

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

## MATHEMATICAL MODELING OF CONDITIONS FOR IRON EXTRACTION FROM ASH AND SLAG WASTE OF HEAT POWER PLANTS

**A. Troeglazova  
N. Vihareva**

*Summary.* The possibility of extracting iron ions from the ash and slag waste of thermal power plants obtained by burning brown coal is estimated. The method of probabilistic-determined multi-factorial design of the experiment was used to study the effect of the concentration of sulfuric acid, the duration of the leaching process, the proportion of ash and slag waste in the mixture (T + F), the concentration of sodium chloride and its fraction in the mixture. The significance of the influence of all these factors, except for the fraction of sodium chloride in the mixture, on the degree of analyte extraction from ash and slag waste of thermal power plants into the solution was established. The degree of analyte recovery under established optimal conditions was 92%.

*Keywords:* ash and slag waste from thermal power plants, extraction, iron, multi-factorial design of the experiment, Protodyakonov equation, sample preparation.

**Троеглазова Анна Владимировна**

*PhD, доцент, Сибирский государственный  
университет геосистем и технологий (Новосибирск)  
troeglasovaa@mail.ru*

**Вихарева Надежда Анатольевна**

*К.т.н., доцент, Сибирский государственный  
университет геосистем и технологий (Новосибирск)  
milana-maria@mail.ru*

*Аннотация.* Оценена возможность извлечения ионов железа из золошлаковых отходов тепловых электростанций, полученных при сжигании бурых углей. Методом вероятностно-детерминированного многофакторного планирования эксперимента изучено влияние концентрации серной кислоты, продолжительности процесса выщелачивания, доли золошлаковых отходов в смеси (Т+Ж), концентрации хлорида натрия и его доли в смеси. Установлена значимость влияния всех перечисленных факторов, кроме доли хлорида натрия в смеси, на степень извлечения аналита из золошлаковых отходов тепловых электростанций в раствор. Степень извлечения аналита при установленных оптимальных условиях составила 92%.

*Ключевые слова:* золошлаковые отходы тепловых электростанций, извлечение, железо, многофакторное планирование эксперимента, уравнение Протодьяконова, пробоподготовка.

**Е**жегодное количество образуемых отходов в развитых странах составляет до 15 тонн на человека в год, в странах с сырьевой экономикой до 50–100 тонн. Основная доля отходов приходится на промышленные области и представлена вскрышными породами горнодобывающей отрасли, хвостами обогащения, золошлаковыми отходами (ЗШО) теплоэлектростанций (ТЭЦ) [1–5]. Основными техногенными отходами ТЭЦ являются золошлаки и дымовые газы. Выход ЗШО зависит от вида топлива и составляет для бурых углей 10–15%, каменных — 30–40%. Ежегодный выход золы и золошлаковых смесей при сжигании углей составляет около 19 млн. т, а в золоотвалах к настоящему времени накоплено более 300 млн.т отходов [6].

В выбросах ТЭЦ содержится значительное количество металлов и их соединений. При пересчете на смертельные дозы в годовых выбросах ТЭЦ мощностью 1 млн. кВт содержится алюминия и его соединений свыше 100 млн. доз, железа–400 млн. доз, магния –1,5 млн. доз. Летальный эффект этих загрязнителей не проявляется

только потому, что они попадают в организмы в незначительных количествах. Однако этот факт не исключает их отрицательного влияния через воду, почвы и другие звенья экосистем [3].

Золы на 96–98% состоят из оксидов: оксид кремния — 45–60%; оксид кальция — 2,5–9,6%; оксид магния — 0,5–4,8%; оксид железа — 4,1–10,6%; оксид алюминия — 10,1–21,8% итриоксид серы — 0,03–2,7% [2, 5, 7]. Кроме приведенных макроэлементов, составляющих основную массу отходов, ЗШО содержат микропримеси таких элементов, цинк, свинец, барий, кобальт, ванадий, никель, ртуть, мышьяк, сурьма, стронций, таллий, германий, бор, бериллий, фтор и др. [6]. При сгорании угля часть микроэлементов (Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr и др.) концентрируется в шлаке. Другие элементы (Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb и др.) при температурах выше 1000 °С выносятся из зоны высоких температур и конденсируются в электрофильтрах (при 110–120 °С), поэтому можно ожидать обогащения летучей золы именно этими металлами [7].

