

в шахтную печь материала увеличивается. Представляется, что появление виостита и размягчение кремний-щелочной стеклофазы происходит практически в одном температурной интервале. В результате образуется жидкотекущая масса, которая наряду с различными продуктами мелких фракций разрушенных окатышей отжимается противотоком газа в сторону футеровки печи. Процесс появления в шахтной печи размягченного материала, состоящего из виостита и вязкой массы расплавленных стеклофаз, является началом настылеобразования. Пластико-жидкое состояние высококремнистого расплава в самом начале восстановительного процесса позволяет утверждать, что именно низкотемпературный кремний-щелочной расплав стеклофаз, образовавшихся при термообработке окатышей в зоне обжига, является основным «строителем» настылей. При металлизации настылей кремний-щелочные расплавы оказываются «запакованными» в металл и в течение существования настылей их состав остается без изменения.

Процесс разрушения окатышей, восстановления рудных фаз и плавления силикатных одинаково повторяется при каждой следующей загрузке в шахтную печь новых партий окатышей, что подтверждается особенностями самих настылей, имеющих равномерно повторяющуюся слоистую микро- и макроструктуру (см. рис. 1).

УДК 669.712.002

Г.С. Подгородецкий¹, В.Б. Горбунов¹, В.В. Коровушкин¹, А.В. Панов²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

² ООО «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр»,
обособленное подразделение по г. Санкт-Петербург

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРАСНОГО ШЛАМА ТЕКУЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА УРАЛЬСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

В мире в настоящее время складировано приблизительно 2,7 млрд т красного шлама и эти запасы пополняются примерно на 120 млн т/год [1]. Проблема переработки бокситовых хвостов возникла с момента разработки процесса Байера и осознания, что при его осуществлении образуется большое количество отходов (0,9–1,6 т шлама на 1 т глинозема). Вовлечение в переработку методом Байер-спекание более бедных бокситовых руд повышает выход отвальных шламов до 2,5 т на 1 т глинозема. Содержание в красных шламах от 30 до 45 % железа общего позволяет рассматривать этот вид отхода как потенциальное сырье черной металлургии. В данном направлении на протяжении более 50 лет проводились исследовательские работы, были опубликованы тысячи статей и патентов, однако ни одно предложение по переработке этого вида отходов не по-

лучило широкого распространения [2–4]. Связано это как с общими свойствами красных шламов (высокая дисперсность, влагоемкость, значительное содержание щелочей и т.д.), так и с индивидуальными свойствами, определяемыми видом исходного сырья и способом его переработки. В этой связи наиболее последовательным шагом при поиске технического решения переработки красного шлама является изучение структуры и физико-химических свойств отходов конкретного завода.

В данной работе с помощью спектральных методов изучен состав, структура и термические характеристики красного шлама (КШ) текущего производства Уральского алюминиевого завода (УАЗ), химический состав основных компонентов которого приведен в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре X'PertPRO (Pananalitical, Нидерланды) в

Выходы. Особенностью шахтного процесса при использовании зональных окатышей из концентратов руд железистых кварцитов является активное настылеобразование, нарушающее ход восстановительного процесса.

Причиной настылеобразования является наличие в составе окатышей кремний-щелочной стеклофазы с температурой плавления ниже, чем температуры в основных зонах шахтной печи.

Настылеобразование происходит при одновременном разрушении и восстановлении фрагментов магнетитового ядра, гематитовой оболочки и плавления кремний-щелочной стеклофазы с появлением жидкотекущих масс. Процесс настылеобразования последовательно повторяется при загрузке каждой новой порции окатышей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Плотников С.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 9. С. 3–5.
- Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Плотников С.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 11. С. 15–19.
- Горбачев В., Бабай В., Копоть Н. и др. // Сталь. 2002. № 2. С. 23–24.
- Тимофеева А.С., Никитченко Т.В., Крахт Л.Н. // Металлург. 2011. № 11. С. 38–41.

© 2012 г. Т.Я. Малышева, Ю.С. Юсфин, С.В. Плотников
Поступила 17 января 2012 г.

