

УДК 669.583.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЛАКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ АРМЕНИИ ПРИ ТОНКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

Мартirosян В.А., д.т.н., профессор (v.a.martirosyan@mail.ru)

Сасунцян М.Э., к.т.н., доцент (msasuntsyan@mail.ru)

Национальный политехнический университет Армении

(0009, Армения, Ереван, ул. Теряна, 105)

Аннотация. В связи с развитием в Армении производства меди и молибдена возникает необходимость создания технологий переработки ценных шлаков действующих металлургических заводов с извлечением из них ценных металлов. Это касается медных шлаков Алавердийского медеплавильного завода с содержанием $\text{FeO} \sim 50\%$ и молибденовых шлаков Ереванского завода «Чистое железо» с содержанием $\text{SiO}_2 \sim 80\%$. Эти шлаки получают при высоких температурах (с получением $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, Fe_3O_4) и, следовательно, они малоактивны для дальнейшего их использования. Между тем указанные шлаки богаты оксидами железа и кремния и могут служить дешевым сырьем для получения силицидов железа. Силициды железа могут использоваться в микро- и нанoeлектронике, а также в металлургии в качестве легирующей добавки в производстве сталей со специальными физико-химическими свойствами. Получение столь ценных силицидов из дешевого сырья актуально для Армении и имеет не только экономическое, но и экологическое значение. Для получения силицидов железа предлагается метод совместного алюминотермического восстановления предварительно механоактивированных медных и молибденовых шлаков. Предварительная механоактивация позволяет целенаправленно влиять на структуру реакционной смеси и параметры самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обеспечивая тем самым возможность регулирования структуры и фазового состава синтезируемых силицидов. В работе обсуждаются вопросы влияния превращения и фазообразования на морфологию шлаков медного и молибденового производств действующих металлургических заводов Армении при механохимической активации методом тонкого измельчения в вибромельнице. Показано, что при тонком измельчении (до ~ 10 мкм) шлаки, содержащие сложные малореакционноспособные соединения железа и кремния (фаялит, магнетит и кварцит), подвергаются глубоким химическим изменениям, превращаясь в аморфные оксиды. Полученные активированные оксиды могут служить сырьем для получения железо- и кремнийсодержащих сплавов – силицидов железа.

Ключевые слова: шлаки металлургических заводов, превращение, механохимическая активация, фазообразование, измельчение, железо, кремний, ферросилиций.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-1-8-14

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием в Армении черной и цветной металлургии возникает необходимость создания технологий переработки отходов и шлаков действующих металлургических заводов с извлечением из них ценных металлов. Это, в первую очередь, касается медных шлаков Алавердийского медеплавильного завода с содержанием $\text{FeO} \sim 50\%$ и молибденовых шлаков Ереванского завода «Чистое железо» с содержанием $\text{SiO}_2 \sim 80\%$. Указанные шлаки до сих пор не нашли применения из-за отсутствия технологии переработки. Между тем, они богаты оксидами железа и кремния и могут служить дешевым сырьем для получения силицидов железа [1, 2].

Железо с кремнием образуют ряд силицидов [3], которые отличаются высоким содержанием как железа ($\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$, $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Si}_3$), так и кремния (FeSi_2 , Fe_2Si_5).

* Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках Армяно-Белорусского совместного научного проекта № 13 РБ - 049. Экспериментальные данные получены в Белорусском государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии.

Силициды с высоким содержанием железа проявляют магнитные свойства (ферромагнетиты) [4, 5], а силициды с высоким содержанием кремния – полупроводники [6, 7]. Моносилицид железа ($\alpha\text{-FeSi}$) проявляет магнитно-оптические свойства [8, 9]. Все эти силициды могут использоваться в микро- и нанoeлектронике [10], а также в металлургии в качестве легирующей добавки в производстве сталей со специальными физико-химическими свойствами [11]. Исходя из вышеуказанного, организация энергосберегающей технологии получения столь ценных силицидов с утилизацией вторичных отходов является актуальной задачей. Вторичное использование шлаков имеет также важное значение с точки зрения экологии.

Медные и молибденовые шлаки получают при высоких температурах (с получением $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) [12] и, следовательно, они малоактивны для дальнейшего их использования.

Перспективным методом получения силицидов железа является механоактивируемый самораспространяющийся высокотемпературный синтез (МА СВС) [13 – 15]. Данный метод позволяет формировать уникальные материалы при значительном снижении

энергозатрат за счет использования экзотермического эффекта реакций и не требует сложного специального оборудования. Предварительная МА позволяет целенаправленно влиять на структуру реакционной смеси и параметры СВС, обеспечивая тем самым возможность регулирования структуры и фазового состава синтезируемых силицидов [16 – 27].

