

УДК 621.746.5.047

Парпиев О.Р., Пайзуллаханов М.С., Нодирматов Э.З.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ

Аннотация. Исследованы техногенные отходы АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», содержащие в своем составе цветные металлы – золото, серебро, а также железо и медь. Концентрированный поток солнечного излучения на Большой Солнечной Печи с тепловой мощностью 1 МВт использован для нагрева техногенного отхода с добавкой кокса (5 мас.%) и оксида кальция (10 мас.%) в тигле из графита. Под воздействием концентрированного солнечного излучения плотностью потока 70-100 Вт/см² материал расплавился и расплав стекал в воду. В жидком состоянии в присутствии углерода протекал процесс восстановления металлов из оксидных состояний. Процесс кристаллизации при охлаждении расплава в воде имел характер ликвации, т.е. раздельная кристаллизация металлов и керамики. В результате этого в воде накапливались отдельные гранулы металла и керамики различного размера и формы. Количественный анализ показал, что переработка техногенных отходов в потоке концентрированного солнечного излучения высокой плотности позволяет извлечь из них металлы (25 мас.%), которые могут быть использованы в металлургии. А оставшаяся керамическая часть (75 мас.%) представляет собой силикат кальция, что может быть направлено на использование для создания футеровочных плит.

Ключевые слова: техногенные отходы, карботермическое восстановление, солнечная печь, металлы, металлы, керамика.

Введение

Современные темпы роста численности населения, особенно в городах с развитой промышленностью, несомненно, вызывает увеличение потребления энергетических и минеральных ресурсов. Следовательно, встает вопрос о необходимости разработки новых методов добычи полезных ископаемых, переработки накапливающихся из года в год техногенных отходов (ТО).

Известно, что металлургическая промышленность является одним из крупнейших источников выбросов CO₂ [1]. Как отмечено в [2], в 2000 году на долю черной металлургии приходится около 4,1% мирового объема выбросов CO₂. Согласно [3] в производстве чугуна 19,6% выбросов CO₂ приходится на агломерацию и 62% – на доменную печь. Удельное потребление электроэнергии в электродуговой печи составляет 310–640 кВт·ч/т стали [4]. При этом в качестве восстановителя используется кокс. Количество выбросов CO₂ при этом составляет 1630–1960 кг/т стали.

С другой стороны, металлургическая промышленность не является безотходной. Как показывает анализ, в настоящее время общее количество ТО оценивается миллиардами тонн, содержащих в своем составе драгоценные металлы: золото, серебро, медь. Попутное извлечение металлов и других компонентов, присутствующих в ТО, позволило бы повысить комплексность использования сырьевых источников и сделать переработку экономически оправданной [5].

Основные направления утилизации отходов ориентированы на их сжигание или вывоз на свалки и хвостохранилища, требующих отвода больших зе-

мельных участков. На содержание отвальных хозяйств ежегодно расходуются большие средства. Большой объем шлаков определяет актуальность проблемы их рационального использования. Хранение таких отходов требует огромных площадей и неблагоприятным образом сказывается на экологии. Их использование в строительной промышленности приводит не только к безвозвратной потере ценных компонентов, но и затруднено в связи с наличием в них оксидов тяжелых металлов [6].

Следовательно, существующие на сегодняшний день разработки по переработке ТО не рентабельны и не являются экологически чистыми. Поэтому таковые пока не вышли за рамки поисковых лабораторных исследований.

Однако количество выбросов CO₂ в металлургии может быть снижено при использовании потока концентрированной солнечной энергии вместо горения кокса. Концентрированная солнечная энергия обладает огромным потенциалом для применения в условиях высоких температур [7]. Эти приложения включают: обработку материалов (сварка и облицовка, обработка поверхности, покрытия и поверхностное упрочнение и порошковая металлургия), синтез и обработку неметаллических материалов (керамика, фуллерены, углеродные нанотрубки, алюминатные цементы кальция [8] и производство извести) и металлургические процессы (производство кремния и алюминия, пары ZnO/Zn). Концентрированное солнечное тепло до сих пор не нашло широкого применения в сталеплавильном производстве. В [9] изучен процесс окисления железа при воздействии солнечной энергии на сталь и получили Fe₃O₄ без примесей для использования в производстве высококачественных сталей и алюмотермической сварки железнодорожных рельсов. Другое исследование было проведено для изучения влия-

ния концентрированной солнечной энергии в оксидах железа – разложение магнетита при температуре выше температуры плавления этой фазы в воздухе и аргоне [10]. В [11] изучали восстановление оксида железа (III) графитом в солнечной печи при высоких температурах (1300–2390 К) с выходом Fe 78%. В [12] исследовано совместное производство железа и синтез-газа путем восстановления магнетита в CH₄. Карботермическое восстановление оксида железа (III) и оксида марганца (IV) исследовано в [13].

