

УДК 628.474.76

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

**Зоря В.Н.**<sup>1,2</sup>, исполнительный директор, соискатель кафедры теплоэнергетики и экологии

**Коровушкин В.В.**<sup>3</sup>, д. геол.-мин. н., ведущий эксперт кафедры «Экстракция и рециклинг черных металлов», профессор

**Пермяков А.А.**<sup>2</sup>, к. геол.-мин. н., профессор-консультант лаборатории экологии и комплексного использования минеральных отходов

**Волюнкина Е.П.**<sup>2</sup>, д.т.н., профессор кафедры теплоэнергетики и экологии (ekaterina.volynkina@gmail.com)

<sup>1</sup> ООО «ТехРесурс»

(654000, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 13, оф. 261)

<sup>2</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Накопленные в отвалах и шламонакопителях предприятий металлургического комплекса отходы, включая отходы подготовки сырья (добычи, обогащения агломерирования и др.), металлургического передела и смежных производств, могут служить сырьем для предприятий различных отраслей и, прежде всего, черной металлургии. Тенденция снижения запасов железной руды делает особенно актуальной переработку техногенных отходов с целью получения техногенного железорудного сырья. Более 50 лет складываются отходы (порода углеобогащения, зола от сжигания углей на ТЭЦ и ПВС, шламы систем газоочистки металлургических агрегатов и др.) от различных производств в шламонакопителе Западно-Сибирского металлургического комбината. В связи с окончанием срока эксплуатации шламонакопителя необходима разработка технологии переработки накопленных техногенных отходов. С целью оценки перспектив получения железоконцентратов из основных видов размещенных в шламонакопителе отходов проведен комплекс исследований минерального состава и кристаллохимической структуры железосодержащих минералов с использованием методов мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов, оптической микроскопии. Выявлены существенные различия в формах нахождения железа в отходах, имеющих различное происхождение, что обуславливает специфику технологий их переработки.

**Ключевые слова:** металлургический комплекс, техногенные отходы, минералы, структура, железо.

**DOI:** 10.15825/0368-0797-2015-5-359-366

Накопленные в отвалах и шламонакопителях предприятий металлургического комплекса отходы, включая отходы подготовки сырья (добычи, обогащения, агломерирования и др.), металлургического передела и смежных производств, могут служить сырьем для предприятий различных отраслей и, прежде всего, черной металлургии. Тенденция снижения запасов железной руды делает особенно актуальной переработку техногенных отходов с целью получения техногенного железорудного сырья [1 – 5].

В шламонакопителе ОАО «ЕВРАЗ объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» («ЕВРАЗ ЗСМК») более 50 лет складываются отходы от различных производств: порода углеобогащения, зола от сжигания углей на ТЭЦ и ПВС, шламы систем газоочистки металлургических агрегатов и др. В связи с окончанием срока эксплуатации шламонакопителя необходима разработка технологии переработки накопленных техногенных отходов. Наибольший интерес

для черной металлургии представляет извлечение из отходов железа и получение техногенного железосодержащего концентрата.

С учетом различного происхождения накопленных в шламонакопителе отходов технологии получения концентрата могут существенно различаться в зависимости от особенностей минерального состава и кристаллохимической структуры железосодержащих минералов.

Целью настоящей работы является оценка возможности и методов извлечения железа из накопленных в шламонакопителе отходов.

В работе проведены исследования отходов шламонакопителя с использованием методов мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов, оптической микроскопии.

Шламонакопитель «ЕВРАЗ ЗСМК» представляет собой гидротехническое сооружение намывного типа, по периметру которого кольцевым способом производится намыв так называемых «пляжей». Контуры вторичной

ограждающей дамбы ограничены пикетами (ПК) от ПК0 до ПК52 [6], протяженность пикета 100 м.

Для исследований были отобраны пробы, характеризующие основные виды накопленных в шламонакопителе отходов:

- 1 – проба ПК34 отобрана в районе пикета ПК34 с территории пляжа, намытого из отходов углеобогащения, которые составляют 77 % от общей массы накопленных отходов;
- 2 – проба ПК52 отобрана в районе пикета ПК52 с пляжа, намытого из золошлаковых отходов от сжигания угля Западно-Сибирской ТЭЦ, составляющих 17 % от массы накопленных отходов;
- 3 – проба ПК11 отобрана в районе пикета ПК11 с пляжа, намытого из железосодержащих шламов газоочисток доменного и конвертерных цехов, составляющих около 5 % от массы накопленных отходов [7].

В табл. 1 представлены результаты химического анализа исследуемых проб.

Пробы, отобранные в районе размещения отходов переработки угля ПК34 и ПК52, характеризуются типичным алюмосиликатным составом: 42,59 и 44,39 % SiO<sub>2</sub> и 9,74 и 14,32 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. Однако эти отходы характеризуются достаточно высоким содержанием железа: 10,11 % в отходах углеобогащения, 14,15 % в отходах от сжигания угля. Проба ПК11 содержит 59,74 % Fe, что сопоставимо с содержанием железа в богатых рудах. Во всех пробах обнаружено металлическое железо. При этом наибольшая его концентрация найдена в пробе ПК11 – 12,28 %, что, вероятно, связано с преобладанием в пробе конвертерных шламов, в составе которых содержатся частицы вынесенного из конвертеров металла. Содержание металлического железа в пробах ПК34 и ПК52 составляет 0,71 и 0,57 %, что может быть связано с заносом в районы выпусков железосламов.