Целью работы является предварительное исследование минералогического, элементного, гранулометрического, морфологического превращений и фазообразования этих шлаков на примере шлаков Алавердийского медеплавильного завода и Ереванского завода «Чистое железо», а также определение роли и поведения основных компонентов (фаялита, магнетита и кварцита), входящих в состав этих шлаков, при механохимической активации для выяснения возможности увеличения их реакционной способности методом тонкого измельчения.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения параметров шлаков были использованы конвертерный (образец № 1) и отвальный (образец № 2) шлаки Алавердийского медеплавильного завода и молибденовый шлак Ереванского завода «Чистое железо» (образец № 3).

Исследование элементного состава образцов (в пересчете на оксиды) проводили на аттестованном рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы Oxford Instruments Analytical (Великобритания) [28].

Дисперсные параметры (размеры частиц и функции их распределения по размерам) изучали на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 с автоматическим модулем диспергирования и подачи образца в виде суспензий и эмульсий Hydro 2000S (Великобритания) [29]. Измерение проводили при постоянной циркуляции водной суспензии исследуемого порошка через измерительную ячейку. Усредненные результаты измерений представлены с помощью таблиц, а распределение частиц по размерам – в виде интегральных кривых (графиков) и дифференциальных гистограмм [30].

Морфологию поверхности покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MIRA фирмы Tescan (Чехия) с микрорентгено-спектральным анализатором INCA Energy 350 [28 – 30].

Опыты механохимической активации проводили методом тонкого измельчения концентрата в вибромельнице. Шлаки активировали в высокоэнергонапряженной вибромельнице типа М-30. Объем каждого барабана составлял 600 см³, количество оборотов – 1000 в мин, а системы из двух барабанов в противоположном направлении – 425 об/мин, фактор энергонапряженности – 50 г, мощность электродвигателя – 2,8 кВт. Активирование проводили в водной среде, измельчение – 15, 30, 45 и 60 мин. На рисунках приведены данные активирования 15 и 60 мин, когда особенно ярко фиксируется

изменение минералов. Масса диспергируемых продуктов 10 – 50 г. Для получения сравнительных данных диспергирование для всех шлаков проводили при одинаковых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование гранулометрического состава шлаков при механохимическом измельчении

Для гранулометрического исследования взяты конвертерные и отвальные шлаки с частицами размером 2 мм. После ситового анализа каждая фракция подвергалась элементному и рентгенофлуоресцентному анализам. При помощи ситового анализа были определены процентные содержания (по массе) фракций в указанных образцах (№ 1, 2 и 3), состоящих из частиц определенного размера. Анализ проводили просеиванием навески материала через набор сит, различающихся размером ячеек, и дальнейшим установлением элементного состава для каждого случая.

Результаты определения зернового состава изображены графически в виде кривой просеивания. На графиках по осям показано количество заполнителя в процентах, проходящего при просеивании сквозь сито, и размер отверстий контрольных сит в логарифмическом масштабе. Поскольку отношение между размерами отверстий двух соседних сит в стандартном наборе составляет 0,5, то в логарифмическом масштабе размеры этих отверстий расположены на равном расстоянии друг от друга.

Обсуждение результатов

Изучено поведение разных шлаков в вибромельнице в условиях водного режима в зависимости от степени дисперсности. Результаты исследования гранулометрического состава образцов № 1, 2 и 3 в водном растворе приведены на рис. 1 (*a* – кривые и *b* – диаграммы просеивания исходных образцов). Диаграмма выражает зависимость массы фракции от размера частиц (в мкм) и позволяет определить, какой процент шлака имеет определенный размер частиц.

По данным химического анализа, элементный состав (в пересчете на оксиды) образцов № 1 и 2, %: 63,7 Fe₂O₃; 27,5 SiO₂; 5,6 CuO; 1,2 Al₂O₃; 0,6 BaO; 0,6 ZnO; 0,3 PbO; 0,2 K₂O; остальное – примеси. Это соответствует 44,59 % Fe и 2,83 % Si в конвертерных шлаках и 47,95 % Fe и 24,61 % Si в отвальных шлаках. Элементный состав (в пересчете на оксиды) образца № 3, %: 68,8 Fe₂O₃; 12,5 SiO₂; 7,0 CaO; 5,8 Cr₂O₃; 4,5 Al₂O₃; 0,3 MoO₂; 0,3 K₂O; 0,2 TiO; 0,2 MnO; 0,1 CuO; остальное – примеси. Это соответствует 8,75 % Fe и 32,11 % Si в молибденовых шлаках. При этом содержание железа и кремния во всех фракциях при измельчении почти не меняется.