Таким образом, солнечные печи могут быть источниками нагрева при переработке ТО, не загрязняя как сам продукт, так и окружающую среду углекислым газом.

Единственная в Центральной Азии Большая Солнечная Печь была сдана в эксплуатацию в 1987 году. В мире существует две такие солнечные печи, первая из которых находится во Франции (Odeo).

Большая Солнечная Печь представляет собой сложную оптико-механическую систему с автоматическим управлением и состоит из таких компонентов, как зона гелиостатов, концентратор и технологическая башня. Отражающая поверхность 62 гелиостатов составляет 3022,5 м², концентратор параболического типа состоит из 10700 facets с общей отражающей поверхностью 2166,75 м².

Большая Солнечная Печь способна концентрировать солнечный поток в фокальной плоскости до плотности 600 Вт/см². Отличительным параметром Большой Солнечной Печи, как технологического инструмента, является высокая скорость нагрева материала (1500 град/мин) до температуры 2000–2700°C, в отличие от традиционных нагревательных приборов (электрических, лазерных, плазменных, электрической дуги). Плавление материалов под воздействием концентрированного солнечного излучения высокой плотности основано на процессах светопоглощения материалов. С целью получения материалов с заданными свойствами расплавы могут быть охлаждены с различными скоростями – закалкой на металлическом листе, закалкой в воде, закалкой в струе воды или инертных газов [14].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты химического анализа состава ТО АГМК приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, ТО АГМК представлены в основном железосиликатами, в них содержатся также минералы пироксенового типа, золото, серебро и медь.

Таблица 1

Химический состав ТО АГМК

| Элемент | Au | Ag | CuO | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ + MgO | Fe-FeO- Fe ₂ O ₃ |
|------------|------|------|--------|------------------|--------|---|---|
| Количество | 0,52 | 1,72 | 0,52 | 34 | 5-7 | 5-6 | 45 |
| | г/т | г/т | вес. % | вес. % | вес. % | вес. % | вес. % |

Для плавления ТО АГМК на БСП изготавливали шихту следующего состава: 5 кг ТО + 0,5 кг CaO + 0,35 кг кокса. Шихту перемешивали в шаровой мельнице в течение 2 часов, сушили в сушильном шкафу при 450°C в течение 10 часов. Шихту помещали в графитовый тигель цилиндрической формы Ø200 мм, высотой 200 мм с отверстием Ø12 мм в нижней части. Тигель устанавливался в фокальную плоскость БСП. На мишень – тигель направлялся поток концентрированного солнечного излучения плотностью 70 и 100 Вт/см². За процессом плавки материала наблюдали через телевизионную систему зрения.

После выдержки тигля с материалом под воздействием потока концентрированного солнечного излучения наблюдалось стекание жидкости со дна тигля – сливание капель жидкости в воду. Под воздействием концентрированного солнечного излучения плотностью потока 100 Вт/см² материал расплавлялся и расплав стекал в воду. В жидком состоянии в присутствии углерода протекал процесс восстановления металлов из оксидных состояний. Процесс кристаллизации при охлаждении расплава имел характер ликвации, то есть раздельная кристаллизация металлов и керамики. В результате этого в воде накапливались отдельные гранулы металла и керамики различного размера и формы.

Количественный анализ показал, что переработка техногенных отходов в потоке концентрированного солнечного излучения высокой плотности позволяет извлечь из них металлы (25 мас.%), которые могут быть использованы в металлургии, а оставшаяся керамическая часть (75 мас.%) представляет собой силикат кальция, что может быть направлено для использования создания футеровочных плит.

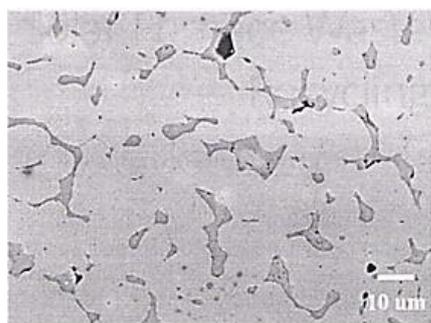
Характеристика металлических и керамических отходов

Анализ металлических отходов проводился для определения элементного состава и микроструктуры. Этот анализ поможет определить ценность отходов и присутствующих перерабатываемых элементов. Кроме того, пути утилизации также обсуждаются.