В результате химического анализа установлено, что в отходах углеобогащения железо содержится преимуще-

ственно в двухвалентном состоянии (92,3 % (здесь и далее отн.)), в отходах от сжигания угля – в трехвалентном состоянии (76,3 %), а в железосламах железо распределено более равномерно между металлическим (20,6 %), двухвалентным (30,2 %) и трехвалентным (49,2 %) состояниями, при преобладании последнего. В целом, по результатам химического анализа все исследуемые пробы представляют интерес с точки зрения извлечения железа.

В табл. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа проб, выполненного на дифрактометре Дрон-2.0. Установлено, что в пробе железо содержится, главным образом, в составе сидерита, а преобладают гидромусковит (группа гидрослюд) и кварц. В пробе ПК52 преобладает рентгеноаморфное вещество (вероятно, остеклованные силикаты), а железо содержится, главным образом, в составе магнетита, при небольшом содержании примесей гематита и сидерита. В пробе ПК11 железо содержится в составе следующих соединений: магнетит FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гематит α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вюстит FeO, металлическое железо α-Fe; преобладает магнетит.

Для выяснения фазового состава отходов, магнитного состояния компонентов и валентных форм железа был использован метод мессбауэровской спектроскопии (спектрометр Ms 1104 Em с источником Co<sup>57</sup> в матрице родия), спектры обрабатывали с помощью программы «Univem Ms» (Южный федеральный университет, Ростов-на Дону). Изомерный сдвиг (δ) рассчитывали относительно α-Fe. Результаты исследований представлены на рис. 1 и в табл. 3 (где *H* – магнитное поле на ядрах Fe<sup>57</sup>; Δ – квадрупольное расщепление; *S* – площадь компонент; *P* – пропускание, отн. ед.; *V* – скорость движения источника гамма-квантов; *N* – количество импульсов в каналах).

Мессбауэровский спектр железосодержащего шлама (проба ПК11) (рис. 1, а) был разложен на четыре секстета и два дублета. Секстет С1 в соответствии

Т а б л и ц а 1

**Химический состав проб из шламонакопителя «ЕВРАЗ ЗСМК»**

*Table 1. Chemical composition of the samples from sludge collector of OJSC “EVRAZ ZSMK”*

Проба	Содержание, % сухой массы																
	ППП	Fe <sub>общ</sub>	$\frac{Fe_{мет.}}{Fe_{общ}} \cdot 100\%$	$\frac{Fe^{2+}}{Fe_{общ}} \cdot 100\%$	$\frac{Fe^{3+}}{Fe_{общ}} \cdot 100\%$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO	PbO
ПК34	13,4	10,11	$\frac{0,71}{7,00}$	$\frac{9,33}{92,3}$	$\frac{0,07}{0,7}$	9,74	3,65	42,59	0,70	0,99	0,16	0,35	0,52	1,91	0,82	0,024	0
ПК52	1,19	14,15	$\frac{0,57}{4,0}$	$\frac{3,60}{19,7}$	$\frac{15,39}{76,3}$	14,32	6,79	44,39	0,30	2,86	0,32	0,12	0,65	1,72	0,92	0,020	0
ПК11	1,76	59,74	$\frac{12,28}{20,6}$	$\frac{23,17}{30,2}$	$\frac{41,98}{49,2}$	3,65	7,86	7,39	0,73	1,97	0,16	0,19	0,39	0,10	0,77	0,340	0,0016

## Результаты рентгенофазового анализа проб из шламонакопителя

Table 2. The results of X-ray diffraction analysis of the samples from the sludge collector

Проба	Основные фазы	Второстепенные фазы	Примеси
ПК34	Гидромусковит, сидерит $\text{FeCO}_3$ , кварц	Гидрослюда, монтмориллонит, рентгеноаморфное вещество (РА)	Кальцит, полевоы шпат, каолинит или хлорит, доломит, графит (углерод)
ПК52	РА	Магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кварц	Полевоы шпат, кальцит, гематит, сидерит
ПК11	Магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , вюстит $\text{FeO}$ , $\alpha\text{-Fe}$	Кальцит, кварц