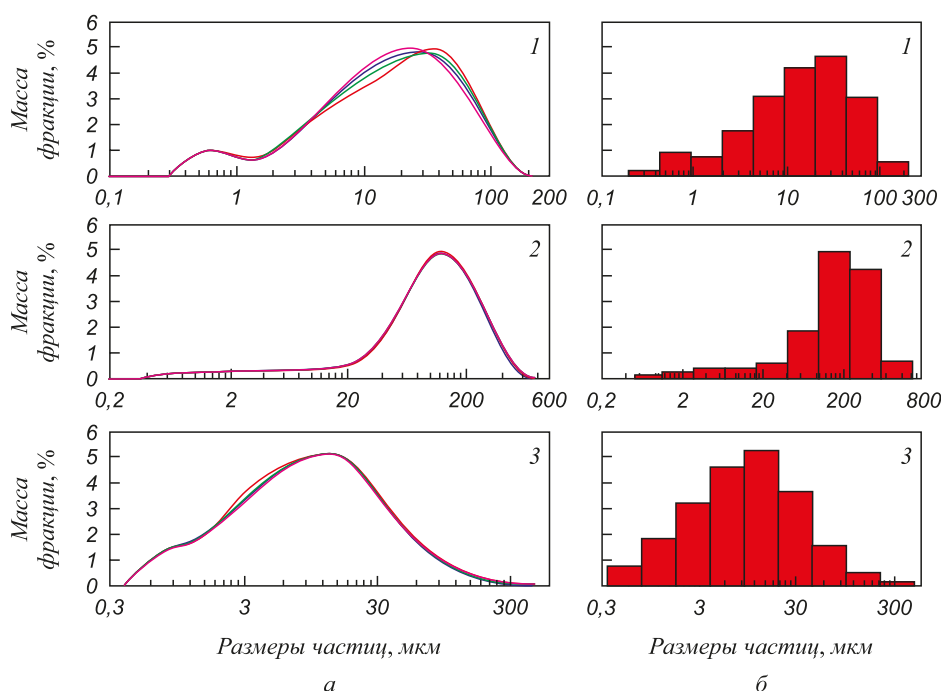


Рис. 1. Кривые (а) и диаграммы (б) просеивания исходных образцов шлаков:
1 – конвертерных; 2 – отвалных; 3 – молибденовых

Fig. 1. Curves (a) and diagrams (б) of initial slags samples:
1 – converter; 2 – waste; 3 – molybdenum

Как видно из рис. 1, во всех образцах, где содержание железа и кремния высокое, превалирует мелкая фракция. Это говорит о том, что измельчение шлаков до размера частиц меньше 17,8 – 54,5 мкм более целесообразно.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Фазовые превращения шлаков в результате механохимической обработки

Приведены результаты исследования фазового состава шлаков методом рентгенофазового анализа. На рис. 2 показаны рентгенограммы исходных образцов № 1, 2 и 3.

Результаты исследований подтвердили, что исходные шлаки имеют кристаллическую структуру (вершины всех рефлексов имеют острые углы).

На рис. 3 представлены данные исходного конвертерного шлака (рис. 3, а) и шлака, обработанного в вибромельнице в течение 15 (рис. 3, б) и 60 (рис. 3, в) мин. Ниже приведены сравнительные рентгенограммы этих шлаков.

Аналогичным способом исследованы рентгенограммы образцов отвалного и молибденового шлаков, обработанных в вибромельнице в течение 15 и 60 мин. На рис. 4 приведены данные измельчения в вибромельнице исходного отвалного шлака (рис. 4, а) с продолжительностью активации 15 (рис. 4, б) и 60 (рис. 4, в) мин.

Как видно из рисунков, во всех трех случаях механохимическая обработка в вибромельнице сопровождается существенными физико-химическими изменениями. При измельчении продолжительностью 60 мин (рис. 3, в и 4, в) появляются новые рефлексы оксидов железа (FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4) и кремния (SiO_2) за счет разложения фаялита и магнетита.

Иногда рефлексы магнетита совпадают с рефлексами оксидов железа. В результате этих реакций получают отдельные оксиды меди и железа. Наблюдается также тенденция резкого уменьшения интенсивности

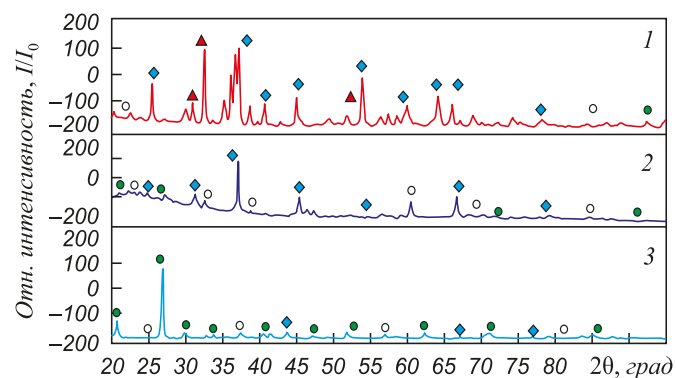


Рис. 2. Рентгенограммы исходных шлаков:
1 – конвертерных; 2 – отвалных; 3 – молибденовых
(♦ – фаялит; ▲ – магнетит; ○ – кварцит; ● – кристоболит)

Fig. 2. X-ray patterns of initial slags:
1 – converter; 2 – waste; 3 – molybdenum
(♦ – fayalite; ▲ – magnetite; ○ – quartzite; ● – cristobalite)