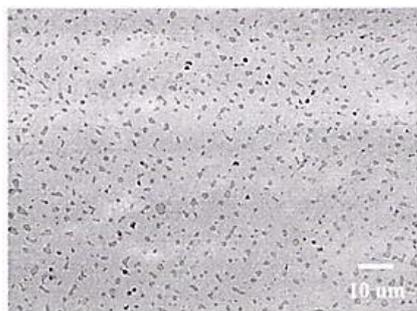
Характеристика металлических отходов

На рис. 1 приведены изображения сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 2 показан СЭМ-анализ металлических отходов. Анализ выявил бинарную фазированную микроструктуру. В частицах отходов наблюдали два типа микроструктур. Микроструктуры двух типов обозначаются как микроструктура типа 1 и типа 2.



Type 1 microstructure



Type 2 microstructure

Рис. 1. СЭМ-изображение микроструктуры материалов

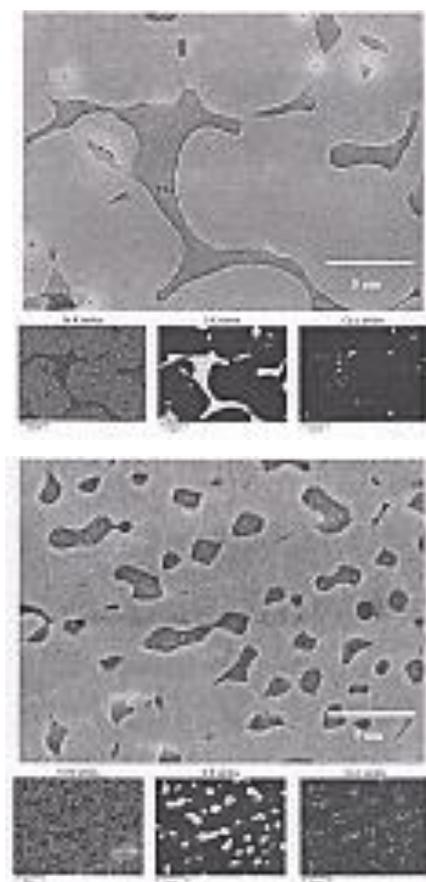


Рис. 2. Элементный анализ двух типов микроструктур [(красный) Fe, (желтый) S, (пурпурный) Cu]

Большая часть частиц отходов состояла из микроструктуры типа 1. В этой микроструктуре вторичная темная фаза имела случайную морфологию и грубый размер. Однако в микроструктуре типа 2 вторичная фаза была значительно более тонкой. Фазовая доля вторичной фазы составляла около 11–13% в обоих типах микроструктур. Анализ фазового состава проводился с использованием элементного анализа.

На рис. 3 показано элементное отображение микроструктуры двух типов. В двух фазах присутствовали три ключевых компонента, а именно Fe, Cu и S. Яркой фазой в обеих микроструктурах было в основном Fe с небольшим количеством Cu, в то время как темная интерметаллическая фаза состояла из Fe, Cu и S. Точный состав обеих фаз, который содержит другие второстепенные элементы, приведен в табл. 2.

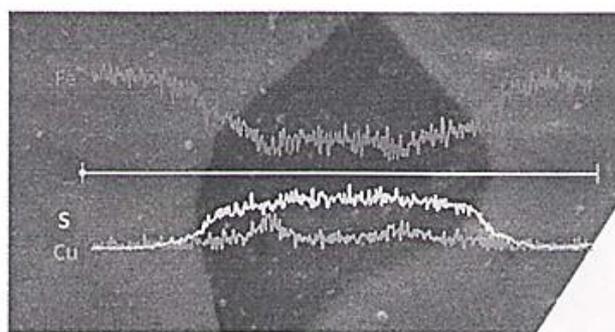


Рис. 3. Линейный анализ распределения двухфазных элементов [(красный) Fe, (желтый) S, (пурпурный) Cu]

Таблица 2

Элементный состав двухфазной фазы внутри микроструктуры

| Яркая фаза | | Темная фаза | |
|------------|---------------|-------------|---------------|
| Элемент | Количество, % | Элемент | Количество, % |
| C | 5,01 | C | 5,41 |
| S | 0,76 | S | 21,57 |
| P | 0,31 | P | 0,42 |
| Fe | 91,41 | Fe | 64,84 |
| Cu | 2,51 | Cu | 7,74 |
| Total | 100,00 | Total | 100,00 |

Согласно количественному анализу медь присутствует в большем количестве в интерметаллической фазе по сравнению с матрицей. Однако они могут отличаться от точных значений.