Таблица 1

Таблица 2

**Химический состав основных компонентов КШ УАЗ,
% (по массе) на сухое вещество**

CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O
10,85	0,78	46,70	14,50	12,80	0,74	4,70	4,70
K ₂ O	V ₂ O ₅	Sr ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	S	Пр.
0,24	0,16	0,18	0,015	0,02	0,76	0,83	1,125

монохроматизированном CuK α -излучении. Результаты анализа представлены в табл. 2. Как следует из приведенных данных, основной железосодержащей фазой красного шлама является гематит, содержащий порядка 85 % железа общего. Остальное железо распределено по алюмосиликатным фазам.

С целью уточнения нахождения атомов железа в различных минералах, образцы красного шлама были исследованы методом мессбауэровской спектроскопии. В работе использовался спектрометр MS-1104Em с источником Co57 в матрице родия. Изомерный сдвиг определялся относительно α -Fe. Обработка мессбауэровских спектров осуществлялась по программе Univem MS (РГУ, Ростов-на-Дону). Типичный для данного материала спектр и результаты его расшифровки представлены на рис. 1 и в табл. 3. Данный метод подтверждает результаты рентгенофазового анализа в том, что основная часть атомов железа находится в форме гематита, причем около одной трети гематита представлена супертонкой фракцией, а порядка 15–20 % атомов железа от общего содержания находятся в алюмосиликатных структурах.

Результаты рентгенофазового анализа образцов КШ УАЗ

Фаза	Химическая формула	Содержание, % (по массе)
Гематит	Fe ₂ O ₃	40
Гетит	α -FeOOH	2
Хлорит (шамозит)	(Fe, Al, Mg) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	10
Канкринит	Na ₆ Ca ₂ [AlSiO ₄] ₆ (OH) ₂ (CO ₃)	8
Гидрогранат переменного состава	R ₃ ²⁺ R ₂ ³⁺ [SiO ₄]H ₂ O R ²⁺ =Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ R ³⁺ =Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ³⁺	8
Кальцит	CaCO ₃	2
Рентгеноаморфная фаза	—	30

Для качественного определения размеров минеральных фаз и распределения элементов в них образцы красного шлама были изучены на электронном микроскопе «JXA-8100» (Jeol, Япония) с энергодисперсионной системой «INCA Energy 400». Увеличенное растровое изображение наиболее характерных для данного вида материала участков брикета красного шлама в обратных электронах и элементный состав зерен в точках замера, определенный на основе рентгеновского характеристического излучения, показаны на рис. 2. На рис. 3 показано распределение в рентгеновском характеристическом излучении наиболее часто встречае-