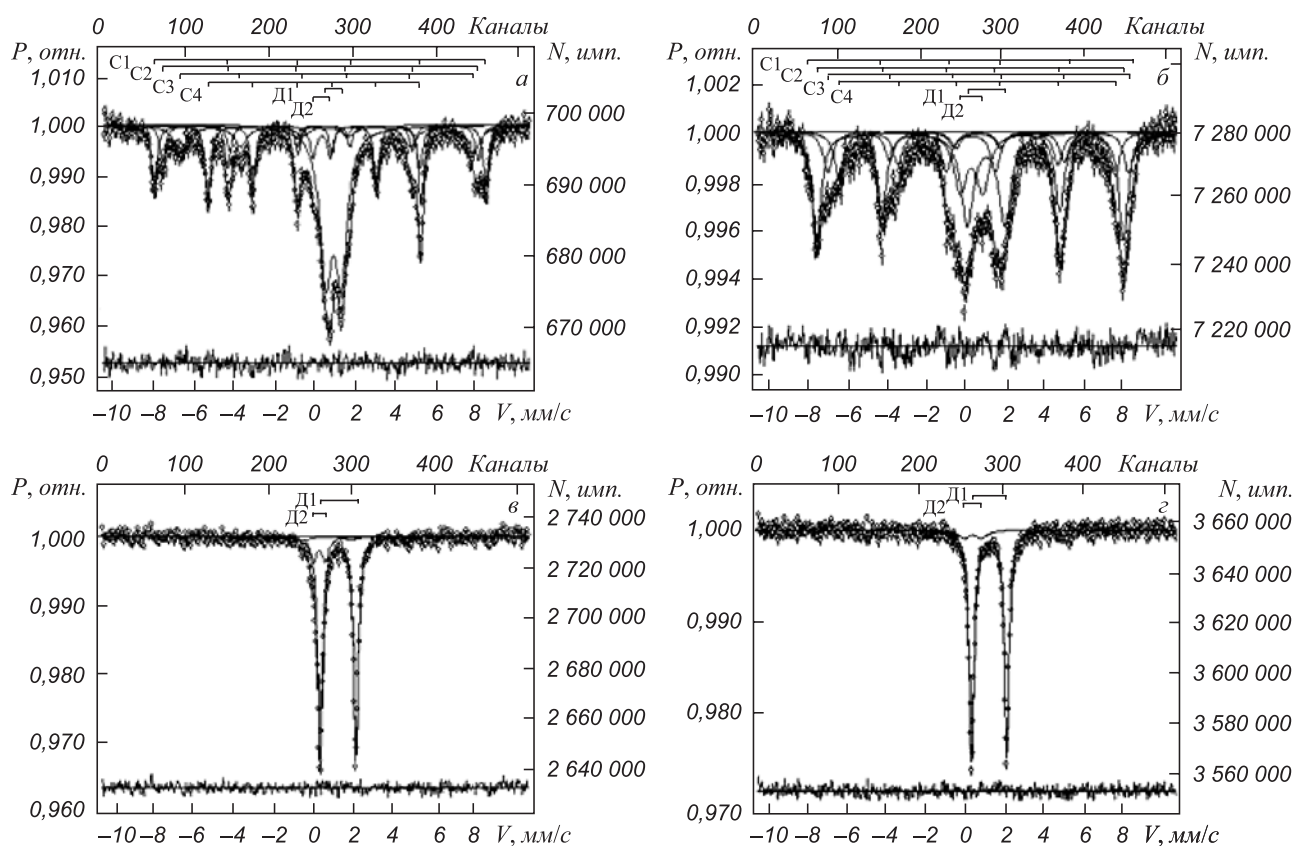


Рис. 1. Мессбауэровские спектры:  
 а – железосодержащий шлам (проба ПК11); б – зола от сжигания угля (проба ПК52);  
 в и г – отходы углеобогащения (пробы ПК34-1 и ПК34-2)

Fig. 1. Mössbauer spectra:  
 а – iron-containing sludge (PK11 sample); б – ash from coal firing (PK52 sample); в and г – waste coal (PK34-1 and PK34-2 samples)

с изомерным сдвигом, согласно данным работы [8], квадрупольным расщеплением и магнитным полем на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  соответствует антиферромагнитному гематиту. Секстеты С2 и С3 соответствуют ферромагнитному магнетиту, причем секстет С2 обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  тетраэдрической позиции, а С3 – ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  октаэдрической позиции, которые связаны электронным обменом. Поскольку в стехиометрическом магнетите отношение заселенности тетраэдрической позиции к заселенности октаэдрической равно 0,5, то

и отношение площадей секстета С2 к С3 ( $S_A/S_B$ ) должно быть равно 0,5. Если это соотношение нарушается, то в магнетите присутствуют изоморфные примеси или магнетит представляет собой член ряда магнетит-маггемит. В рассматриваемом случае отношение площадей составляет 0,57, из чего следует, что в магнетите присутствуют изоморфные примеси или он нестехиометрический. Секстет С4 с близкими к нулю изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением относится к ферромагнитному металлическому железу. Дублет Д1

**Мессбауэровские параметры спектров и их интерпретация**

*Table 3. Mössbauer spectra parameters and their interpretation*

Проба	Компонента спектра	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$H$ , кЭ	$S$ , %	Интерпретация
ПК11	C1(Fe <sup>3+</sup> )	0,37	-0,18	514	14,8	Гематит ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	C2(Fe <sup>3+</sup> )	0,31	-0,03	489	9,3	Магнетит (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
	C3(Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> )	0,58	-0,07	453	16,3	
	C4(Fe)	0,00	-0,01	330	18,5	$\alpha$ -Fe
	Д1(Fe <sup>2+</sup> )	0,94	0,78	0	36,9	Вюстит (FeO)
	Д2(Fe <sup>3+</sup> )	0,35	0,84	0	4,2	Т/д оксид Fe
ПК52	C1(Fe <sup>3+</sup> )	0,37	-0,21	516	0,7	Гематит( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	C2(Fe <sup>3+</sup> )	0,27	-0,04	484	36,8	Магнетит (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
	C3(Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> )	0,63	0,06	474	13,8	
	C4(Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> )	0,63	-0,06	436	15,1	
	Д1(Fe <sup>2+</sup> )	1,06	1,91	0	20,7	Сидерит (FeCO <sub>3</sub> )
	Д2(Fe <sup>3+</sup> )	0,32	1,15	0	13,0	$\Sigma$ Fe <sup>3+</sup>
ПК34-1	Д1(Fe <sup>2+</sup> )	1,23	1,78	0	87,5	Сидерит (FeCO <sub>3</sub> )
	Д2(Fe <sup>2+</sup> )	0,29	0,61	0	12,5	Пирит (FeS <sub>2</sub> )
ПК34-2	Д1(Fe <sup>2+</sup> )	1,23	1,78	0	93,5	Сидерит (FeCO <sub>3</sub> )
	Д2(Fe <sup>2+</sup> )	0,26	0,60	0	6,5	Пирит (FeS <sub>2</sub> )