Таблица 1. Элементный состав образца золошлаковых отходов ТЭЦ

| Содержание аналитов, г/т |       |      |      |       |       |      |       |        |       |      |       |       |
|--------------------------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|--------|-------|------|-------|-------|
| Li                       | Na    | Mg   | Al   | K     | Ca    | Sc   | Ti    | V      | Cr    | Mn   | Fe    | Co    |
| 8,45                     | 8870  | 1310 | 2819 | 4280  | 3092  | 6,69 | 355,5 | 134,30 | 39,42 | 1245 | 30310 | 29,47 |
| Ni                       | Cu    | Zn   | Ga   | As    | Rb    | Sr   | Y     | Zr     | Nb    | Mo   | Cd    | In    |
| 50,03                    | 86,32 | 76,4 | 7,59 | 9,97  | 14,83 | 2515 | 37,12 | 56,15  | 0,18  | 4,03 | 0,52  | 0,06  |
| Sn                       | Sb    | Cs   | Ba   | La    | Ce    | Pr   | Nd    | Sm     | Eu    | Gd   | Tb    | Dy    |
| 1,83                     | 0,57  | 0,72 | 1788 | 17,87 | 38,36 | 4,71 | 17,97 | 4,40   | 1,65  | 5,39 | 0,66  | 3,52  |

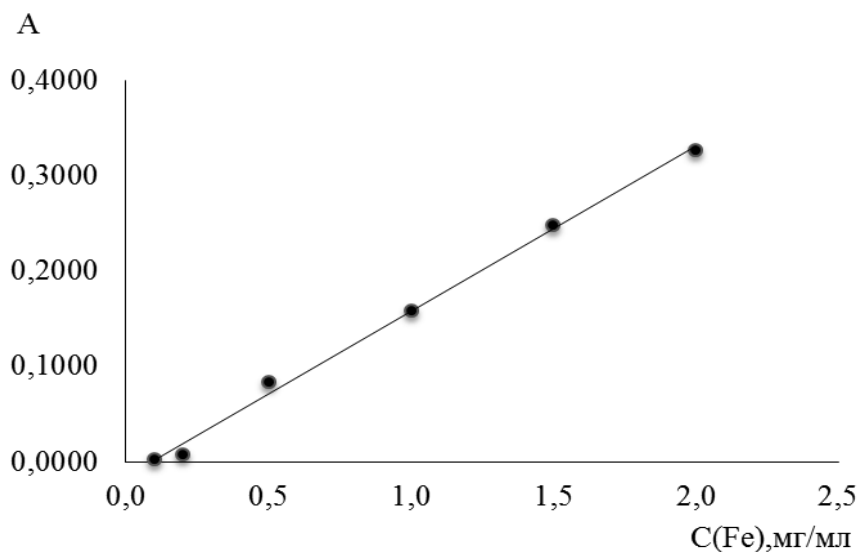


Рис. 1. Градуировочная характеристика фотометрического определения содержания железа

Зола ТЭС при правильном и эффективном использовании представляет собой богатый сырьевой ресурс для многих отраслей промышленности. Использование золы непосредственно, или в результате дополнительной переработки является наиболее рациональным и эффективным направлением в предотвращении загрязнения окружающей среды отходами ТЭЦ [1]. Зола и шлаки, представляющие собой минеральную несгорающую часть угля, содержат значительное количество химических элементов и их соединений — оксид кремния, алюминия, железа, редкоземельные металлы и другие. Поэтому золошлаковые отходы можно рассматривать в качестве перспективного сырья для извлечения ценных компонентов [2].

Цель настоящей работы заключается в установлении оптимальных параметров извлечения соединений железа из золошлаковых отходов тепловых электростанций.

