УДК: 669.046.464 + 669.3.054.82 + 669.017.3

А.А. Лыкасов, Г.М. Рысс, И.С. Бородин

Южно-Уральский государственный университет

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ШЛАКА СУЛЬФИДНОЙ ПЛАВКИ ПРОДУКТАМИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА

Аннотация. Приведены результаты исследования фазовых превращений в шлаке сульфидной медной плавки при его восстановлении продуктами газификации углеродистых восстановителей при температуре 1100 °С. Экспериментально установлено, что в колоколообразных устройствах при температуре 1100 °С основная масса железа отвального шлака сульфидной плавки медных концентратов может быть восстановлена до металла продуктами газификации углеродистых восстановителей, содержащих углеводороды. При косвенном восстановлении шлака при температуре выше температуры его плавления металлическое железо концентрируется, в основном, на внешней поверхности продукта восстановления, образуя крупные включения, которые легко извлекаются магнитной сепарацией. Наиболее целесообразно восстанавливать многослойную шихту из слоев шлака толщиной менее 5 мм и разделяющего их молотого угля.

Ключевые слова: шлак сульфидной медной плавки, фаялит, условия восстановления железа, фазовые превращения.

A.A. Lykasov, G.M. Ryss, I.S. Borodin

South Ural State University

IRON REDUCTION FROM SLAG OF SULPHURIC MELTING BY THE PRODUCTS OF CARBON GASIFICATION

Abstract. Results of the investigation of phase transformations in the slag of sulphuric cupreous melting during its reduction by the products of gasification of carbonic reducing agents at the temperature 1100 °C are being discussed. It is experimentally found, that in belllike equipment at the temperature 1100 °C the most part of iron from dump slag of sulphuric melting of the cupreous concentrates may be reduced to metallic state by the products of gasification of hydrocarbonaceous carbonic reducing agents. During the indirect reduction of the slag at the temperature above temperature of its melting, metallic iron concentrates mostly at the external surface of product of reduction, producing large inclusions, which may be easily extracted by magnetic separation. It's mostly rational to reduce multilayer blend, consisting from slag layers less than 5 mm thick and separating them layers of grinded coal.

Keywords: slag of sulphuric cupreous melting, fayalite, conditions of process of iron reduction, phase transformations.

E-MAIL: vml212@mail.ru

Повышение эффективности производства во многом зависит от использования вторичных ресурсов. В производстве меди такими ресурсами являются шлаки сульфидной плавки. На отвалах России их накоплено около 140 млн т. Ими заняты десятки тысяч гектаров земли, в том числе и плодородных. Складирование шлака приводит к потере ценных металлов, содержащихся в них, и вызывает серьезные экологические проблемы в окружающей среде. Разработка способов использования таких шлаков является весьма актуальной задачей [1].

Шлаки медных плавок содержат до 40 % (по массе) железа, поэтому большое внимание уделяется разработке способов извлечения этого элемента. В настоящей работе исследованы условия восстановления железа из шлака при температуре ниже температуры плавления железа, а также возможность выделения железа из продукта восстановления магнитной сепарацией. В опытах использовали шлак Карабашского медеплавильного завода после его флотационного обезмеживания. Химический состав шлака приведен в таблице.

Основными элементами шлака являются, % (по массе): железо (40,9), кремний (11,9) и кислород. Согласно результатам рентгенофазового анализа основная часть железа в шлаке связана с кремнеземом, образуя фаялит, но некоторая его часть присутствует в виде свободных оксидов, преимущественно магнетита. Микрорентгено-спектральный анализ показал, что кроме фаялита в шлаке присутствует еще силикатная фаза, содержащая оксиды щелочных металлов («щелочная»), обогащенная оксидом кальция и состоящая, в основном, из алюмосиликатов железа.

Насыпная масса используемого порошка шлака 2,15 г/см³, размер частиц менее 80 мкм, температура плавления 940 – 1040 °С [2]. Следовательно восстановление шлака при температуре выше 1000 °С должно протекать с участием жидкой фазы.