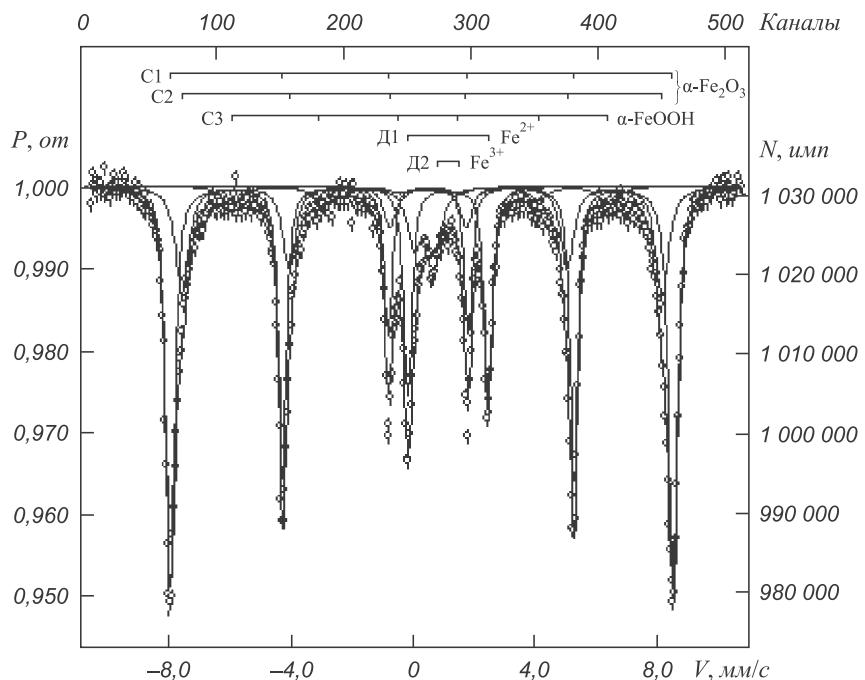


Рис. 1. Типичные Мессбауэровские спектры красных шламов УАЗ

Таблица 3

Мессбауэровские параметры красных шламов и их интерпретация

Компонента спектра	Изомерный сдвиг, δ	Квадрупольное расщепление ΔD , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe57 Н, кЭ	Площади компонент S , %	Интерпретация
C1(Fe ³⁺)	0,37	-0,21	510	52	Гематит
C2(Fe ³⁺)	0,38	-0,20	487	23	Тонкодисперсный гематит
C3(Fe ³⁺)	0,36	-0,29	383	6	Гетит
D1(Fe ²⁺)	1,13	2,63	-	13	Шамозит
D2(Fe ³⁺)	0,37	0,66	-	6	Тонкодисперсный гидроксид Fe, Fe ³⁺ шамозита