Приведенная на рис. 3 линейная карта двух фаз четко различает изменение состава между двумя фазами. В матричной фазе основным элементом является Fe с небольшим количеством Cu и очень низким S, тогда как во второй фазе содержание Fe существенно уменьшается с резким увеличением содержания S и Cu.

XRD-профиль металлических отходов приведен на рис. 4.

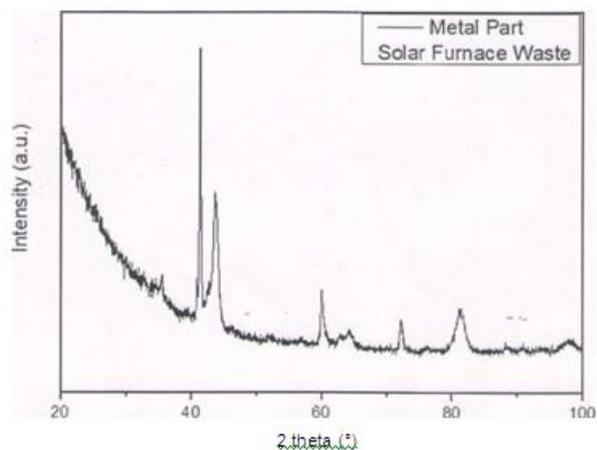


Рис. 4. Рентгеноструктурный анализ образца отходов

После сравнения полученного шаблона с доступными картами XRD было обнаружено, что он не очень хорошо согласуется с какими-либо фазами, присутствующими в системе Fe-Cu-S. Это может быть связано с метастабильной природой образца. Гомогенизация образца может привести к более четкому профилю XRD.

Характеристика керамических отходов

На рис. 5 показана полированная поверхность керамических отходов.

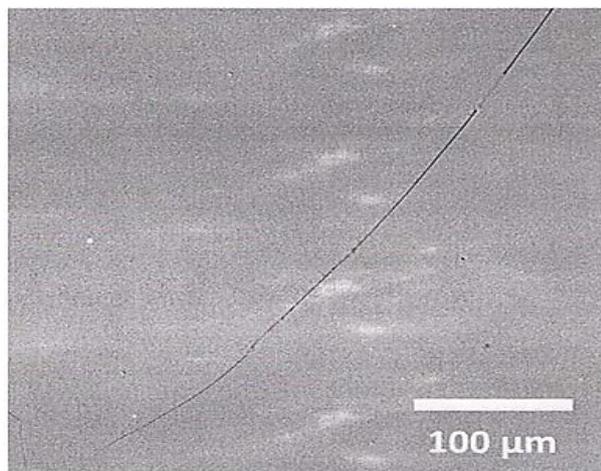


Рис. 5. СЭМ-изображение микроструктуры отходов

Обратно рассеянное изображение образца показало, что образец однофазный, так как вторичной фазы не было видно. Чтобы подтвердить это, было проведено линейное отображение поверхности.

Линейное отображение подтверждает предыдущую гипотезу о том, что образец является однофазным. Распределение элементов по образцу было значительно равномерным. Однако состав керамики был довольно сложным. Элементный анализ приведен в табл. 3.

Элементный состав показывает, что керамическая часть, представляющая силикат кальция SiCaMgO, содержит большое количество Si и Fe, а также Ca, тогда как присутствует некоторое количество Al и Mg (рис. 6).

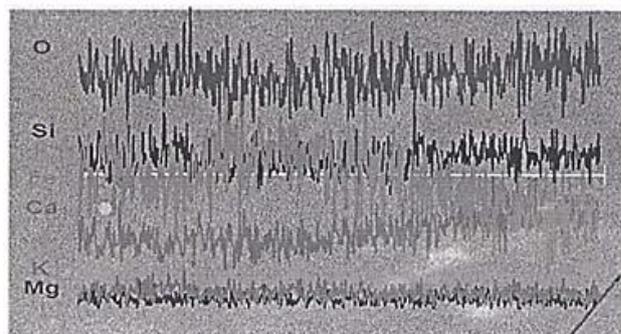


Рис. 6. СЭМ-изображение микроструктуры отходов

На рис. 7 приведена рентгенограмма керамической части плавленого материала на Большой Солнечной Печи. Анализ показал, что такая картина соответствует соединению Si₂CaMgO₆.