Восстановление шлака проводили по методу С.В. Дигонского [3] в колоколообразном устройстве, представлявшем собой перевернутый корундовый тигель, верхнюю часть которого заполняли порошком шлака, остальную – древесным углем. Для исключения

Химический состав шлака и продуктов восстановления

Элемент	Содержание, % (по массе)			
	исходный шлак	продукты восстановления при 1100 °С в течение 6 ч		
		массивный образец		многослойная шихта, магнитная фракция
		немагнитная фракция	магнитная фракция	
Fe	40,91	19,95	63,14	61,61
Ba	0,61	–	–	–
Cr	0,048	0,12	0,05	2,87
Al	1,76	3,99	1,524	1,57
Ca	2,88	5,15	2,56	2,93
Co	0,024	0,0018	0,033	0,021
Si	11,85	24,68	9,58	10,56
Mn	0,28	0,12	0,13	0,13
Mg	0,83	1,33	0,67	0,93
Ni	0,019	0,0015	0,057	0,13
K	0,35	0,59	0,21	0,32
Zn	3,1	0,61	0,56	2,05
Pb	0,45	0,039	0,1	0,12
Cu	0,52	0,13	0,53	0,66
P	0,025	0,026	0,016	0,018
V	0,006	0,024	0,023	0,357
Ti	0,11	0,17	0,072	0,083

контакта шлака с восстановителем и тиглем его защищали углеграфитовой тканью. Взаимодействие шлака с тканью при температуре опытов не наблюдалось. Шихту нагревали до нужной температуры в течение 2 ч, затем выдерживали при этой температуре от 2 до 6 ч. По окончании опыта устройство извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Затем образец распиливали, полировали и анализировали микрорентгеноспектральным методом.

Предварительными опытами [2, 4] установлено, что наиболее эффективно железо восстанавливается до металла при температуре выше температуры плавления шлака. В настоящей работе излагаются результаты опытов, проведенных при температуре 1100 °С. Выполнены две серии опытов с различной высотой слоя восстанавливаемого шлака. Результаты опытов также представлены в таблице. В первой серии восстанавливали ~0,6 г шлака при высоте слоя ~1 см с выдержкой при 1100 °С в течение 2, 3, 4 и 6 ч. Продукт восстановления представлял собой пористую спекшуюся массу с явными признаками плавления, покрытую металлическим железом. Часть расплава вытекла из зоны реакции. Она также содержала небольшое количество включений металлического железа.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что при восстановлении более четырех часов весь фаялит претерпевал превращение с образованием металлического железа, твердого раствора железа в кремнеземе и фазы, в которой часть железа в структуре фаялита замещена магнием и алюминием (эту фазу назвали «замещенный фаялит»). Элементный состав «щелочной» фазы при восстановлении практически не изменялся, за исключением существенного увеличения содержания железа от исходных ~1,6 до ~10 % (ат). Другие силикатные фазы и оксиды железа в восстановленных образцах не обнаружены. Наиболее существенные изменения происходили во внешних зонах образцов. Их поверхность покрылась слоем металлического железа, к которому примыкает зона восстановленного фаялита (рис. 1).

В восстановленной зоне внутри образцов железо не обнаружено, т. е. в процессе восстановления железо

Рис. 1. Поверхность образца шлака, восстановленного при температуре 1100 °С и времени выдержки 6 ч: светлая фаза – металлическое железо; серая фаза – восстановленный фаялит

доставлялось к поверхности, образуя на ней слой металла. В образцах с открытой внутренней полостью на ее поверхности, а также внутри образца, металлическое железо присутствовало в виде достаточно крупных включений (рис. 2).

Как было показано в работах [3, 5], с энергетической точки зрения при высоких температурах в процессах восстановления с участием углерода определяющую роль играет водород. Он является своего рода катализатором процесса, существенно повышая восстановительный потенциал системы. Например, уже при температуре 955 К, даже небольшое количество водорода способствует полному восстановлению оксидов железа в атмосфере водяного газа.

С этих позиций механизм восстановления шлака продуктами газификации угля должен включать следующие стадии:

Согласно этой схеме, восстановительный потенциал в шлаке создается водородом (углеводородами). Наиболее эффективно такой процесс реализуется в колоколообразных устройствах. В проточных системах концентрация водорода в зоне реакции гораздо ниже и процесс

восстановления продуктами газификации угля менее эффективен [3].

Формирование металлического железа на поверхности образца можно объяснить механизмом, предложенным в работе [6]. Согласно представлениям авторов этой работы, кластеры железа, образующиеся при восстановлении в оксидной матрице, переносятся на ее поверхность анионными вакансиями (явление академика А.А. Байкова). В условиях начала образования жидкой фазы формируется плотная и «однородная» масса оксидных фаз и вакансии становятся весьма подвижными. Диффундируя на периферию оксидной матрицы (место меньших концентраций вакансий), они «флотируют» железо, достраивая металлическую фазу, сформированную в начальной стадии восстановления.

