



УДК 544.77.051.5+544.778

© 2007

И. Г. Ковзун, П. А. Косоруков, И. М. Коваленко, И. Т. Проценко,  
З. Р. Ульберг

### Влияние термической обработки в окислительной атмосфере на состав дисперсных железосодержащих шламов

(Представлено академиком НАН Украины Б. И. Бондаренко)

*It is shown that the heat treatment of a polydispersed Fe oxide slurry containing (besides of the main components, hematite and magnetite) the impurity of crystallized  $\text{CaCO}_3$ , amorphous magnesium hydrocarbonate, and clay minerals in the air atmosphere causes the formation of magnesium ferrite and amorphous CaO. The absence of formed calcium ferrite can be explained by the fact that the surface of dispersed  $\text{CaCO}_3$  particles is isolated by nanoparticles of clay minerals, whereas amorphous magnesium hydrocarbonate coats the surface of Fe oxide particles.*

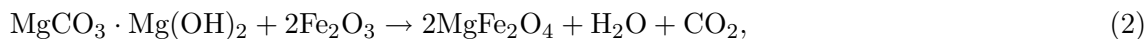
Заводы черной металлургии ежегодно улавливают из технологических газов взвешенные твердые частицы и возвращают в производственный процесс миллионы тонн дисперсных металлургических шламов мокрой газоочистки. Они содержат в основном оксиды железа (50–65%);  $\text{CaCO}_3$ , CaO и MgO (15–25%), а также примеси глинистых минералов, шлаков и углерода (до 5–6%) [1]. Мелкие фракции шламов после выделения грубых фракций аккумулируются в шламонакопителях и не находят применения, так как содержат тонкодисперсные частицы, размером в сотни и десятки нанометров, усложняющие их переработку. Одной из причин подобной ситуации следует считать недостаточное исследование взаимосвязи фазового, дисперсного и химического составов шламов с условиями их термической обработки в воздушной или окислительной атмосфере топочных газов. Имеющиеся сведения [2, 3] о взаимодействиях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в двойных смесях с  $\text{CaCO}_3$ , CaO и MgO относятся к искусственным композициям. Развитые при этом представления о механизмах процессов не могут быть полностью перенесены на реальные шламы более сложного состава и поэтому требуют уточнения путем экспериментальной проверки.

Авторами настоящего сообщения исследовались полидисперсные шламы, отобранные в аккумуляющей емкости комбината “Криворожсталь” из верхнего и придонного слоя осадка (табл. проба № 1 и № 2 соответственно). Согласно данным рентгенофазового (рис. 1) и химического анализов, тонкодисперсная проба № 1 содержит, нм: гематит — 0,370, 0,271,

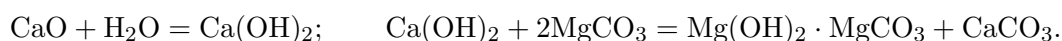
Таблица 1. Гранулометрический состав шламов, % по массе

Номер пробы	Содержание фракций, мкм								
	> 1000	-1000... ... + 500	-500... ... + 250	-250... ... + 100	-100... ... + 50	-50... ... + 25	-25... ... + 10	-10... ... + 1	< 1
1	0,02	0,02	0,03	8,12	17,8	64,78	5,70	1,98	1,22
2	1,0	2,33	16,64	64,91	19,89	10,97	1,24	0,88	0,65

0,253, 0,221, 0,184, 0,169, 0,149, 0,145; магнетит — 0,487, 0,297, 0,253, 0,209, 0,161, 0,148; кальцит — 0,387, 0,249, 0,229, 0,192, 0,191, 0,187, 0,161, 0,152, 0,127; кремнезем — 0,428, 0,335, 0,246; глинистые минералы и рентгеноаморфные гидроксокарбонаты магния (гало в области углов  $2\theta$  от 6 до  $14^\circ$ ). Количественное содержание обнаруженных фаз, % по массе: гематит — 43,4; магнетит — 17,5; кальцит — 21,2; рентгеноаморфные гидроксокарбонаты магния — 10,4; кремнезем — 3,5 и глинистые минералы — 0,9. Грубодисперсная проба № 2 содержит, % по массе: гематит — 23,4; магнетит — 47,9; кальцит — 10,7; рентгеноаморфные гидроксокарбонаты магния — 7,3; сидерит — 5,4 (0,280, 0,253, 0,232, 0,214, 0,194, 0,118 нм) и полевые шпаты — 2,7. Таким образом, в тонкодисперсной пробе № 1 преобладают гематит и карбонаты кальция и магния, а в грубодисперсной (№ 2) — более плотный магнетит. Из примесей в пробе № 1 преобладают тонкодисперсный кварц и глинистые минералы, в пробе № 2 — более плотные полевые шпаты. Электронномикроскопические снимки указывают на наличие в шламах частиц нанометрового размера в количестве не более 1–1,5% (рис. 2). Анализ кривых ДТА (рис. 3), полученных в воздушной атмосфере, показал, что для тонкодисперсной пробы (а) характерен эффект с началом при  $380^\circ\text{C}$  и максимумом при  $650\text{--}700^\circ\text{C}$ , а также эффект с минимумом при  $835^\circ\text{C}$ . Для более грубодисперсной пробы (б) эффекты при  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  и  $810^\circ\text{C}$  менее интенсивны. Анализируя образования ферритов кальция и магния в дисперсной смеси по схеме [2]