от ионов Fe<sup>2+</sup> по параметрам соответствует парамагнитному вюститу, а дублет Д2 от ионов Fe<sup>3+</sup> – тонкодисперсному (суперпарамагнитному) оксиду железа.

Мессбауэровский спектр золы от сжигания угля, как и спектр пробы ПК10, был разложен на четыре секстета и 2 дублета. Секстет С1 с параметрами, присущими гематиту, проявляется почти на уровне ошибки измерения. Секстет С2 обусловлен ионами Fe<sup>3+</sup> тетраэдрической позиции магнетита, а секстеты С3 и С4 – от неэквивалентных положений ионов железа октаэдрической позиции. Наличие двух секстетов можно объяснить значительной нестехиометрией магнетита, поскольку  $S_A/S_B = 1,27$ , а содержание возможных изоморфных примесей не может обеспечить такого отношения. Дублет Д1 относится к парамагнитному сидериту, а Д2, видимо, суперпозиционный за счет Fe<sup>3+</sup> тонкодисперсных оксидов железа и железосодержащих силикатов.

Мессбауэровские спектры двух проб отходов обогащения угля (ПК34-1 и ПК34-2) показаны на рис. 1, а, б. Установлено, что мессбауэровский спектр состоит из интенсивного дублета Д1 от Fe<sup>2+</sup>, который по изомерному сдвигу и квадрупольному расщеплению соответствует сидериту. Дублет Д2 в этом спектре можно связать с парамагнитным пиритом, поскольку параметры довольно близки.

Таким образом, результаты исследований методом мессбауэровской спектроскопии в целом подтвердили результаты рентгенофазового и химического анализов и позволили получить более точные данные о видах и содержании железосодержащих фаз в исследуемых

пробах. При приравнивании площади компонент к относительному содержанию железа получим, что в отходах углеобогащения (проба ПК34) железо содержится в двухвалентном состоянии, преимущественно, в составе сидерита (87,5 и 93,5 %) и в составе пирита. В золе от сжигания угля (проба ПК52) железо содержится преимущественно в трехвалентном состоянии, однако в разных фазах: основная доля – в составе магнетита, 13,0 % – в составе тонкодисперсных оксидов железа и железа силикатов, и только 0,7 % – в составе гематита. Двухвалентное железо входит в состав магнетита и сидерита (20,7 %). Главным железосодержащим веществом в золе от сжигания угля является магнетит, в составе которого содержится 65,7 % железа. В железшламах, представляющих собой, главным образом, смесь доменного и конвертерного шламов при преобладании последнего, 18,5 % железа содержится в металлической форме, 25,6 % железа входит в состав магнетита, 36,9 % – в состав вюстита, 14,8 % – в состав гематита, 4,2 % представлено тонкодисперсными оксидами железа.

В целом исследования различными методами показали довольно близкие результаты. Высокая суммарная доля железа в составе сильномагнитных железосодержащих фаз (ферромагнетик – магнетит, ферромагнетик –  $\alpha$ -Fe) в железшламах (44,1 %) и золе от сжигания углей (65,7 %) обуславливает возможность использования для его извлечения магнитных методов обогащения. Для извлечения железа также могут быть применены магнитные методы при условии предварительного магнетизирующего обжига отходов углеобогащения с

целью разложения и перевода в магнетит железа, входящего в состав сидерита и пирита [9].

Однако эффективность извлечения железа из отходов с применением магнитных методов в значительной степени зависит от того, в каком виде находятся в них железосодержащие вещества: в раскрытом (мономинеральном) или в виде сростаний с другими веществами. С целью выявления форм нахождения железа в составе различных фаз проведены петрографические исследования отходов на поляризационном оптическом микроскопе ЛабоПол-2 в проходящем свете. Отходы исследовали в аншлифах, приготовленных из тонкодисперсных агрегатов и цементированных эпоксидной смолой. Исследования сопровождали фотографированием на цифровую камеру типичных или технологически интересных структур и текстур через микрофотонасадки МФНЭ-1.