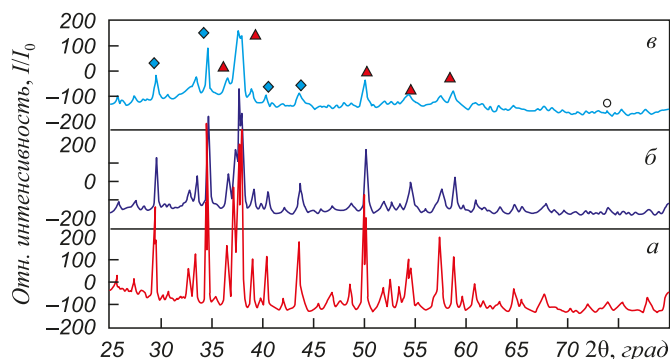


Рис. 3. Результат расшифровки рентгенограммы образца конвертерного шлака:

а – исходный шлак; *б* – обработанный в течение 15 мин; *в* – обработанный в течение 60 мин
(♦ – фаялит; ▲ – магнетит, оксиды железа; ○ – кварцит)

Fig. 3. Result of decoding the X-ray pattern of converter slag sample:

a – initial slag; *b* – processed for 15 min; *v* – processed for 60 min
(♦ – fayalite; ▲ – magnetite, iron oxides; ○ – quartzite)

рефлексов фаялита и увеличения интенсивности всех прежних рефлексов, касающихся оксидов железа. В результате расшифровки приведенных рентгенограмм установлено, что основной фазовой составляющей образцов конвертерного и отвального шлака являются оксиды железа и кремния (FeO , Fe_2O_3 , и SiO_2) – 75 %, а также присутствует фаза типа FeFe_2O_4 – 25 %.

В случае образца № 3 (рис. 5) основной фазовой составляющей образца молибденового шлака после обработки является кварц (SiO_2) – 80 %, а также присутствуют небольшие количества фаялита Fe_2SiO_4 – 5 % и магнетита Fe_3O_4 , карбоната кальция CaCO_3 и силикат кальция Ca_2SiO_4 – 15 %.

Сравнение рентгенограмм всех трех образцов показывает, что в зависимости от продолжительности измельчения происходит уширение существующих рефлексов, что связано с уменьшением размеров областей когерентного рассеяния, а, следовательно, и степенью кристалличности образца. Во всех случаях появляются рефлексы, которые свидетельствуют об образовании новой фазы, а также происходит значительное (практически в 20 раз), по сравнению с исходным образцом, снижение интенсивности линии (101) фаялита Fe_2SiO_4 .

Следовательно, механохимическую активацию можно считать рациональным способом интенсификации пирометаллургических методов переработки металлургических шлаков.

ВЛИЯНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ ШЛАКОВ

Проведены исследования влияния превращения и фазообразования при механохимической активации на морфологию изменения поверхности шлаков. Результаты исследований поверхности при механохимической

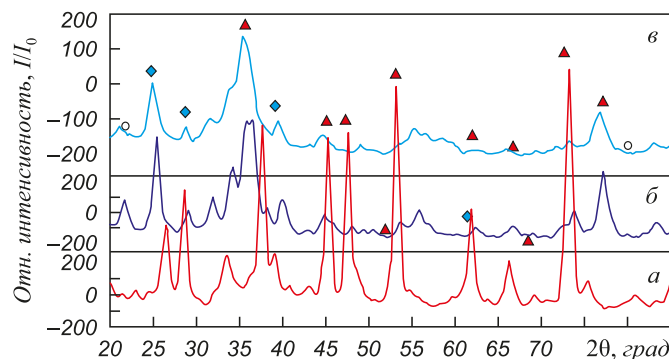


Рис. 4. Результат расшифровки рентгенограммы образца отвального шлака:

а – исходный шлак; *б* – обработанный в течение 15 мин; *в* – обработанный в течение 60 мин
(♦ – фаялит; ▲ – магнетит, оксиды железа; ○ – кварцит)

Fig. 4. Result of decoding the X-ray diffraction pattern of waste slag sample:

a – initial slag; *b* – processed for 15 min; *v* – processed for 60 min
(♦ – fayalite; ▲ – magnetite, iron oxides; ○ – quartzite)

активации шлаков, выполненных микрорентгеноспектральным методом, представлены в виде карт распределения элементов на поверхности образцов (рис. 6).

На рис. 6, *а* показаны поверхности образцов кристаллов исходных шлаков № 1, 2, и 3. Как видно из рисунков, везде четко выделяются границы отдельных фаз. Во всех случаях видны два типа частиц – крупные (5 – 30 мкм) и находящиеся внутри мелкие частицы (50 – 340 нм). Для обоих размеров характерна агломерация крупных частиц, внутри которых находятся более мелкие. Все эти частицы (темные) имеют покрытие с кварцитом (светлые).