видно, что реакции шпинелеобразования (1) и (2) начинаются при  $380\text{--}425^\circ\text{C}$ , активно протекают при  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  и заканчиваются при  $835\text{--}850^\circ\text{C}$ . Поэтому эффекты на кривых ДТА (см. рис. 3) должны относиться к процессам образования ферритов кальция и магния. Однако на рентгенограммах проб № 1 и № 2, нагретых до максимальной температуры  $960^\circ\text{C}$  (см. рис. 1, кривые 3 и 4), присутствуют только отражения, характерные для феррита магния. Следовательно, карбонат кальция, содержащийся в железооксидном шламе, разлагается с образованием аморфного CaO [4] и не вступает в реакцию ферритообразования (1), о чем свидетельствуют термические эффекты разложения  $\text{CaCO}_3$  на кривых ДТА при  $810$  и  $835^\circ\text{C}$  (см. рис. 3). Поскольку, согласно данным [2], реакция (1) предпочтительнее реакции (2), так как протекает при более низких температурах, то полученные экспериментальные факты противоречат общеизвестным закономерностям и требуют пояснения. Очевидно, что они связаны с особенностями структуры металлургического шлама и условиями его образования. Последний, являясь продуктом мокрой очистки газов агломерационных установок и металлургических печей, содержит оксиды железа и продукты разрушения футеровок печей и агломерата — карбонаты Ca и Mg, а также CaO, который реагирует в воде по схеме