Таким образом, плавка шихты в графитовом тигле в фокальной плоскости БСП при плотности потока 100 Вт/см² и сливом расплава в воду способствовала к раздельной кристаллизации металлосплавов 25 мас.% (FeCu) и 75 мас.% керамики (SiCaMgO).

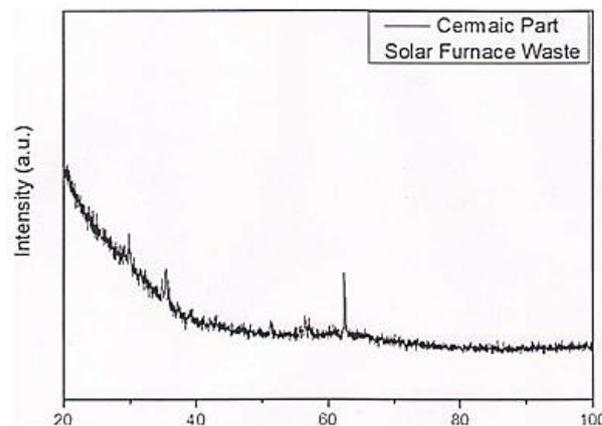


Рис. 7. Рентгеноструктурный анализ керамических отходов

Таблица 3

Элементный состав двух фаз, присутствующих внутри керамики

| Элемент | C | O | Mg | Al | Si | S | K | Ca | Ti | Fe | Total |
|---------------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|-------|--------|
| Содержание, % | 10,08 | 42,27 | 2,43 | 2,84 | 12,58 | 0,33 | 1,09 | 10,54 | 0,20 | 17,64 | 100,00 |

Выводы

Следовательно, концентрированный поток солнечного излучения на Большой Солнечной Печи с тепловой мощностью 1 МВт может быть использован для переработки техногенных отходов (ТО) Алмалыкского горно-металлургического комбината. Путем плавления смеси «ТО + 5 мас.% кокса + 10 мас.% оксида кальция» в тигле из графита под воздействием концентрированного солнечного излучения плотностью потока 70–100 Вт/см² с последующим сливом расплава в воду могут быть получены отдельно восстановленные металлы и керамика. Количественный анализ показал, что переработка техногенных отходов в потоке концентрированного солнечного излучения высокой плотности позволяет извлечь из них металлы (25 мас.%), которые могут быть использованы в металлургии. А оставшаяся керамическая часть (75 мас.%) представляет собой силикат кальция, что может быть направлено на использование для создания футеровочных плит.

Как показывает анализ, удельный расход кокса в металлургии составляет порядка 0,5–0,6 т/т. С другой стороны, тепловая мощность БСП (1 МВт) соответствует сжиганию 113 кг угля. А при горении такого количества угля образуется 192 м³ CO₂, загрязняющего окружающую среду.

Концентрированная солнечная энергия может стать альтернативой в металлургических процессах. Несмотря на то, что были получены интересные результаты по восстановлению железа из его оксида, для рассмотрения солнечной металлургии как альтернативы хорошо изученным традиционным процессам необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

1. Pardo N., Moya J.A. Prospective scenarios on energy efficiency and CO₂ emissions in the European iron & steel industry. *Energy* 2013, 54, 113–128.
2. Wang K., Wang C., Lu X., Chen J. Scenario analysis on CO₂ emissions reduction potential in China's iron and steel industry. *Energy Policy* 2007, 35, 2320–2335.
3. Ariyama T., Sato M. Optimization of ironmaking process for reducing CO₂ emissions in the integrated steel works. *ISIJ Int.* 2006, 46, 1736–1744.
4. Kirschena M., Badr K., Pfeifer H. Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc

furnace in steel industry. *Energy* 2011, 36, 6146–6155.