На рис. 2 и 3 представлены фотографии микроструктуры пробы железшламов. Исследования показали, что проба состоит из тонких угловатых обломков размером 0,001 – 0,010 мм и изометричных сферических частиц размерами 0,03 – 0,07 мм. Большинство частиц шлама представлено металлическим железом (ферритом). Некоторые обломки рудного вещества образованы вюститом, магнетитом с прорастаниями вюstitа и магнетитом. На рис. 2, *а, б* отчетливо видны обломки вюstitа и обломки, состоящие из металлического железа, магнетита и силикатного стекла. На рис. 2, *в* вокруг королек металлического железа наблюдается оболочка из очень мелких частиц железа и магнетита (светло-серые точки), притянутых к королюку его магнитным

полем. В правом нижнем секторе (рис. 2, *в*) виден раздробленный кусок вюstitа с микровключениями металлического железа; в верхнем правом секторе виден нерудный сферолит с очень тонкой концентрической зоной из рудных, очевидно, магнетитовых кристаллов; в левом секторе видны чешуйчатые скопления, состоящие из магнетита, вюstitа и металлического железа. На рис. 2, *г* (в иммерсии) видно, что вокруг короляка металлического железа нарастает сегмент вюstitового короляка.

На рис. 3, *а* видно, что массивно-скелетный вюstit в королюке цементирован шлаковым стеклом, рядом – чешуйчатый обломок магнетита. На рис. 3, *б* виден королек металлического железа, по периферии облепленный вюstitом, чешуйчатые осколки вюstitа; на рис. 3, *в* видно срастание металлического железа с массивно-скелетным вюstitом. На рис. 3, *г* видно срастание металлического железа с тонко-скелетным вюstitом, в котором силикатное стекло преобладает над содержанием вюstitа. Таким образом, основная часть железшламов представлена достаточно чистыми железосодержащими минералами, в частности, королюками металлического железа, мелкими частицами магнетита, гематита и вюstitа, что, очевидно, обеспечит достаточно высокую эффективность их магнитного извлечения при обогащении.

На рис. 4 представлены фотографии микроструктуры пробы ПК52, выполненные с применением иммерсионной жидкости (кедровое масло). Частицы пробы представляют преимущественно сферолиты: зональный сферолит, состоящий из магнетита и стекла

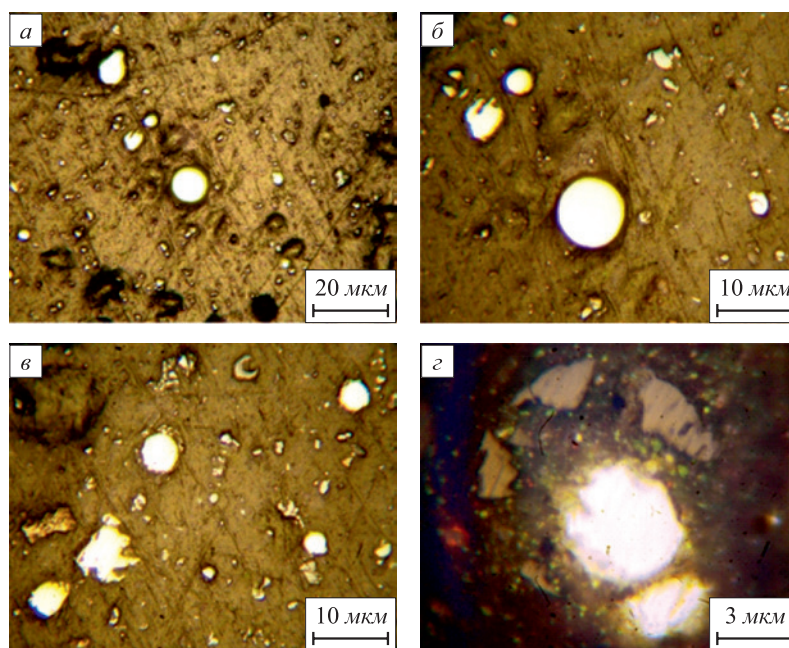


Рис. 2. Фотографии различных участков (*а – г*) пробы ПК11 (железошламы) в иммерсии (королюки металлического железа – ярко-белые, вюstit – светло-серый, магнетит – серый)

Fig. 2. The pictures of different sections (*a – g*) of PK11 sample (iron sludge) in immersion (goldcrests of metallic iron – bright white, wustite – light-grey, magnetite – grey)