При измельчении в течение 15 мин (рис. 6, *б*) механоактивация приводит к обволакиванию частиц магне-

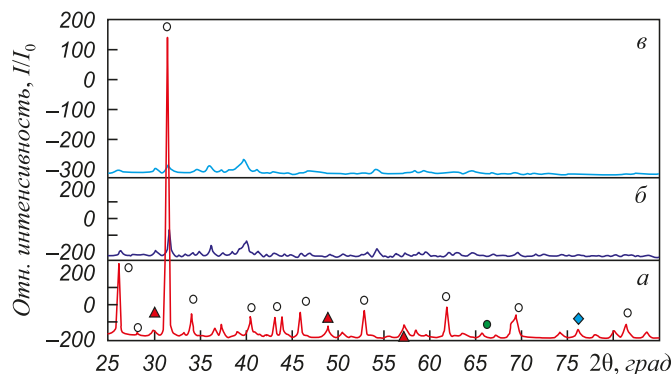
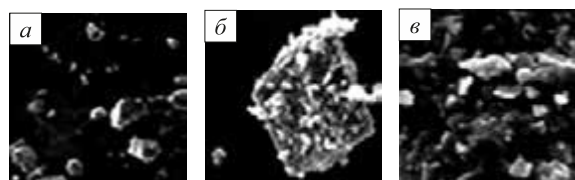


Рис. 5. Результат расшифровки рентгенограммы образца молибденового шлака:

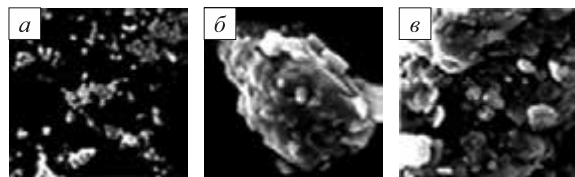
а – исходный шлак; *б* – обработанный в течение 15 мин; *в* – обработанный в течение 60 мин (♦ – фаялит; ▲ – магнетит, оксиды железа; ○ – кварцит; ● – кристобалит)

Fig. 5. Result of decoding the X-ray diffraction pattern of molybdenum slag sample:

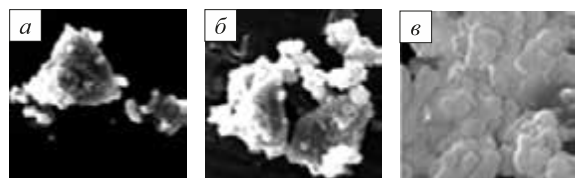
a – initial slag; *b* – processed for 15 min; *v* – processed for 60 min
(♦ – fayalite; ▲ – magnetite, iron oxides; ○ – quartzite; ● – cristobalite)



Морфология образца № 1



Морфология образца № 2



Морфология образца № 3

Рис. 6. Морфологические исследования поверхности шлаков образцов № 1, 2 и 3: исходного (а); обработанного в течение 15 (б) и 60 (в) мин, $\times 1000$

Fig. 6. Morphological studies of the surface of slag samples no. 1, 2 and 3: initial (a) and processed for 15 min (b) and processed for 60 min (c) (with an increase of $\times 1000$)

тита и фаялита частицами аморфного кварцита. Между фазами наблюдается наличие плавленной массы, которое приводит к искажению межфазной границы.

При измельчении в течение 60 мин (рис. 6, в) формируется коллоидообразная масса, при этом частицы фаялита и магнетита окружены частицами кварцита. Это приводит к увеличению размеров частиц до 8–10 мкм и образованию новых конгломератов. Изменяется форма частиц. Они не приобретают определенную геометрическую форму кристаллов, но хорошо видна коллоидная масса с большими размерами дырок. Морфологические изменения поверхности, вплоть до аморфизации, приводят к физико-химическому изменению свойств вещества, а, следовательно, и увеличению их химической активности. Однако везде общие закономерности повторяются: образуются темные частицы фаялита и магнетита, обволакиваемые светлыми частицами кварцита.

Выводы

Изучено поведение конвертерного, отвального и молибденового шлака методом тонкого измельчения в вибромельнице в условиях водного режима с продолжительностью 15 и 60 мин. Показано, что в результате тонкого измельчения основные компоненты шлаков (фаялит и магнетит) подвергаются глубоким химическим превращениям. При активации продолжитель-

ностью измельчения 60 мин в водной среде фаялит и магнетит разлагаются, образуя оксиды железа (Fe_2O_3 и FeO) и кремния (SiO_2).

Результаты морфологического исследования подтверждены выводами механохимической активации.

Полученные активные оксиды можно использовать для получения железо-кремниевых сплавов типа ферросилиция.

Таким образом, механохимическая подготовка металлургических шлаков является эффективным средством повышения их реакционной способности и может найти практическое применение в металлургии.