#### Методика исследования

В качестве сырья для выщелачивания ионов железа применяли образцы золошлаковых отходов (ЗШО)

тепловых электростанций, полученные при сжигании угля в пылевидном состоянии и направляемые методом гидроудаления на золоотвал. Пробу гидропульпы отфильтровывали через фильтр «синяя лента», отфильтрованную золу высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу SNOL 67/350 (АО «Утеносэлектротехника», Литва) при температуре  $(105 \pm 5)$  °С. Затем образец ЗШО в воздушно-сухом состоянии измельчали на шаровой мельнице марки PULVERISETTE6 (Германия) до частиц размером 0,1 мм.

Для приготовления стандартных растворов ионов железа применяли железоаммонийные квасцы (ТУ 6–09–5359) с квалификацией не ниже «хч». Растворы с меньшими концентрациями готовили путем последовательного разбавления стандартных растворов.

Содержание железа в образце золошлакового отхода определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7500 (Agilent, США) после кислотного растворения образца. Остаточное содержание железа в растворах, полученных после выщелачивания, определили фотометрическим

Таблица 2. Результаты статистической обработки градуировочной характеристики по определению содержания железа

| Аналит | $\bar{\gamma}_n$ | A    | S <sub>a</sub>        | b      | S <sub>b</sub>        | V <sub>y</sub> | F(V <sub>1</sub> ; V <sub>2</sub> ) | r      |
|--------|------------------|------|-----------------------|--------|-----------------------|----------------|-------------------------------------|--------|
| Fe     | 0,0137           | 0,18 | 2,82·10 <sup>-4</sup> | 0,0189 | 3,50·10 <sup>-4</sup> | 2,91           | 3,26                                | 0,9963 |

Примечания:

$\bar{\gamma}_n$  — среднеарифметическое значение относительных стандартных отклонений;

a и b — коэффициенты в уравнении  $y = a + bx$ ;

S<sub>a</sub> и S<sub>b</sub> — стандартные отклонения коэффициентов a и b;

V<sub>y</sub> — отношение средних квадратов отклонений;

F(V<sub>1</sub>; V<sub>2</sub>) — квантиль распределения.

r — коэффициент корреляции

Таблица 3. План-матрица пятифакторного планирования эксперимента по растворению образца золошлаковых отходов (%)

| №  | R(Fe) | Уп (Fe) | №  | R(Fe) | Уп (Fe) | №  | R(Fe) | Уп (Fe) |
|----|-------|---------|----|-------|---------|----|-------|---------|
| 1  | 0,00  | 2,92    | 13 | 0,00  | 6,30    | 25 | 0,00  | 26,33   |
| 2  | 0,00  | 8,09    | 14 | 16,67 | 25,84   | 26 | 37,93 | 29,98   |
| 3  | 0,0   | 10,2    | 15 | 42,33 | 49,43   | 27 | 0,00  | 2,37    |
| 4  | 25,80 | 15,82   | 16 | 39,66 | 50,81   | 28 | 38,34 | 8,23    |
| 5  | 17,54 | 34,54   | 17 | 0,00  | 3,77    | 29 | 34,03 | 24,78   |
| 6  | 48,84 | 12,69   | 18 | 30,62 | 10,38   | 30 | 15,86 | 41,99   |
| 7  | 0,00  | 3,83    | 19 | 0,00  | 19,26   | 31 | 39,86 | 15,26   |
| 8  | 0,00  | 8,45    | 20 | 35,36 | 39,39   | 32 | 0,00  | 1,53    |
| 9  | 31,34 | 32,42   | 21 | 36,71 | 42,24   | 33 | 41,53 | 7,54    |
| 10 | 48,90 | 59,46   | 22 | 0,00  | 3,23    | 34 | 39,35 | 29,66   |
| 11 | 58,80 | 59,39   | 23 | 34,13 | 9,07    | 35 | 20,65 | 55,20   |
| 12 | 0,00  | 4,31    | 24 | 31,65 | 17,06   | 36 | 16,23 | 55,64   |

методом. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-2000 (Спектр, Россия).

Для установления оптимальных условий выщелачивания проводили серию экспериментов в условиях многофакторного планирования эксперимента [8]. В качестве реагента для выщелачивания использовали раствор азотной кислоты и раствор серной кислоты. В химический стакан вместимостью 250 мл помещали 5,00 г подготовленного образца ЗШО, затем приливали 100 мл кислоты. По истечении указанного времени отбирали аликвоты по 2 мл и помещали в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Объем раствора доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали и фотометрировали.