5. Потапов К.О., Рошин В.Е. Селективное восстановление и пирометаллургическое извлечение железа из шламов медеплавильного производства // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер.: Металлургия. 2014. Т. 14. №3.
6. Переработка шлаков медеплавильного производства / Е.М. Харченко, Г.А. Ульева, Т.Г. Егорова, С.С. Рахимбеков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 7. С. 30–33.
7. Fernández-González D., Ruiz-Bustinza I., González-Gasca C., Piñuela-Noval J., Mochón-Castaños J., Sancho-Gorostiaga J., Verdeja L.F. Concentrated solar energy applications in materials science and metallurgy. *Sol. Energy* 2018, 170, 520–540.
8. Fernández-González D., Prazuch J., Ruiz-Bustinza I., González-Gasca C., Piñuela-Noval J., Verdeja, L.F. Solar synthesis of calcium aluminates. *Sol. Energy* 2018, 171, 658–666.
9. Ruiz-Bustinza I., Cañadas I., Rodríguez J., Mochón J., Verdeja L.F., García-Carcedo F., Vázquez A. Magnetite Production from Steel Wastes with Concentrated Solar Energy. *Steel Res. Int.* 2013, 84, 207–217.
10. Sibieude F., Ducarroir M., Tofighi A., Ambriz J. High temperature experiments with a solar furnace: The decomposition of Fe₃O₄, Mn₃O₄, CdO. *I. J. Hydrogen Energy* 1982, 7, 79–88.
11. Steinfeld A., Fletcher E.A. Theoretical and experimental investigation of the carbothermic reduction of Fe₂O₃ using solar energy. *Energy* 1991, 16, 1011–1019.
12. Steinfeld A., Kuhn P., Karni J. High-temperature solar thermochemistry: Production of iron and synthesis gas by Fe₃O₄-reduction with methane. *Energy* 1993, 18, 239–249.
13. Mochón J., Ruiz-Bustinza I., Vázquez A., Fernández D., Ayala J.M., Barbés M.F., Verdeja L.F. Transformations in the Iron-Manganese-Oxygen-Carbon System Resulted from Treatment of Solar Energy with High Concentration. *Steel Res. Int.* 2014, 85, 1469–1476
14. Akbarov R.Y., Paizullakhanov M.S. Characteristic features of the energy modes of a large solar furnace with a capacity of 1000 kW // *Applied Solar Energy* 2017. 54 (2), 99–109

Сведения об авторах

Парниев Одилхужа Раимхужаевич – кандидат физико-математических наук, директор института материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан.

Пайзуллаханов Мухаммад-Султанхан – доктор технических наук, заведующий лабораторией института материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан. E-mail: fayz@bk.ru.

Нодирматов Эркин Зокирматович – младший научный сотрудник института материалообразования НПО “Физика-Солнце” АН РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

FEATURES OF METALLURGICAL WASTE PROCESSING IN A LARGE SOLAR FURNACE

Parpiev Odilkhuzha R. – PhD, Director of the Institute of Material Science SPA "Physics-Sun" of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan.

Paizullakhanov Muhammad-Sultanhan – Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of the Institute of Material Science SPA "Physics-Sun" of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan. E-mail: fayz@bk.ru.

Nodirmatov Erkin Z. – Junior Researcher, Institute of Materials Science, NPO Physics-Solntse, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan.

Abstract. *The technogenic wastes of Metallurgical Plant, containing non-ferrous metals - gold, silver, as well as iron and copper, were investigated. The concentrated solar radiation flux at the Big Solar Furnace with a thermal power of 1 MW was used to heat industrial waste with the addition of coke (5 wt.%) And calcium oxide (10 wt.%) In a graphite crucible. Under the influence of concentrated solar radiation with a flux density of 70-100 W / cm², the material melted and the melt drained into water. In the liquid state in the presence of carbon, the process of metal reduction from oxide states proceeded. The crystallization process upon cooling of the melt in water had the character of segregation, i.e. Separate crystallization of metals and ceramics. As a result of this, individual granules of metal and ceramics of various sizes and shapes accumulated in water. Quantitative analysis showed that the processing of industrial waste in a stream of concentrated solar radiation of high density allows you to extract metals (25 wt.%) From them that can be used in metallurgy. And the remaining ceramic part (75 wt.%) Is calcium silicate, which can be used to create lining plates.*

Key words: *industrial waste, carbothermal recovery, solar furnace, metal alloys, ceramics*

Ссылка на статью:

Парпиев О.Р., Пайзуллаханов М.С., Нодирматов Э.З. Особенности переработки металлургических отходов на большой солнечной печи // Теория и технология металлургического производства. 2021. №1(36). С. 15-20.
Parpiev O.R., Paizullakhanov M.-S., Nodirmatov E.Z. Features of metallurgical waste processing in a large solar furnace. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2021, vol. 36, no. 1, pp. 15-20.