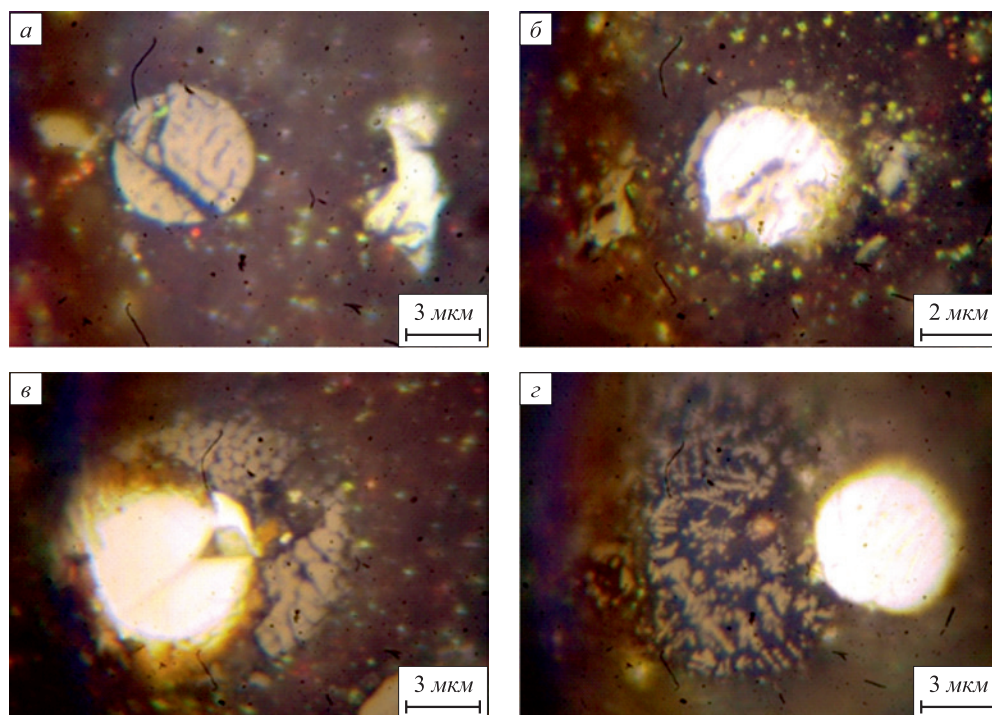


Рис. 3. Фотографии различных участков (*a – г*) пробы ПК11 в иммерсии (металлическое железо – ярко-белое, вюстит – светло-серый)

Fig. 3. The pictures of different sections (*a – г*) of PK11 sample in immersion (metallic iron – bright-white, wustite – light-grey)

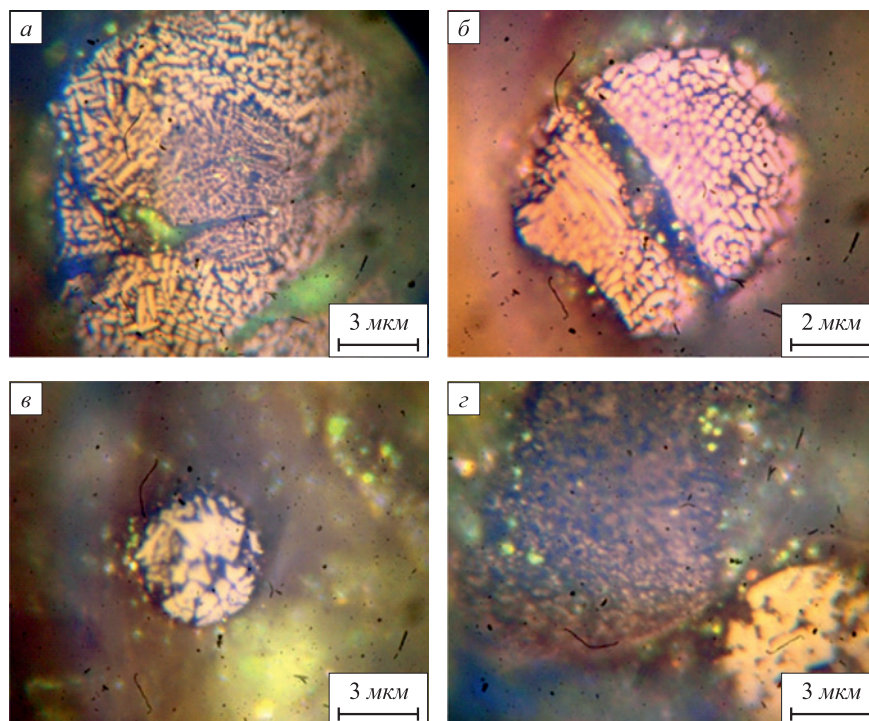


Рис. 4. Фотографии различных участков (*a – г*) пробы ПК52 (зола от сжигания угля) в иммерсии (гематит – белый, магнетит – светло-серый, вюстит – светло-серый, стекло – черное, силикаты – серые точки)

Fig. 4. The pictures of different sections (*a – г*) of PK52 sample (ash from coal firing) in immersion (hematite – white, magnetite – light-grey, wustite – light-grey, glass – black, silicates – gray spots)

(рис. 4, *a*); вюстит в стеклянном сферолите (рис. 4, *б*); сферолит, состоящий из вюstitа, магнетита и стекла (рис. 4, *в*); два слипшихся сферолита, маленький со-

стоит из массивно-скелетного магнетита с тонкими включениями гематита, крупный в основном состоит из силикатного стекла с мелкими зародышевыми

кристаллами магнетита и силикатов (рис. 4, *з*). Таким образом, представленная структура пробы ПК52 свидетельствует о том, что железосодержащие вещества (магнетит, вюстит, гематит) находятся внутри стеклянных сферолитов, что снижает эффективность их извлечения магнитным способом и обуславливает необходимость предварительного измельчения отходов с целью разрушения сферолитов.

Отходы углеобогащения представлены полуокатанными обломками углистых алевролитов, углистых аргиллитов, сферосидеритов и углистых частиц в сростании с породами, в обломках наблюдаются включения пирита и марказита (рис. 5).

