гематит, кварц, карбонаты кальция и железа, а также ферриты кальция. Соотношение магнетита и гематита составляет около 32:1 (соотношение для чистых фаз, остальное железо находится в виде оксидов в других соединениях). За-

**Т а б л и ц а 2.** Химический состав пробы железосодержащего концентрата по данным рентгеноспектрального анализа

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	9,11	K <sub>2</sub> O	0,35
TiO <sub>2</sub>	0,18	Na <sub>2</sub> O	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,64	S	0,28
Fe <sub>общ</sub>	55,45	CoO	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,96	ZnO	0,05
FeO	20,03	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,55
CaO	3,41	C <sub>общ</sub>	0,91
MgO	0,73	CO <sub>2</sub>	1,07
MnO	1,67	C <sub>неа</sub>	0,61
SrO	0,04	С у м м а	99,95

метим, что минеральный состав может отличаться от данных рентгеноструктурного анализа. Оставшаяся часть материала представлена аморфными или слабо раскристаллизованными (в том числе тонкодисперсными) минеральными фазами.

Оптические и электронно-микроскопические исследования проводили в аншлифах-брикетах, изготовленных из исходного материала пробы. Микроскопическими исследованиями исходного материала установлено, что проба железосодержащего концентрата состоит из темноцветных шлакоподобных агрегатов неправильной, реже изометричной формы и шаровидных железистых образований размером 20–150 мкм. В составе материала пробы различаются кристаллическая, стекловидная и органическая составляющие. Кристаллические фазы представлены как первичными минералами, так и новообразованиями, полученными в процессе сжигания, а также при гидратации и выветривания золоотвалов.

По составу среди кристаллических частиц золошлаков выделяются магнетитовые, гематит-магнетитовые, магнетит-алюмосиликатные, в редких случаях гематит-гетитовые; по внутреннему строению – массивные однородные и неоднородные со структурой распада твердых растворов, а также полые и частично полые.

Стекловидное вещество – продукт незавершенных превращений при горении, представлено разноокрашенными, преимущественно черными обломками и шаровидными образованиями. Органическое вещество представлено несгоревшими частицами топлива. Резко преобладающими фазами пробы являются железосодержащие – магнетит, оксиды железа (гематит, гетит, вюстит), ферриты кальция и стеклофаза, распределение в которые железа составляет соответственно 80,9; 7,9; 7,9 и 3,3 %.

Основной минеральной фазой-концентратом железа является *магнетит*, присутствующий в виде мономинеральных шаровидных образований размером от 20 до 150 мкм, в виде субмикроскопических (от долей микрометра до 1–2 мкм) выделений в стеклофазе, а также в агрегатах с другими фазами золошлаков (коксом, кварцем, ферритами кальция, гематитом, вюститом) в составе обломков неправильной формы (размером 50–250 мкм) (рис. 1).