Важно отметить, что этот процесс обеспечивает среда, которая образуется в результате восстановительного процесса, так как определяющую роль играют диффузионные явления, которые усложняются по мере изменения состояния и состава среды. Не исключено, что перенос железа к поверхности может осуществляться диффузией в жидкой фазе железокислородных кластеров, образующихся при диспропорционировании фаялита.

Продукты восстановления были измельчены до 80 мкм и подвергнуты сухой магнитной сепарации в поле 120 – 130 мТл. Выделенная магнитная фракция содержала ~60 % (по массе) металлического железа. Выход магнитной фракции возрастал по мере увеличения времени восстановления. При шестичасовой выдержке в восстановительных условиях из шлака в магнитную фракцию было извлечено ~80 % (по массе)

Рис. 2. Внутренняя часть образца шлака с открытой внутренней полостью, восстановленного при температуре 1100 °С и времени выдержки 6 ч: светлая фаза – металлическое железо; серая фаза – восстановленный фаялит. Цифрами указаны размеры включений железа

железа. Большая часть железа присутствовала в форме крупных включений размером более 80 мкм. В силикатной фазе (стекле) осталось 24 – 30 % (по массе) железа. Химический состав магнитной и немагнитной фракции приведен в таблице.

Эффективность процесса восстановления во многом зависит от толщины слоя восстанавливаемого шлака. Для иллюстрации этого положения провели серию опытов по восстановлению шлака из более тонкого слоя. В установку помещали навеску шлака массой 90 – 100 г, распределив ее пятью слоями с высотой каждого ~5 мм. Слои шлака разделяли слоями порошка угля толщиной ~2 мм. Шлак восстанавливали при 1100 °С в течение 6 ч. Продукт восстановления представлял собой «пластины» из металлического железа, смоченного стекловидной силикатной массой. Часть расплава (в основном силикатная составляющая) в ходе процесса вытекла из зоны реакции. По данным химического анализа продукт восстановления содержал ~60 % (по массе) железа, основная часть которого (55 – 58 % (по массе)) – металлическое железо. По предварительным оценкам степень извлечения железа в металлическую фазу составляет более 90 %.

Следует отметить, что при восстановлении смеси шлака и угля включения железа распределяются равномерно по всему объему продукта восстановления [2]. Значительная часть этих включений имеет размеры менее 20 мкм, что делает извлечение их магнитной сепарацией весьма затруднительным. В этом случае выделение железа после восстановления возможно расплавлением полученного продукта с разделением его на металл и шлак. Это показано в работе [7], посвященной исследованию процесса углетермического восстановления шлака сульфидной плавки.

Выводы. Экспериментально установлено, что в колоколообразных устройствах при температуре 1100 °С

основная масса железа отвального шлака сульфидной плавки медных концентратов может быть восстановлена до металла продуктами газификации углеродистых восстановителей, содержащих углеводороды.

При косвенном восстановлении шлака при температуре выше температуры его плавления металлическое железо концентрируется, в основном, на внешней поверхности продукта восстановления, образуя крупные включения, которые легко извлекаются магнитной сепарацией.

Наиболее целесообразно восстанавливать многослойную шихту из слоев шлака толщиной не более 5 мм и разделяющего их молотого угля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gorai B., Jana R.K., Premchand // Resources and Recycling. 2003. P. 299 – 313.
2. Лыкасов А.А., Рысс Г.М., Власова И.С. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». 2013. Т. 13. № 1. С. 24 – 28.
3. Дигонский С.В. Теоретические основы и технология восстановительной плавки металлов из неокискованного сырья. – СПб: Наука, 2007. – 322 с.
4. Лыкасов А.А., Рысс Г.М., Салапонов П.С., Бородин И.С. Современные проблемы электрометаллургии стали: Матер. XV Междунар. науч. конф. в 2 ч. / Под ред. В.Е. Рощина. – Челябинск: ЮУрГУ, 2013. Ч. 2. С. 221 – 226.
5. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». 2012. Вып. 18. № 15(274). С. 53 – 59.
6. Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство / Отв. ред. Л.И. Леонтьев. – М.: Наука, 2010. – 267 с.
7. Потапов К.О., Поволоцкий В.Д., Рошин В.Е. Современные проблемы электрометаллургии стали: Матер. XV Междунар. науч. конф. в 2 ч. / Под ред. В.Е. Рощина. – Челябинск: ЮУрГУ, 2013. Ч. 2. С. 226 – 230.

© 2014 г. А.А. Лыкасов, Г.М. Рысс, И.С. Бородин
Поступила 21 октября 2013 г.