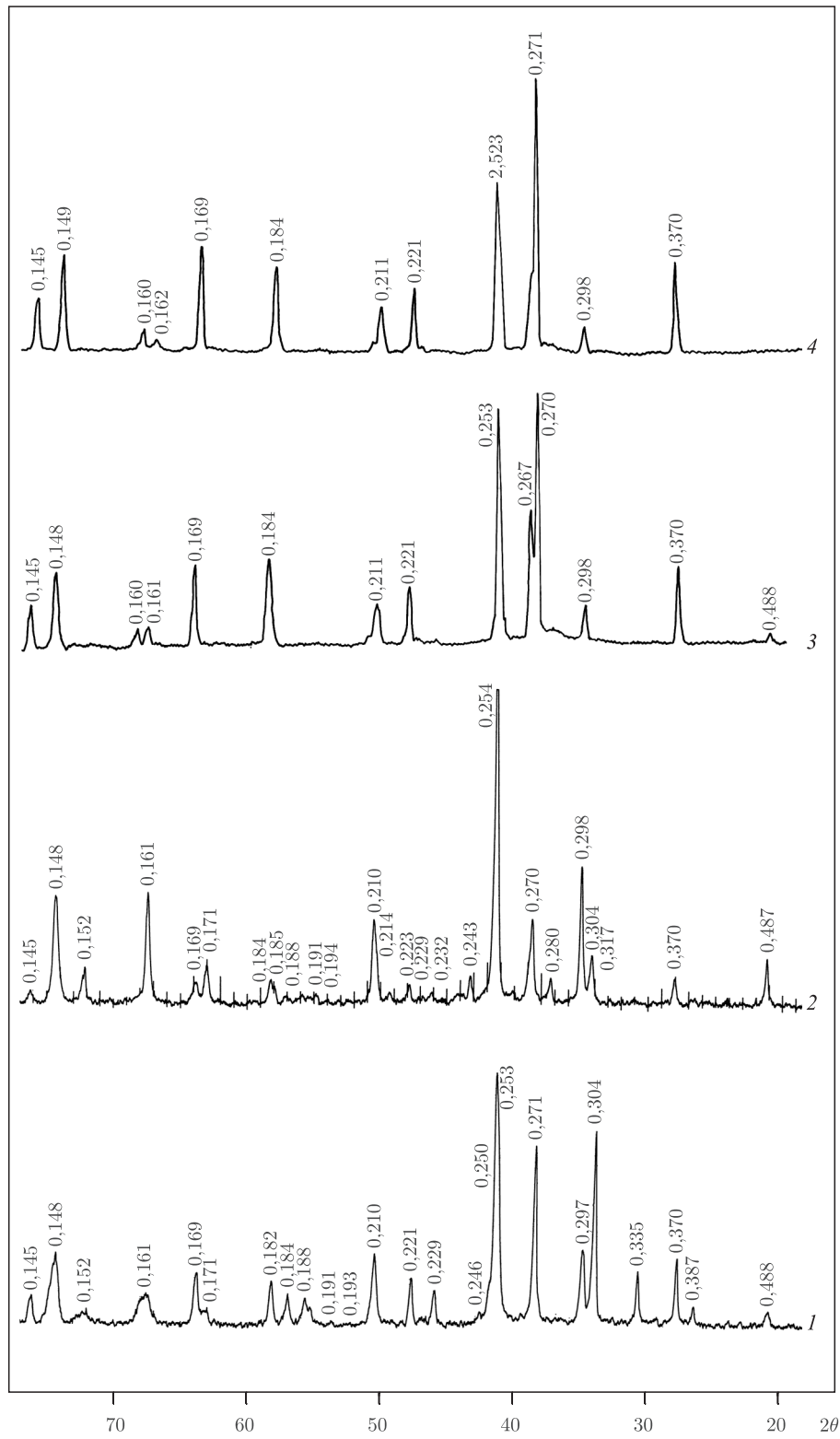


Рис. 1. Рентгенограммы образцов до и после термической обработки на воздухе при 960 °С: 1, 3 — проба № 1; 2, 4 — проба № 2 (см. табл. 1)

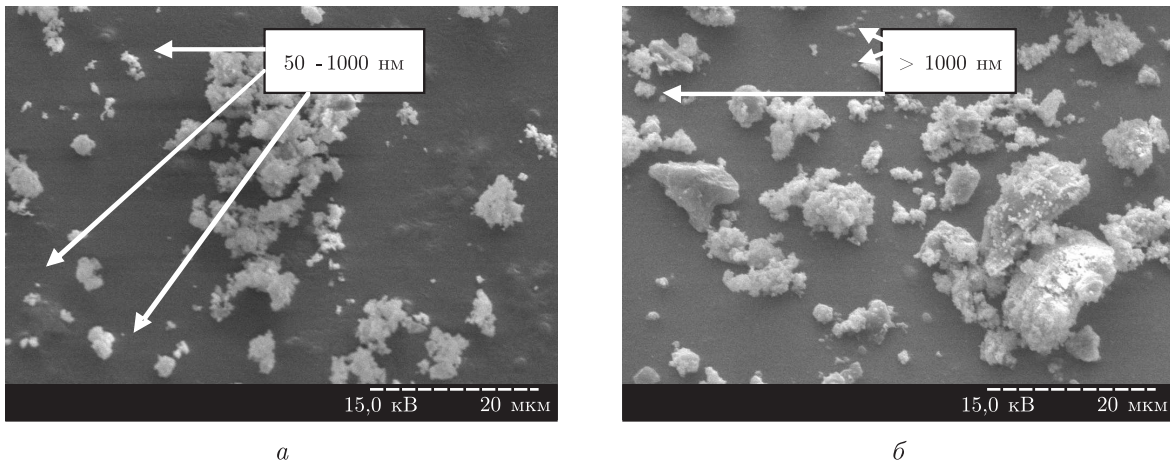


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки шлама: *а* — фракция 5 мкм; *б* — фракция 25 мкм