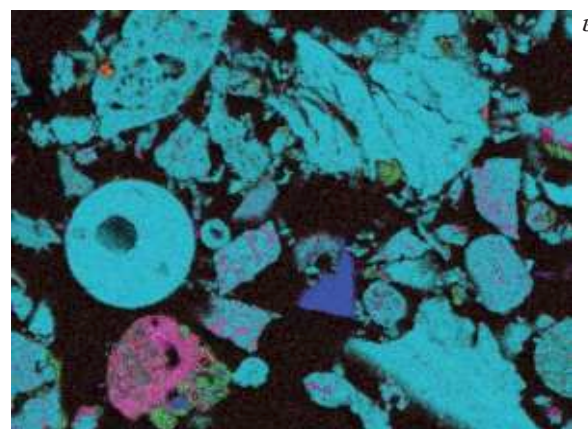
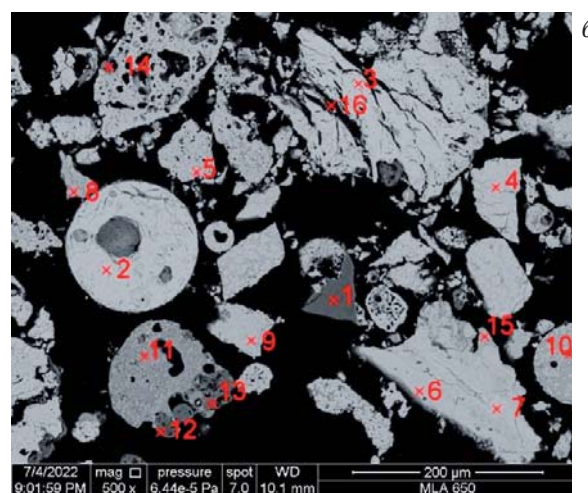
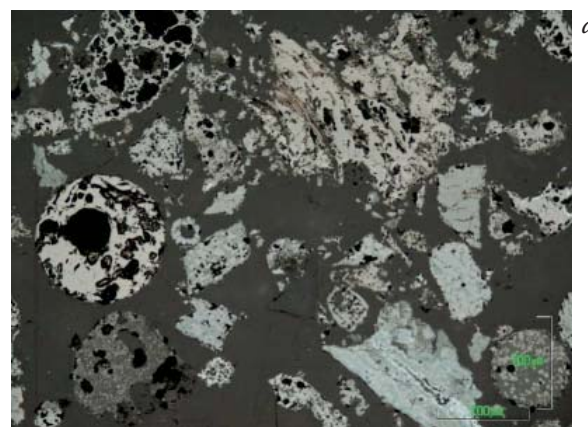
По химическому составу (табл. 3) выделяются две разновидности магнетита – магнетит 1 и магнетит 2, которые отличаются не только содержанием железа, но и долей примесных компонентов – марганца, кальция, магния, алюминия, кремния, фосфора. Так, в магнетите 1 среднее содержание железа составляет 68,77 %, суммарное содержание

**Таблица 3. Минеральный состав железосодержащего концентрата**

Минеральная фаза	Содержание, %
Магнетит 1	43,78
Магнетит 2	18,34
Вюстит	2,55
Гематит	2,31
Гетит	1,04
Железо металлическое	Следы
Сульфат железа	0,67
Пирротин	0,73
Феррит кальция	7,30
Карбонаты	2,50
Слюды	0,43
Полевые шпаты	2,35
Кварц	2,82
Рутил	0,09
Углерод	0,63
Стеклофаза	14,46
Сумма	100,00

примесей равно 1,99 %, среди которых к постоянным можно отнести только алюминий (среднее содержание 0,87 %). В магнетите 2 среднее содержание железа составляет 61,93 %, а к постоянным относятся все перечисленные компоненты, среди которых 2,46 % приходится на марганец, 3,14 % – на кальций и 1,17 % – на магний. В данной разновидности магнетита в половине проанализированных частиц фиксируется фосфор (среднее содержание 0,31 %). Гематит, гетит и вюстит присутствуют в концентрате в агрегатах с магнетитом, как фазы, образующиеся в процессе окисления или восстановления первичных железосодержащих фаз.

Ферриты кальция в пробе наблюдаются в виде мономинеральных обломочных частиц размером 0,1–0,2 мм, а также шаровидных образований размером 0,08–0,15 мм, содержащих субмикроскопическую вкрапленность магнетита. В шаровидных образованиях ферриты кальция образуют цемент порового, когда заполняют интерстиции между плотно прилегающими друг к другу зернами магнетита, и базального типа, когда заполняют все пространство между несоприкасающимися частицами магнетита. В химическом составе ферритов кальция среднее содержание оксидов железа и кальция составляет соответственно 79,18 и 14,45 %; присутствуют постоянные примеси оксидов кремния и марганца, а также фосфора.



MgK	AlK	SiK
KK	CaK	FeK

**Рис. 1. Железосодержащий концентрат в отраженном свете (а), в обратнорассеянных электронах (б), **комбинированное изображение** в характеристических лучах элементов (в)** (цифрами на рис. б указаны минеральные фазы: 1 – кварц; 2, 3 – магнетит; 4, 5, 9 – феррит кальция; 6, 15 – гетит; 7 – гематит; 8 – феррит кальция + шпинель; 10, 11, 12 – стеклофаза; 13 – калиевый полевой шпат (КПШ); 14 – слюда; 16 – углерод)

Стеклофаза – остаточное от горения, нераскристаллизованное, аморфное вещество, которое является цементирующим компонентом для окси-

**Таблица 4. Содержание основных компонентов в брикетах НАМК**

Содержание, %								
SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>общ</sub>	MgO	C	MnO	Zn	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
9–12	10–12	40–43	1,14	10–15	0,20	0,14–0,19	0,17–0,19	0,34–0,37

дов железа и других фаз золошлаков. В данной пробе стеклофаза также фиксируется в виде самостоятельных обломочных частиц размером 0,05–0,12 мм. Химический состав стеклофазы характеризуется значительными колебаниями компонентов, содержание оксида железа в ней изменяется от 4,99 до 35,29 % при среднем значении 16,98 %.