Данный метод в настоящее время используется в технологии переработки отходов цветных металлов, в особенности трудноперерабатываемых металлургических шлаков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
2. Купряков Ю.П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. – М.: Металлургия, 1987. – 200 с.
3. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х томах. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
4. Herfort J. Magnetic and structural properties of ultrathin epitaxial Fe_3Si films on $\text{GaAs}(001)$ // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 07B506-07B508.
5. Sawatzky E. Magnetic and magneto-optical properties of sputtered Fe_3Si_3 films // IEEE Trans. Magn. 1971. Vol. 7. P. 374–376.
6. Dimitriadis C.A., Werner J.H., Logothetides S. etc. Electronic properties of semiconducting FeSi_2 Films // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68(4). P. 1726–1734.
7. Fath M., Aarts J., Menovsky A.A. etc. Tunneling spectroscopy on the correlation effects in FeSi // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 15483–15491.
8. Kolel-Vectil M.K. Organometallic routes into the nanorealm of binary Fe-Si phases (Review) // Materials. 2010. Vol. 3. P. 1049–1088.
9. Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукшина В.А., Феодоров В.И. Структура сплавов $\alpha\text{-FeSi}$ с 8...10 ат. % кремния // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 9. С. 1813–1819.
10. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний – материал нанoeлектроники. – М.: Техносфера, 2007. – 352 с.
11. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – М.: Металлургия, 2002. – 239 с.
12. Переработка шлаков цветной металлургии / М.М. Лакерник, Э.Н. Мазурчак, С.Я. Петкер, Р.И. Шабалина. – М.: Металлургия, 1977. – 159 с.
13. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. – М.: Металлургия, 1967. – 173 с.
14. Дубровин А.С. Перспективы развития алюминотермического производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1993. – 715 с.
15. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. РАН. 2006. Т. 75. Вып. 3. С. 203–216.
16. Талако Т.Л. Исследование механизма влияния механоактивации на самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2014. № 1. С. 25–32.
17. Витязь П.А., Талако Т.Л., Беляев А.В. и др. К вопросу о влиянии механоактивации реакционной шихты на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе гексаферрита бария // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2003. № 1. С. 21–26.

18. Хина Б.Б., Лецко А.И., Талако Т.Л. и др. О физическом механизме влияния механоактивации шихты на СВС // Порошковая металлургия: Респ. межвед. сб. науч. тр. Вып. 28. – Минск, 2005. С. 94 – 98.
19. Talako T., Ilyuschenko A., Letsko A., Hasak T. Structure and properties of MASHS titanium aluminate-based powder alloyed with chromium // Materials Science Forum. 2007. Vol. 534 – 536. P. 1589 – 1592.
20. Юхвид В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика / Под ред. А.Е. Сычева. – Черноголовка: Территория, 2001. – 252 с.
21. Martirosyan V. Chemical-Metallurgical Processes of Reprocessing the ores of Armenia: Monograph.- Lap Lamber Academic Publishing, Germany. 2015. – 154 p.
22. Мартиросян В.А., Айвазян А.А., Сасунцян М.Э. Обогащение хромитов механохимическим и термическим методами в присутствии хлоридов и получение металлического хрома // II Науч. конф. Армянского химического общества «Новые материалы и процессы», 9 – 12 октября 2012. – Ереван, С. 84 – 86.
23. Мартиросян В.А., Айвазян А.А., Хачатрян А.Р., Талако Т.Л. Исследование процессов механохимического и термического обогащения хромитов в присутствии хлоридов и получение порошкообразного хрома // Десятая Междунар. науч.-технич. конф. «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». 12 – 14 сентября. – Минск, Беларусь. 2012. С. 50 – 52.
24. Martirosyan V., Sasuntsyan M. The role of preliminary mechanical activation in the process of obtaining powder-like ferrosilicium from metallurgical slags // Journal of surface engineered materials and advanced technology. 2016. No. 6. P. 11 – 17.
25. Martirosyan V., Agamyan T., Sasuntsyan M. etc. Sulfur dioxide utilization by the treatment of pyrite chalcopyrite sulfide concentrates, combining mechanica land metalotermic processes // Food and Environment Safety. 2011. Vol. X. Issue 4. P. 24 – 29.
26. Martirosyan V., Sasuntsyan M. Study of the mechanism of iron mono silicide obtained from industrial wastes // International scientific review. 2016. April. No. 4(14). P. 40 – 42.
27. Martirosyan V., Sasuntsyan M. A morphological investigation of formation of iron monosilicide and slags produced at high – temperature synthesis of preliminarily mechano-activated burden // Austrian Journal of Tecnical and Natural Sciences. 2016. No. 3 – 4. March-April. P. 22 – 27.
28. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: Наука, 1994. – 264 с.
29. Pichugin V.F., Yanovskiy V.P., Morosova N.S. etc. Deposition of oxides and oxinitride thin films for medical grafts by method of pulsed magnetron sputtering // 10th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. – Tomsk, 2010. P. 672 – 675.
30. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. – М.: Химия, 1975. – 280 с.

Поступила в редакцию 24 октября 2017 г.

После доработки 30 марта 2018 г.

Принята к публикации 25 декабря 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 1, pp. 8–14.