### Результаты и их обсуждение

Испытуемый образец золошлаковых отходов характеризуется сложным качественным и количественным составом, результаты элементного анализа, определенного методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой, представлены в таблице 1.

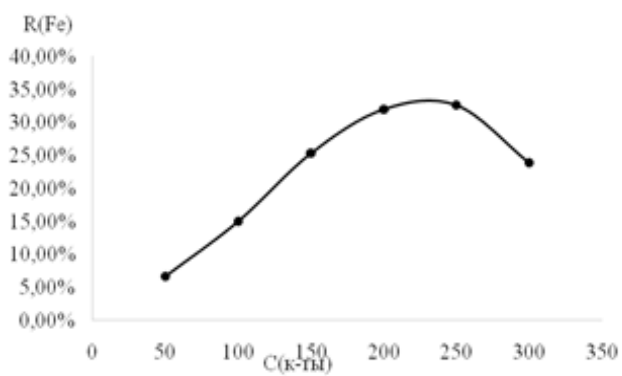
Измерение интенсивности аналитического сигнала (оптическую плотность) проводили 3 раза для каждого градуировочного раствора. Используя полученные значения, построили градуировочную характеристику, отражающую зависимость оптической плотности от содержания аналитов в градуировочных растворах (мг/см<sup>3</sup>), представленную на рисунке 1.

Значение коэффициента корреляции близко к единице, что свидетельствует о линейной зависимости между значениями концентраций аналита (мг/см<sup>3</sup>) и оптическими плотностями A. В соответствии с требованиями РМГ 54–2002 [9] проведена статистическая обработка построенных градуировочных характеристик. Полученные результаты представлены в таблице 2. Поскольку среднеарифметическое значение относительных стандартных отклонений  $\gamma \leq 0,4$ , то статистическую обработку градуировочных характеристик проводили с применением метода наименьших квадратов как указано в таблице 2.

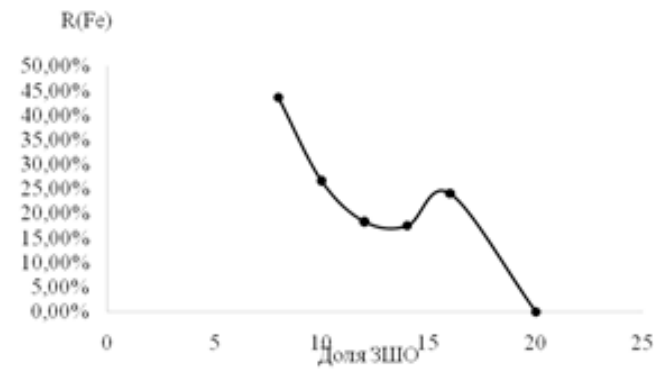
Полученное значение V<sub>y</sub> (таблица 2) сравнивали с табличным значением квантиля F-распределения со сте-

Таблица 4. Экспериментальные значения частных функций определения железа

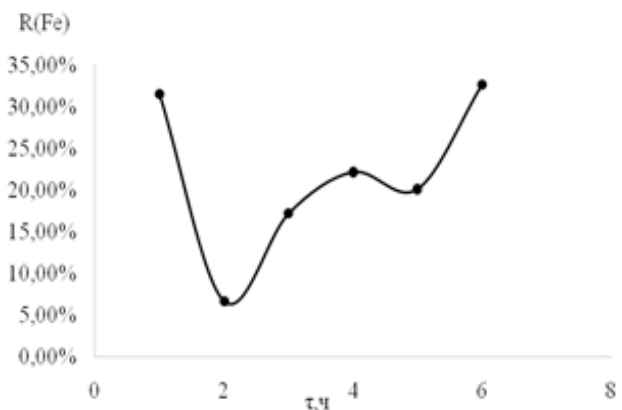
| № | Фактор                    | Уровень |        |        |        |        |        |        |
|---|---------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|   |                           | 1       | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
| 1 | С к-ты, г/л               | 6,64%   | 14,99% | 25,32% | 32,01% | 32,63% | 23,87% | 21,78% |
| 2 | Доля ЗШО в смеси (Т: Ж),% | 0,00%   | 24,10% | 17,50% | 18,39% | 26,73% | 43,63% | 21,73% |
| 3 | τ(выщел), час             | 31,56%  | 6,64%  | 17,18% | 22,17% | 20,13% | 32,68% | 21,73% |
| 4 | С NaCl, г/л               | 23,74%  | 25,23% | 12,97% | 15,09% | 21,51% | 28,37% | 21,75% |
| 5 | V NaCl,%                  | 25,51%  | 21,29% | 25,01% | 23,39% | 8,03%  | 27,14% | 21,73% |