Как отмечено выше, стадии получения железосодержащего концентрата предшествует стадия выделения угольного недожога. Образец полученного на его основе угля был исследован с использованием автоматического калориметра LECO AC-500, эмиссионного спектрометра ICAP 6300 DUO. Исследованный материал состоит из обломков бурого угля (82 %) и обломков продуктов переработки угля (продуктов прокаливания (18 %). Обломки продуктов переработки угля имеют пористую структуру, показатель отражения витринита в диапазоне 1,26–2,03 %. Бурый уголь (в обломках) существенно гуминитовый, показатель отражения витринита 0,3 %. Массовая доля общей влаги образца угля на основе недожога  $W_t = 43,2$  %, максимальная влагоемкость  $W_{max} = 14,5$  %. Низшая теплота сгорания (ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009))  $Q_i^t = 2939$  ккал/кг, массовая доля углерода  $C^{daf} = 72,8$  %, массовая доля общей серы  $S_t^d = 0,41$  %.

Наличие существенного количества углерода в таком продукте позволяет рассматривать его в качестве подходящего компонента рудоуглеродного брикета совместно с железосодержащим концентратом. Целесообразность использования рудоуглеродных брикетов в доменной шихте была обоснована в работе [15]. Размещение углеродистого материала в непосредственной близости к железосодержащему материалу в теле брикета способствует интенсификации процессов восстановления оксидов и приводит в итоге к снижению удельного расхода кокса и суммарного углерода топлива в доменном процессе, что было подтверждено практикой использования таких брикетов в двух доменных цехах ПАО НАМК с 2019 г. по настоящее время. Сырье для производства брикетов – железорудный концентрат, шламы, колошниковая пыль, аспирационные пыли. В качестве связующего используют бентонит и цемент. В брикетах содержится 40–42 % железа и 10–15 % углерода (табл. 4).

Брикетиrowание исследованных образцов железосодержащего концентрата и угля на основе

ЗШС проводили методом одноосного сжатия с использованием гидравлического пресса при давлении 5 т с выдержкой ~5 мин. Каждый образец прессовали в специально разработанной форме диам. 30 мм, которая вместе с пуансонами предварительно смазывается маслом. Влажность брикетируемой смеси составляла 12–14 %.

Доля угля на основе недожога составила 10 % от массы брикета (в пересчете на сухую массу). Как отмечено выше, уголь отличается высокой влажностью (43,2 %). Перед брикетиrowанием образец угля высушивали при температуре 140 °С в течение 3 ч. Предварительные эксперименты показали, что исходный образец угля имел низкую реакционную способность. Поэтому для увеличения восстановительной способности уголь был дополнительно измельчен (80 % частиц размерами <0,63 мм).

В качестве связующих использовали следующие органические материалы:

- модифицированный поливиниловый спирт;
- модифицированные технические полисахариды;
- модифицированные крахмалы.

Связующее вводили в брикетируемую смесь в объеме 3–4 % на сухую массу и выдерживали не менее 20 мин для полного гидролиза связующего. Как было установлено, для данных шихтовых материалов наиболее эффективной оказалась смесь полисахаридов и модифицированного крахмала. Приведенные далее результаты относятся к такому варианту связующего.

Полученные брикеты вылеживали на воздухе при комнатной температуре в течение 72 ч. После этого проводили механические испытания, определяли плотность и предел прочности при сжатии для каждого образца.

Кажущуюся плотность всей серии образцов определяли методом гидростатического взвешивания, а предел прочности при сжатии – с использованием гидравлического пресса ПГМ-М400 в НИТУ «МИСИС».