SLAGS OF THE METALLURGICAL PLANTS OF ARMENIA AT FINE GRINDING

V.A. Martirosyan, M.E. Sasuntsyan

National Polytechnic University of Armenia (NPUA), Yerevan, Armenia

Abstract. In connection with the development of copper and molybdenum production in Armenia, it becomes necessary to develop a technology for processing the slags of the functioning metallurgical plants to extract valuable metals from these slags. It concerns the copper slags of Alaverdi Copper-Smelting Plant with a content of FeO ~50 % and the molybdenum slags of Yerevan “Pure Iron” Plant with a content of SiO₂ ~80 %. These slags are obtained at high temperatures (with FeO·SiO₂, CaO·SiO₂, Fe₃O₄) and, therefore, they are less active to be used later. Meanwhile, the mentioned slags are rich in iron and silicon oxides and can serve as a cheap raw material for producing iron silicides. The iron silicides can be used in micro- and nanoelectronics, as well as in metallurgy as an alloying additive in the production of steels of special physical and chemical properties. The production of such valuable silicides from an inexpensive raw material is important for Republic of Armenia and is of not only economic, but also ecological significance. To obtain iron silicides, a method of combined aluminothermal reduction of primarily mechanoactivated copper and molybdenum slags is proposed. The preliminary mechanoactivation allows to purposefully affect the structure of the reaction mixture and parameters of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS), thus ensuring the possibility of regulating the structure and phase composition of the synthesized silicides. This work considers issues on the impact of transformation and phase formation on the morphology of slags of copper and molybdenum production in the functioning Armenian metallurgical plants at mechanochemical activation by the method of fine grinding in a vibromill. It is shown that at fine grinding (up to 10 mcm), the slags, containing small-reactivity complex compounds of iron and silicon (fayalite, magnetite, quartzite) undergo profound chemical changes, transforming into amorphous oxides. The obtained

activated oxides can serve as a raw material for producing iron- and silicon-containing alloys – iron silicides.

Keywords: slags of metallurgical plants, transformations, mechanochemical activation, phase formation, grinding, iron, silicon, ferrosilicon.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-1-8-14

REFERENCES

1. Ravich B.M., Okladnikov V.P., Lygach V.N. etc. *Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya i otkhodov* [Complex use of raw materials and wastes]. Moscow: Khimiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
2. Kupryakov Yu.P. *Shlaki medeplavil'nogo proizvodstva i ikh pererabotka* [Slags of copper-smelting production and their processing]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 200 p. (In Russ.).
3. *Diagramma sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3-kh tomakh. T. 2* [State diagram of double metal systems: Handbook: In 3 vols., vol. 2]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 1024 p. (In Russ.).
4. Herfort J. Magnetic and structural properties of ultrathin epitaxial Fe₃Si films on GaAs(001). *J. Appl. Phys.* 2008, vol. 103, pp. 07B506–07B508.
5. Sawatzky E. Magnetic and magneto-optical properties of sputtered Fe₃Si films. *IEEE Trans. Magn.* 1971, vol. 7, pp. 374–376.
6. Dimitriadis C.A., Werner J.H., Logothetides S., Stutzmann M., et al. Electronic properties of semiconducting FeSi₂ Films. *J. Appl. Phys.* 1990, vol. 68(4), pp. 1726–1734.
7. Fath M., Aarts J., Menovsky A.A. etc. Tunneling spectroscopy on the correlation effects in FeSi. *Phys. Rev. B.* 1998, vol. 58, pp. 15483–15491.
8. Kolel-Vectil M.K. Organometallic routes into the nanorealm of binary Fe-Si phases (Review). *Materials.* 2010, vol. 3, pp. 1049–1088.
9. Ershov N.V., Chernenkov Yu.P., Lukshina V.A., Feodorov V.I. Structure of α-FeSi alloys with 8 and 10 at % silicon. *Physics of the Solid State.* 2012, vol. 54, no. 9, pp. 1935–1942.