Углистый аргиллит, углистые частицы в отраженном свете имеют желтовато-светло-серый цвет, в некоторых частицах углистого аргиллита наблюдаются микровключения растительного детрита, кутикулы семян и частицы листьев (рис. 5, *а*). Угловатый обломок углистого аргиллита, нерудные включения представлены зернами кварца и аргиллитовыми сферолитами (рис. 5, *б*). В целом отходы углеобогащения представлены полуокатанными обломками углистых алевролитов и аргиллитов, сферосидеритов и углистых частиц в сростании с породами и включениями пирита и марказита. Очевидно, что для извлечения железа из отходов углеобогащения необходимо, прежде всего, разрушить сростки железосодержащих фаз (сидерит, пирит, марказит) с углистыми частицами, а также перевести железо из немагнитного или слабомагнитного состояния в сильномагнитное. Этого можно достигнуть при применении магнетизирующего обжига отходов углеобогащения в слабоокислительной или нейтральной среде, в процессе которого произойдет термическое разложение сидерита с образованием вюstitа и углекислого газа и последующее окисление вюstitа до магнетита. Углерод отходов обеспечит процесс обжига собственным теплом, а в условиях недостатка кислорода пирит окислится до магнетита. Продукты магнетизирующего обжига, обогащенные магнетитом, являются сырьем для последующего магнитного обогащения сухим или мокрым способом.

**Выводы.** Отходы, накопленные в шламонакопителе «ЕВРАЗ ЗСМК», несмотря на различное происхождение и состав (отходы от обогащения и сжигания углей, шламы газоочисток доменного и конвертерных цехов) представляют интерес с точки зрения извлечения железа. В результате комплекса проведенных физико-химических и минералогических исследований выявлены существенные различия в свойствах и формах нахождения железа в различных видах отходов шламонакопителя «ЕВРАЗ ЗСМК». Шламы представлены, главным образом, железосодержащими фазами, включая сильномагнитные (магнетит, металлическое железо) и слабомагнитные (гематит, вюстит, тонкодисперсный трехвалентный оксид железа), что обуславливает целесообразность их магнитного обогащения. Главной

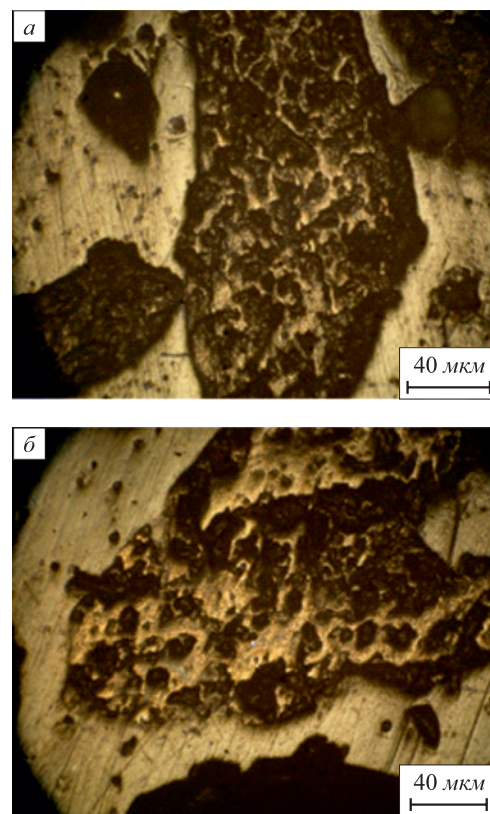


Рис. 5. Фотография различных участков (*а, б*) пробы ПК34 (отходы углеобогащения) (углистые частицы – черные, сидерит, пирит, марказит – светло-серые)

Fig. 5. The pictures of different sections (*a, b*) of PK34 sample (waste coal) (coaly particles – black ones, siderite, pyrite, marcasite – light-grey ones)

железосодержащей фазой в золе от сжигания угля является магнетит, однако он находится внутри стеклянных (силикатных) сферолитов, что снижает эффективность его извлечения магнитным способом и обуславливает необходимость предварительного измельчения отходов с целью разрушения сферолитов. В отходах углеобогащения железо содержится преимущественно в составе сидерита, а также пирита и марказита, которые находятся в сростании с углистыми частицами. Для извлечения железа целесообразно использовать магнитную сепарацию с предварительным восстановительным обжигом, приводящим к выгоранию углистых частиц, разрушению сростков, разложению карбонатов и сульфидов железа с образованием магнетита.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
2. Макаров А.Б. Техногенные месторождения минерального сырья // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 8. С. 76 – 80.
3. Коняев В.П., Крючкова Л.А., Туманова Е.С. Техногенное минеральное сырье России и направление его использования. Инф. сб. – М., 1994. Вып. 1. С. 42, 43.

4. Усанова Т.В., Рихванов Л.П. К проблеме техногенных месторождений Сибири. – В кн.: Материалы региональной конференции геологов Сибири, Дальнего Востока и северо-востока России. Т. 2. – Томск: изд. Томского политехн. ун-та, 2000. С. 61 – 63.
5. Антоненко Л.К., Зотеев В.Г. Проблемы переработки и захоронения отходов горно-металлургического производства // Горный журнал. 1999. № 2. С. 70 – 72.
6. Волюнкина Е.П. Исследование закономерностей формирования техногенного месторождения на территории шламонакопителя ОАО «ЗСМК» // Вестник РАЕН. 2006. Т. 6. № 3. С. 86 – 93.
7. Волюнкина Е.П., Зоря В.Н. Исследование способов обогащения отходов шламонакопителя ОАО «Западно-Сибирский ме-

- таллургический комбинат» // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 4. С. 60 – 64.
8. Menil F. Systematic trends of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond  $T-X$  ( $-Fe$ ) (where  $X$  is O or F and  $T$  element with a formal positive charge) // J. Phys. and Chem. Solids. 1985. Vol. 46. № 7. P. 763 – 789.
  9. Мухтар А.А., Бентурганов Н.С., Коровушкин В.В., Вернер И.А. Исследование продуктов обжига бурожелезняковых концентратов методами ЯГРС и термомагнитного анализа // Обогащение руд. 2011. № 3. С. 28 – 30.