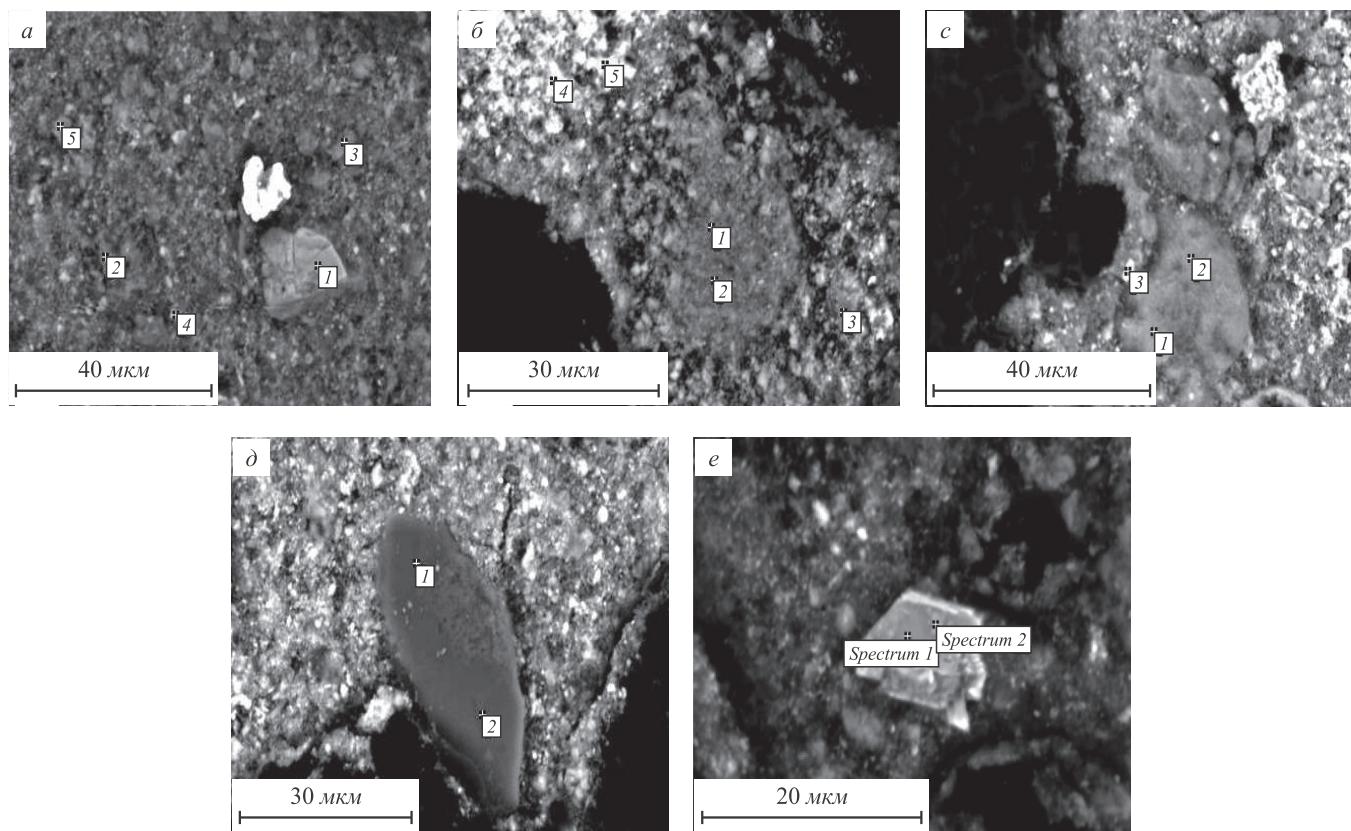


Рис. 2. Изображение участков (a, б, c, д, е) образца красного шлама в обратных электронах с точками замера состава

мых элементов по площади участка, изображенного в обратных электронах. Содержание элементов в фазах, определенных по указанным точкам, представлено в табл. 4. Из совокупного анализа изображения и элементного состава следует, что размеры зерен гематита не превышают 10–15 мкм и достаточно большое количество зерен Fe₂O₃ имеют размер менее 1 мкм, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Наряду с гематитом, близким по химическому соста-

ву к стехиометрическому (рис. 2, е, сп. 1, 2 в табл. 4) существует гематит с высокой долей микропримесей (рис. 2, а, сп. 1, 4; рис. 2, б, сп. 4, 5 в табл. 4). Присутствие таких элементов как сера, фосфор, кальций, алюминий, титан в виде микропримесей в гематите наглядно видно по съемке в характеристических лучах элементов (см. рис. 3). Таким образом, красные шламы с точки зрения железорудного сырья значительно отличаются от структуры и состава гематитовых руд, для которых