10. Gerasimenko N.N., Parkhomenko Yu.N. *Kremnii – material nanoelektroniki* [Silicon is a material of nanoelectronics]. Moscow: Tekhnosfera, 2007, 352 p. (In Russ.).
 11. Zubov V.L., Gasik M.I. *Elektrometallurgiya ferrosilitsiya* [Electrometallurgy of ferrosilicon]. Moscow: Metallurgiya, 2002, 239 p. (In Russ.).
 12. Lakernik M.M., Mazurchak E.N., Petker S.Ya., Shabalina R.I. *Pererabotka shlakov tsvetnoi metallurgii* [Processing of slags of non-ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1977, 159 p. (In Russ.).
 13. Pliner Yu.L., Ignatenko G.F. *Vosstanovlenie okislov metallov alyuminiem* [Reduction of metal oxides by aluminum]. Moscow: Metallurgiya, 1967, 173 p.
 14. Dubrovin A.S. *Perspektivy razvitiya alyuminotermicheskogo proizvodstva ferrosplavov* [Prospects of ferroalloys aluminothermic production]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 715 p. (In Russ.).
 15. Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*. 2006, vol. 75, no. 3, pp. 177–189.
 16. Talako T.L. Investigation of the influence of mechanoactivation on self-propagating high-temperature synthesis of materials. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. fiz.-tekhn. navuk*. 2014, no. 1, pp. 25–32. (In Russ.).
 17. Vityaz' P.A., Talako T.L., Belyaev A.V. etc. On the influence of reaction charge mechanoactivation on the processes of phase and structure formation in self-propagating high-temperature synthesis of barium hexaferrite. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. fiz.-tekhn. navuk*. 2003, no. 1, pp. 21–26. (In Russ.).
 18. Khina B.B., Letsko A.I., Talako T.L. etc. On the physical mechanism of charge mechanoactivation influence on SHS. In: *Poroshkovaya metallurgiya: Resp. mezhved. sb. nauch. trudov* [Powder metallurgy: Republican Interdepartmental Coll. of Sci. Papers]. Issue 28. Minsk, 2005, pp. 94–98. (In Russ.).
 19. Talako T., Ilyuschenko A., Letsko A., Hasak T. Structure and properties of MASHS titanium aluminide-based powder alloyed with chromium. *Materials Science Forum*. 2007, vol. 534–536, pp. 1589–1592.
 20. Yuhvid V.I. *Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyy sintez: Teoriya i praktika* [Self-propagating high-temperature synthesis. Theory and practice]. Sychev A.E. ed. Chernogolovka: Territoriya, 2001, 252 p. (In Russ.).
 21. Martirosyan V. *Chemical-Metallurgical Processes of Reprocessing the ores of Armenia: Monograph*. Lap Lamber Academic Publishing, Germany, 2015, 154 p.
 22. Martirosyan V.A., Aivazyanyan A.A., Sasuntsyan M.E. Enrichment of chromites by mechanochemical and thermal methods in the presence of chlorides and production of metallic chromium. In: *II nauchnaya konferentsiya Armyanskogo khimicheskogo obshchestva "Novye materialy i protsessy"*, 9–12 oktyabrya 2012, Yerevan [II Sci. Conf. of the Armenian Chemical Society "New Materials and Processes" on October 9–12, 2012, Yerevan]. Yerevan, 2012, pp. 84–86. (In Russ.).
 23. Martirosyan V.A., Aivazyanyan A.A., Khachatryan A.R., Talako T.L. Investigation of processes of mechanochemical and thermal enrichment of chromites in the presence of chlorides and production of powdered chromium. In: *Desyataya Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya: "Novye materialy i tekhnologii: Poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka"*, 12–14 sentyabrya 2012, Minsk, Belarus' [10-th Int. Sci. and Tech. Conf.: "New Materials and Technologies: Powder Metallurgy, Composite Materials, Protective Coatings, Welding", on September 12–14, 2012, Minsk, Belarus]. Minsk, 2012, pp. 50–52. (In Russ.).
 24. Martirosyan V., Sasuntsyan M. The role of preliminary mechanical activation in the process of obtaining powder-like ferrosilicium from metallurgical slags. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2016, no. 6, pp. 11–17.
 25. Martirosyan V., Agamyan T., Sasuntsyan M. et al. Sulfur dioxide utilization by the treatment of pyrite chalcocopyrite sulfide concentrates, combining mechanical and metalotermic processes. *Food and Environment Safety*. 2011, vol. X, no. 4, pp. 24–29.
 26. Martirosyan V., Sasuntsyan M. Study of the mechanism of iron mono silicide obtained from industrial wastes. *International Scientific Review*. 2016, April, no. 4(14), pp. 40–42.
 27. Martirosyan V., Sasuntsyan M. A morphological investigation of formation of iron monosilicide and slags produced at high-temperature synthesis of preliminarily mechano-activated burden. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2016, no. 3–4, March–April, pp. 22–27.
 28. Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluorestsentnyi analiz prirodnikh materialov* [X-ray spectral fluorescence analysis of natural materials]. Novosibirsk: Nauka, 1994, 264 p. (In Russ.).
 29. Pichugin V.F., Yanovskiy V.P., Morosova N.S., Yermolovich I.M. Deposition of oxides and oxinitride thin films for medical grafts by method of pulsed magnetron sputtering. In: *10th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk*, 2010, pp. 672–675.
 30. Filippova N.A. *Fazovyi analiz rud i produktov ikh pererabotki* [Phase analysis of ores and products of their processing]. Moscow: Khimiya, 1975, 280 p. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The study was financially supported by the State Committee on Science and Education of the Ministry of Education and Science of the Republic of Armenia in the framework of the Armenian-Belarusian joint scientific project No. 13 RB – 049. Experimental data were obtained in the Belarusian State Research and Production Association of Powder Metallurgy.
- Information about the authors:**
- V.A. Martirosyan**, Dr. Sci. (Eng.), Professor
(v.a.martirosyan@mail.ru)
- M.E. Sasuntsyan**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor
(msasuntsyan@mail.ru)

Received October 24, 2017

Revised March 30, 2018

Accepted December 25, 2018