В табл. 5 приведены результаты испытания брикетов на прочность при сжатии и величины их кажущейся плотности. Необходимо отметить, что предел прочности при сжатии для образцов варьируется от 3,9 до 6,3 МПа, отклонение от среднего значения предела прочности, составляющего 4,85 МПа довольно значительное. Также данные

**Таблица 5. Результаты испытания прочности при сжатии и плотности образцов исходных брикетов**

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа	Средний предел прочности при сжатии, МПа	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Средняя кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>
0.1	5,3	4,85	2,90	2,89
0.2	3,9		2,82	
0.3	4,0		2,99	
0.4	5,0		2,83	
0.5	4,7		2,92	
0.6	4,8		2,90	
0.7	4,8		2,85	
0.8	6,3		2,98	

брикеты имеют довольно высокую кажущуюся плотность для использования в качестве сырья. Значения кажущейся плотности лежат в интервале 2,82–2,99 г/см<sup>3</sup>, а среднее значение составляет 2,89 г/см<sup>3</sup>. Существенный разброс значений предела прочности при схожей кажущейся плотности связан, возможно, с неоднородностью структуры и наличием микротрещин в части брикетов.

При перегрузке готовых брикетов требуется обеспечение необходимых свойств истираемости. При недостаточном показателе истираемости при перегрузке возможно образование большого количества пылевидных частиц, что в дальнейшем может приводить к возникновению проблем при переработке брикетов. Для испытания на ударную прочность и истираемость навеску брикетов 2 кг помещали во вращающийся барабан диам. 50 см и внутренним ребром для обеспечения перемешивания. После чего вращали барабан в течение 2 мин со скоростью 30 об. в минуту. Далее материал извлекали и просеивали через сито с размером 5 мм, прошедший материал взвешивали. Результаты исследования показали, что потеря массы (подрешетный продукт) составляет 4–7 %.

Термостойкость брикетов изучали при помещении их в муфельную печь при температуре 1100 °С. Все образцы брикетов выдержали термошок. Далее брикеты выдерживались в печи при этой температуре в течение 180 мин. Внешний вид брикетов после извлечения из печи приведен на рис. 2. Видно, что брикеты частично металлизированы. Наличие аморфной фазы в составе железосодержащего концентрата может способствовать сохранению целостности брикета при высоких температурах.

Выполненные эксперименты подтверждают, что утилизация полученных из ЗШС магнитных фракций и угля на основе недожога позволяет получить высококачественное сырье для последующего металлургического передела. В дальнейшем



**Рис. 2. Внешний вид брикетов после выдержки в муфельной печи при 1100 °С в течение 3 ч**

будут представлены и проанализированы результаты исследований металлургических свойств предлагаемых брикетов, а также предложены рекомендации для промышленного внедрения и освоения технологии переработки ЗШС.

Таким образом, впервые показано, что продукты переработки золошлаковых смесей ТЭС (железосодержащий концентрат и уголь на основе недожога) могут быть компонентами брикетов рудоуглеродного типа, пригодных для доменного передела. При использовании таких материалов себестоимость брикетов будет существенно ниже таковой для брикетов, содержащих железорудный концентрат и коксовую мелочь.

Понятно, что такие брикеты могут быть использованы и в сталеплавильном производстве. Результаты исследования возможностей практического применения предложенного подхода будут рассмотрены в дальнейшем.

## Заключение

В работе проанализирован российский и зарубежный опыт в области утилизации ЗШС и получения на их основе промышленного железосодержащего

продукта. Выполнен анализ состава исходной ЗШС бурогоугольной ТЭС и продуктов ее магнитной сепарации, изучены химический и фазовый составы ЗШС и ее влияние на возможности обогащения. Проведенные авторами детальные исследования подтвердили, что ЗШС пригодна для переработки, обогащения и получения железосодержащего продукта в виде концентрата, схожего по свойствам с концентратом для доменного производства, а продукты переработки (уголь на основе недожога и железорудный концентрат) пригодны для получения качественного металлургического сырья как по отдельности, так и совместно.

С учетом физического состояния наиболее оптимальным способом подготовки к металлургическому переделу следует считать брикетирование. Полученные экспериментальные образцы подтвердили достаточно высокие показатели продукции; готовые брикеты можно использовать в различных металлургических процессах. В частности, брикеты аналогичного состава уже успешно используются в доменном производстве, например, на ПО «НЛМК».