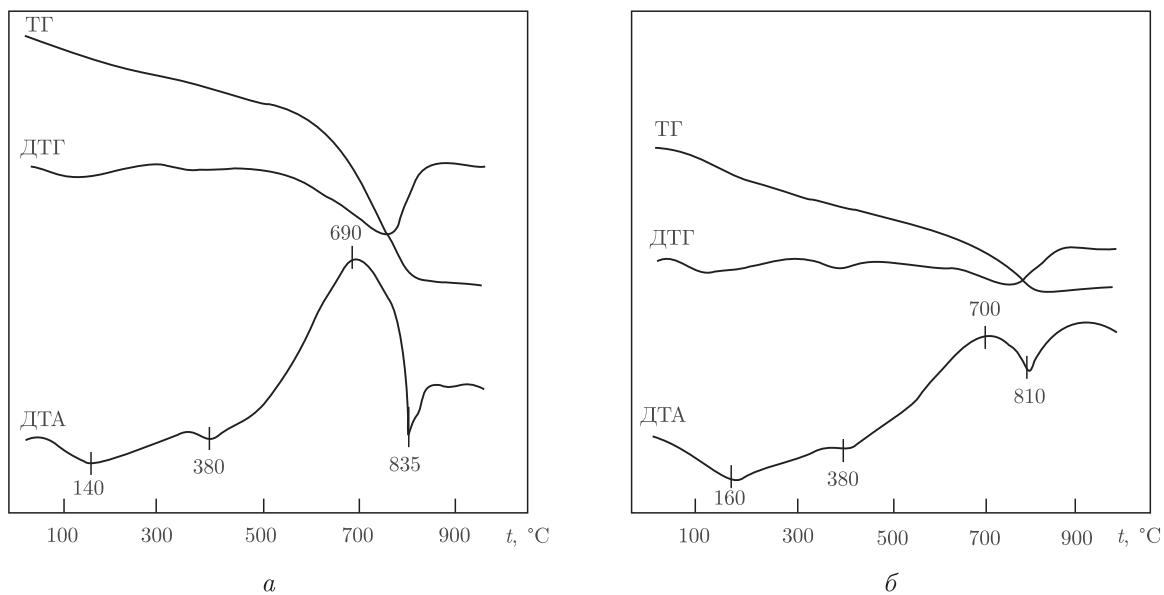


Рис. 3. Дериватограммы образцов *а* и *б* (см. табл. 1)

Гелеобразный  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$  осаждается на поверхности гематита и магнетита [5], блокируя ее от контакта с дисперсными частицами  $\text{CaCO}_3$ . К тому же, согласно последним данным [6], наночастицы глинистых минералов, содержащиеся в шламах, взаимодействуют с поверхностью частиц  $\text{CaCO}_3$ , также изолируя их. Поэтому при последующем нагреве шлама образуется феррит магния по наиболее вероятной схеме, характерной для  $\text{O}_2$ -содержащей газовой фазы [3, с. 167]. Сначала на границе раздела  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MgFe}_2\text{O}_4\text{—}[\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3]$  происходит частичная диссоциация гематита с образованием магнетита  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2$ , который, растворяясь в феррите, переходит в нестехиометрическую фазу  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\gamma}$ . При этом скорость процесса значительно возрастает за счет усиления массопереноса  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{e}^- + 3/2\text{O}_2$  [3], что и объясняет особенности поведения железосодержащего шлама при термической обработке в окислительной атмосфере.

Таким образом, условия получения и хранения металлургических шламов позволяют, используя возможности регулирования количества  $O_2$  в газовой фазе [3], получать при термической обработке конечный продукт, содержащий немагнитный гематит, магнитный феррит магния и аморфный  $CaO$ , что открывает новые возможности для усовершенствования технологических схем переработки железокислых шламов мокрой газоочистки металлургических агрегатов.

*Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии".*

1. Носков В. А. Подготовка и переработка железосодержащих отходов в металлургическом производстве Украины // *Металлург. и горноруд. пром-сть.* – 2000. – № 2. – С. 91–96.
2. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. – Москва: Стройиздат, 1971. – 488 с.
3. Третьяков Ю. Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 256 с.
4. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. – Москва: Стройиздат, 1973. – 488 с.
5. Шутько А. П., Радовенчик В. М., Гомеля Н. Д. Оптимальные условия применения магнетита в процессах водоочистки // *Химия и технология воды.* – 1994. – **16**, № 1. – С. 58–61.
6. Ковзун И. Г., Коваленко И. М., Проценко И. Т. Влияние хлорида натрия, гидроксидов железа и карбонатов на вязкость водных суспензий глинистых минералов // *Коллоид. журн.* – 2005. – **67**, № 1. – С. 32–37.

*Институт биокolloидной химии  
им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 07.09.2006*