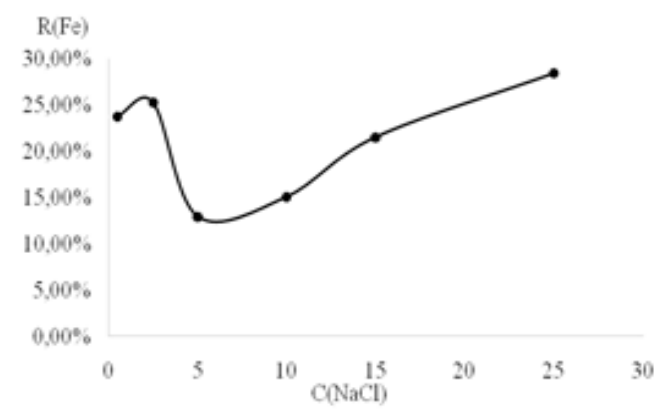
Зависимость степени извлечения железа от концентрации кислоты



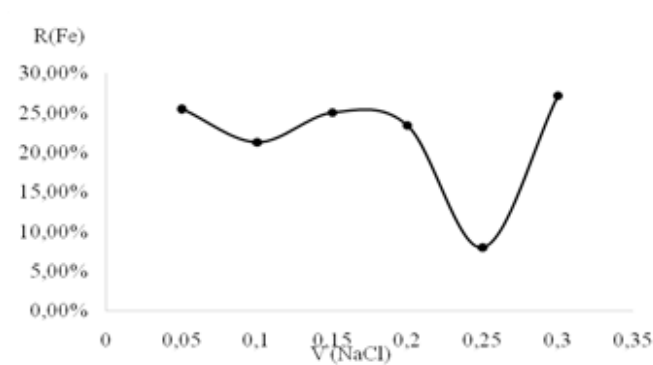
Зависимость степени извлечения железа от доли ЗШО в смеси (Т: Ж)%



Зависимость степени извлечения железа от времени



Зависимость степени извлечения железа от концентрации добавки NaCl



Зависимость степени извлечения железа от объема добавки NaCl

Рис. 2. Частные зависимости степени извлечения железа от условий проведенного процесса.

Таблица 5. Расчетные значения частных функций для определения железа

| № | Функция                       | Уровень |        |        |        |        |        |        |
|---|-------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|   |                               | 1       | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
| 1 | $Y=0,08-0,000831x$            | 12,16%  | 16,31% | 20,47% | 24,62% | 28,78% | 32,93% | 21,74% |
| 2 | $Y=0,7138-0,046x+0,000616x^2$ | 4,02%   | 13,55% | 19,05% | 25,05% | 31,54% | 38,52% | 21,74% |
| 3 | $Y=0,3946-0,1567x+0,0245x^2$  | 26,24%  | 17,92% | 14,50% | 15,98% | 22,36% | 33,64% | 21,74% |
| 4 | $Y=0,2413-0,014x+0,00064x^2$  | 23,45%  | 21,03% | 18,73% | 16,53% | 17,53% | 29,13% | 21,75% |
| 5 | $Y=0,3177-1,19x+2,88x^2$      | 26,54%  | 22,75% | 20,40% | 19,49% | 20,02% | 21,99% | 21,74% |