Поступила 3 февраля 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 5, pp. 359–366.

## THE RESEARCH OF THE MINERAL COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF IRON-CONTAINING COMPONENTS OF TECHNOGENIC WASTE OF THE METALLURGICAL COMPLEX

**Zorya V.N.**<sup>1,2</sup>, *Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.), Executive Director*

**Korovushkin V.V.**<sup>3</sup>, *Dr. of geological-mineralogical Sci., Leading expert of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”, Professor*

**Permyakov A.A.**<sup>2</sup>, *Cand. of geological-mineralogical Sci., Professor-consultant of the Laboratory of ecology and complex usage of mineral wastes*

**Volynkina E.P.**<sup>2</sup>, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Thermal power and Ecology”*

(ekaterina.volynkina@gmail.com)

<sup>1</sup> LLC «TekhResurs» (13-261, Ordzhonikidze str., Novokuznetsk, Kemerovo region, 654000, Russia)

<sup>2</sup> Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

<sup>3</sup> National University of Science and Technology «MISIS» (4, Leningradskii ave., Moscow, 119049, Russia)

**Abstract.** The accumulated wastes in the dumps and sludge collector of metallurgical enterprises, including the preparation of raw materials (mining, agglomeration, al.), metallurgical and related industries can be used as raw materials in various industries, and, above all, in the steel industry. The reduction tendency of iron ore storage makes the processing of industrial waste particularly urgent for production of man-made iron ore. In the sludge collector of the West Siberian Steel Plant (OJSC “EVRAS ZSMK”) for more than 50 years waste from different industries have been stored: coal washing rock, ash from burning coal of power plants, sludge of gas cleaning systems of metallurgical units. In connection with the termination of operation of the sludge collector the development of technology for the processing of the accumulated technological waste is the urgent task. In order to assess the prospects of producing of iron concentrates from the main types of waste placed in the sludge collectors, a complex study of the mineral composition and crystal structure of iron-bearing minerals has been carried out using Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, as well as chemical analysis and optical microscopy. It has been revealed that significant differences in the location of iron in the waste from various origins lead to the specifics of their elaboration technologies.

**Keywords:** metallurgical complex, technogenic waste, minerals, structure, iron.

## REFERENCES

1. Yusfin Yu.S., Leont'ev L.I., Chernousov P.I. *Promyshlennost' i okruzhayushchaya sreda* [Industry and environment]. Moscow: IKT «Akademkniga», 2002. 469 p. (In Russ.).
2. Makarov A.B. Technogenic mineral raw material deposit. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. 2000, Vol. 6, no. 8, pp. 76–80. (In Russ.).
3. Konyaev V.P., Kryuchkova L.A., Tumanova E.S. *Tekhnogennoe mineral'noe syr'e Rossii i napravlenie ego ispol'zovaniya. Inf. Sb.* [Technogenic mineral raw material of Russia and the tendency of its usage. Inf. collection]. Moscow, 1994. Issue 1, pp. 42–43. (In Russ.).
4. Usmanova T.V., Rikhvanov L.P. On the issue of technogenic deposits of Siberia. In: *Materialy regional'noi konferentsii geologov Sibiri, Dal'nego Vostoka i severo-vostoka Rossii. Vol. 2* [Proceedings of the regional conference of geologists of Siberia, Far East and north-east of Russia. Vol. 2]. Tomsk: izd. Tomskogo politekhn. un-ta, 2000, pp. 61–63. (In Russ.).
5. Antonenko L.K., Zoteev V.G. Problems of processing and waste disposal of mining and smelting industry. *Gornyi zhurnal*. 1999, no. 2, pp. 70–72. (In Russ.).
6. Volynkina E.P. Research of formation regularities of technogenic deposit on the territory of the sludge collector of JSC «ZSMK». *Vestnik Rossiiskoi Akademii Estestvennykh Nauk*. 2006, Vol. 6, no. 3, pp. 86–93. (In Russ.).
7. Volynkina E.P., Zorya V.N. Research of the ways of waste enrichment of sludge collector of JSC «West Siberian metallurgical plant». *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 4, pp. 60–64. (In Russ.).
8. Menil F. Systematic trends of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond  $T-X$  ( $-Fe$ ) (where  $X$  is O or F and  $T$  element with a formal positive charge). *J. Phys. and Chem. Solids*. 1985, Vol. 46, no. 7, pp. 763–789.
9. Mukhtar A.A., Benturaganov N.S., Korovushkin V.V., Verner I.A. Research of calcined products of brown clay iron concentrators by the methods of nuclear gamma resonance of thermomagnetic analysis. *Obogashchenie rud*. 2011, no. 3, pp. 28–30. (In Russ.).

DOI: 10.15825/0368-0797-2015-5-359-366

Received February 3, 2015