Результаты изучения термостойкости брикетов показали возможность их металлизации. Дальнейшие исследования и эксперименты могут расширить сферы возможного использования вторичных ресурсов из ЗШС.

#### Список источников

1. Путилова И. В. Современное состояние проблемы обращения с золошлаками ТЭС в России и за рубежом // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2023. № 1. Р. 51–62. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2023.01.051-062>

2. Официальный сайт Президента РФ. Доктрина энергетической безопасности Российской Федерации. <http://static.kremlin.ru/media/events/files/ru/rsskwUHzl25X6lijBy20Doj88faOQLN4.pdf> (Дата обращения: 23.12.2022).

3. Путилов В. Я., Путилова И. В., Маликова Е. А. Ключевые вопросы решения проблемы обращения с золошлаками в России // Матер. V Межд. конф. «Зо-

лошлаки ТЭС – удаление, транспорт, переработка, складирование». Москва, 24–25 апреля, 2014 г. М.: НИУ «МЭИ», 2014. С. 58–63.

4. Черепанов А. А. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ (результаты лабораторных и полупромышленных испытаний) // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2009. № 2. С. 98–115.

5. Шамрай Е. И., Таскин А. В., Иванников С. И., Юдаков А. А. Исследование возможностей комплексной переработки отходов предприятий энергетики Приморского края // *Современные наукоемкие технологии*. 2017. № 3. С. 68–75.

6. Пат. 2148093 Россия. Способ получения железного концентрата / Орлов С. Л., Энтелис И. Ю., Смирнов Б. Н.; опубл. 2000; Бюл. № 12.

7. Нифантов Б. Ф., Заостровский А. Н., Занина О. П. Исследование опыта промышленной переработки золы способом магнитной сепарации на Южно-Кузбасской ГРЭС // *Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та*. 2006. № 5 (56). С. 84–90.

8. Ежова Н. Н., Власов А. С., Сударева С. В., Делицын А. М. Золошлаковые отходы тепловых электростанций – ценный сырьевой ресурс для черной и цветной металлургии // *Экология промышленного производства*. 2010. № 2. С. 45–52.

9. Vilakazi A. Q., Ndlovu S., Chipise L., Shemi A. The Recycling of Coal Fly Ash: A Review on Sustainable Developments and Economic Considerations // *Sustainability*. 2022. № 14. P. 1958. <https://doi.org/10.3390/su14041958>

10. Murtha M., Burnet G. The magnetic fraction of coal fly ash: Its separation, properties, and utilization // *Proc. Iowa Acad. Sci.* 1978. № 85. P. 10–13.

11. Pat. 4,191,336 U.S. Process for Recovering Magnetite from Fly Ash. / Brown J. W.; 4 March 1980.

12. Shoumkova A. S. Magnetic separation of coal fly ash from Bulgarian power plants // *Waste Manag. Res.* 2011. № 29. P. 1078–1089.

13. Strzalkowska E. Morphology, chemical and mineralogical composition of magnetic fraction of coal fly ash // *Int. J. Coal Geol.* 2021. № 240. P. 103746.

14. Таскин А. В., Алексеев Л. Н., Слесаренко В. В. Геоэкономическая оценка перспектив переработки зольных и шлаковых отходов угольных электростанций Дальневосточного региона России // *Международный журнал океанов и океанографии*. 2016. № 3. С. 219–233.

15. Бижанов А. М., Загайнов С. А. Использование рудоугольных брикетов в доменных печах // *Металлург*. 2022. № 7. С. 17–22

*Статья поступила в редакцию 27.02.2024;  
одобрена после рецензирования 18.03.2024;  
принята к публикации 22.04.2024*

Редактор И. А. Осипова

Ответственный секретарь Л. Архипова

Компьютерная верстка М. Красильникова

Подписано в печать ??.04.2024 г.

Формат 60×88/8. Печать офсетная

Адрес редакции: Москва, 105005, 2-я Бауманская ул., 9/23, стр. 1, оф. 474.

ООО «Металлургиздат».

Редакция журнала «Кокс и химия». Тел. (495) 777-95-61

E-mail: koks1931@mail.ru;

www.metallurgizdat.com

Отпечатано в ООО «Металлургиздат»