Таблица 6. Коэффициент корреляции  $R$  и его значимость  $t_R$  для частных функций железа

| Аналит | обозначения | С к-ты, г/л | Доля ЗШО в смеси (Т: Ж),% | Т (выщел), час | С NaCl, г/л | V NaCl, % |
|--------|-------------|-------------|---------------------------|----------------|-------------|-----------|
| Fe     | R           | 0,702       | 0,851                     | 0,660          | 0,718       | ≈0        |
|        | $t_R$       | 2,76        | 6,157                     | 2,418          | 2,968       | ≈0        |
|        | значимость  | +           | +                         | +              | +           | -         |

пенями свободы  $V_1 = N - 2$  и  $V_2 = N(J - 1)$ . Т.к.  $V_y \leq F(V_1, V_2)$ , то с доверительной вероятностью 0,95 можно считать градуировочная характеристика линейна для фотометрического определения содержания железа в концентрационном диапазоне 0,1–2,0 мг/см<sup>3</sup>.

Для определения оптимальных условий кислотного выщелачивания золошлаковых отходов составлен план пятифакторного эксперимента на шести уровнях. За независимые факторы принимали концентрация серной кислоты, доля ЗШО в смеси, продолжительность выщелачивания, концентрация хлорида натрия, объём хлорида натрия в смеси. Результаты анализа растворов, полученных после сернокислотного выщелачивания, из твердой фазы золошлаковых отходов представленные в виде степеней извлечения аналитов из твердой фазы в раствор, представлены в таблице 3.

Полученные результаты степеней извлечения аналита распределены по пяти изучаемым факторам (таблица 4).

Близость друг к другу средних арифметических значений степеней извлечения в рамках отдельных факторов (таблица 4) свидетельствует о корректности проведенных расчетов.

После выборки экспериментального массива по факторам были построены точечные графики частных зависимостей степеней извлечения аналитов от условий проведенного процесса по данным таблицы 4, представлены на рисунках 2.

Частные зависимости степени извлечения железа от концентрации кислоты рассчитывали используя метод наименьших квадратов. Долю ЗШО в смеси Т: Ж, вре-

мя выщелачивания, концентрация добавки NaCl, объём добавки NaCl рассчитывали по методу Крамера. Результаты представлены в таблице 5.

На основании результатов эксперимента после усреднения действия всех факторов строят точечные графики зависимости степеней извлечения аналитов от уровней варьируемых факторов. Полученные зависимости описываются уравнением (1).

$$y = a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (1)$$

где  $y$  — числовое значение параметра отклика сигнала, %;

$n$  — число уровней варьируемых факторов;

$x$  — значения выбранных факторов заданного уровня;

$a_i$  — численные коэффициенты.

Выведенные регрессионные уравнения для каждого аналита и каждого изучаемого фактора представлены в таблице 5.

Близость (отличие 0,01–0,03%) значений общего среднего, рассчитанного на основании теоретических значений степеней извлечения, к экспериментально полученным средним арифметическим значениям степеней извлечения свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей в полученных результатах.

Оценку значимости влияния изученных факторов на степень извлечения аналитов из твердой фазы в раствор проводили по критерию Стьюдента путем сопоставления значимости коэффициента нелинейной множественной корреляции  $t_R$  с его критическим значением при доверительной вероятности 0,95 и числе степеней свобо-

$$Y_n(Fe) = \frac{[0,08 - 0,000831x] \cdot [0,7138 - 0,046x + 0,000616x^2]}{21,74^3 \cdot [0,3946 - 0,1567x + 0,0245x^2]^{-1} \cdot [0,2413 - 0,014x + 0,00064x^2]^{-1}} \quad (2)$$

ды  $f = N(m - 1)$  (где  $N$  — необходимое количество экспериментов;  $m$  — число параллельных опытов в каждом эксперименте). Результаты матричной проверки значимости влияния шести исследуемых факторов на степень извлечения аналитов представлены в таблице 6.

На основании полученных данных таблицы 6 можно сделать вывод, что на степень извлечения железа значимое влияние оказывает концентрация кислоты, доля ЗШО в смеси Т: Ж (%), время выщелачивания (ч), концентрация добавки NaCl. С целью оптимизации условий сернокислотного выщелачивания золошлаковых образцов на основании уравнения Протодьяконова были выведены обобщенные функции, включающие математические модели каждого фактора, оказывающего влияние на извлечение аналита. На основании обобщенной функций рассчитаны коэффициент корреляции и его значимость, которые составили 0,6413 и 6,16 соответственно. Превышение  $t_R$  критического значения коэффициента Стьюдента (2,02) свидетельствует об адекватности выведенного обобщенного уравнения.

С целью оптимизации условий кислотного выщелачивания золошлаковых отходов выведены обобщенные функции на основании уравнения Протодьяконова, включающие математические модели каждого фактора, влияющего на извлечение аналита (2).

Таким образом, для извлечения ионов железа (степень извлечения 92%) установлены следующие оптимальные условия: концентрация серной кислоты 250г/л, доля ЗШО в смеси 8%, продолжительность выщелачивания 1 час, концентрация хлорида натрия 2,5г/л, объем хлорида натрия 0,25%;

## Заключение

На основании проведенных исследований сделаны следующие заключения:

1. установлен фазовый и элементный состав золошлаковых отходов тепловых электростанций. Относительно высокие содержания соединений кремния, железа, бария, алюминия, титана, ванадия обуславливают целесообразность их извлечения путем выщелачивания с последующим осаждением в виде малорастворимых соединений.
2. оценена применимость методик УФ-спектрофотометрического определения содержания ионов железа (диапазон 0,1–2,0 мг/см<sup>3</sup>) в сложных растворах, полученных после выщелачивания образцов золошлаковых отходов ТЭЦ. Все установленные градуировочные характеристики линейны в изученных концентрационных диапазонах аналитов.
3. изучено влияние природы минеральной кислоты на степень извлечения аналитов из твердой фазы в раствор. Установлена невозможность применения в качестве выщелачивающего реагента раствора азотной кислоты, приводящего к Методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента установлены оптимальные условия сернокислотного выщелачивания ионов  $Fe^{3+}$  из твердой фазы золошлаковых отходов: концентрация серной кислоты 250г/л, доля ЗШО в смеси 8%, продолжительность выщелачивания 1 час, концентрация хлорида натрия 2,5г/л, объем хлорида натрия 0,25%. Степень извлечения аналитов при этом составила 92%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмедьянов А.У., Киргизбаева К. Ж., Туреханова Г. И. Вторичная переработка отходов (золошлаков) промышленных предприятий // Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева — 2014.
2. Беляев Р.А., Еранская Т. Ю., Коновалов И. Н. Золошлаковые отходы: проблемы и пути их решения // Экология и промышленность России. — 1999. — № 6. — С. 34–38.
3. Абишева З. С. Кислотно-экстракционная технология извлечения ценных компонентов из золы-уноса от сжигания энергетических углей / З. С. Абишева, И. А. Блайда, Е. И. Пономарева // Цветные металлы. 1994. № 3. С. 36–38.
4. Гужелев Э. П. Рациональное применение золы ТЭЦ: Результаты научно-практических исследований / Э. П. Гужелев, Ю. Т. Усманский. Омск: Омский гос. ун-т, 1998. — 238 с.
5. Михайлов Ю. Л. Физико-химические исследования процессов выщелачивания компонентов золы от сжигания углей экибастузского бассейна: дис. ... канд. хим. наук / Ю. Л. Михайлов. Красноярск, 2001.
6. Berry E. E. Enhanced resource recovery by beneficiation and direct acid leaching of fly ash / E. E. Berry, R. T. Hemmings, D. M. Golden // Fly Ash and Coal Convers. by Prod.: Charact., Util. And Disposal: III Symp. Pittsburgh, 2002. P. 365–380.

7. Черепанов А.А., Кардаш В. Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ (результаты лабораторных и полупромышленных испытаний) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2009, № 2. — С. 98–115.
8. Малышев В. П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента / В. П. Малышев — Алма-Ата: «Наука», 1977. — с. 35.
9. РМГ 54–2002 Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов.

---

© Троеглазова Анна Владимировна ( troeglasovaa@mail.ru ), Вихарева Надежда Анатольевна ( milana-maria@mail.ru ).  
Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»



Г. Новосибирск