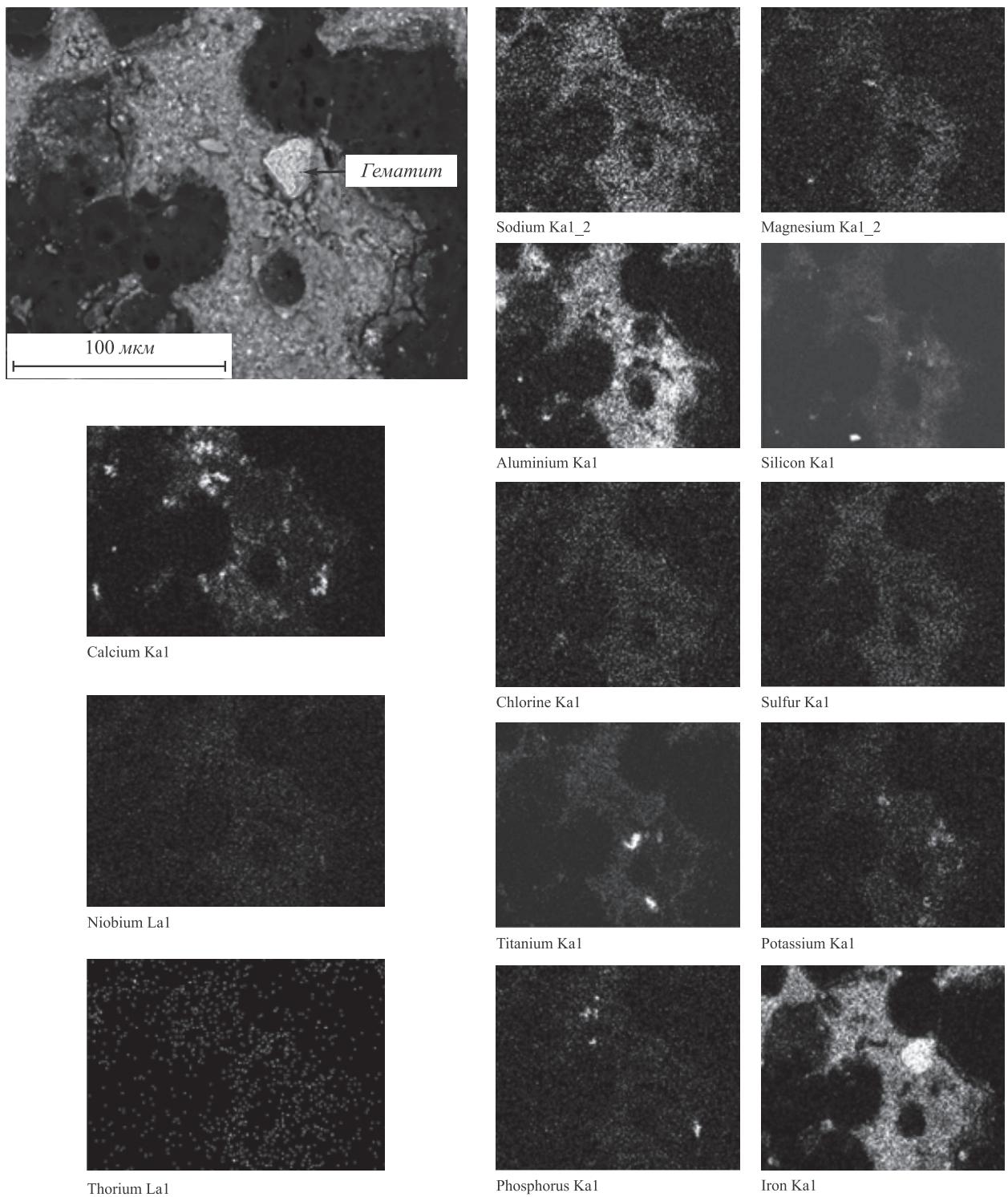


Рис. 3. Растворное изображение зерен участка брикета красного шлама:
а – в обратных электронах; остальные в рентгеновском характеристическом излучении элементов соответственно названиям

уже имеются способы обогащения [5, 6]. Важным отличием от природных гематитовых руд является то, что зерна гематита полностью окружены алюмосиликатами. Кроме идентифицированных рентгенофазовым анализом кристаллических фаз, в КШ УАЗ вокруг гематитовых зерен находятся фазы, содержащие в качестве основных компонентов 29 – 33 % Fe, 9 – 13 % Al

и 6 – 11 % Si (кальция не более 2 %). Так как они не идентифицируются методами РФА и мессбаурэрновской спектроскопии, то можно предположить, что это аморфные фазы (стекло). При этом следует отметить, что именно эти фазы ассимилируют в большей степени атомы натрия (рис. 2, а, сп. 2; рис. 2, б сп. 1 – 3; рис. 2, с, сп. 2, в табл. 4). Что касается другого щелочного компо-

Таблица 4

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца красного шлама

Рисунок, спектр	Элементный состав в точках замера, % (по массе)																				
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb	Ta	W	Th	U	O	Σ
Рис. 2, а, сп. 1	0,47	0,32	1,59	0,80	0,03	0,18	0,16	0,08	0,56	3,20	0,27	0	0,38	59,28	0	0	0	0,19	31,12	98,62	
Рис. 2, а, сп. 2	4,21	3,89	12,87	8,47	0,15	0,38	0,74	0,39	0,58	0,76	0,03	0,01	0,54	29,71	0,24	0,50	0,32	0,05	0	39,96	103,82
Рис. 2, а, сп. 3	3,02	0,28	1,42	0	11,28	0,15	0,17	0	29,33	0,50	0,24	0	0,03	4,49	0	0,54	0,52	0	0	31,64	83,60
Рис. 2, а, сп. 4	2,40	0,24	2,41	1,99	0,05	0,28	0,33	0,18	1,99	1,86	0,13	0	0,57	51,91	0	0,12	0,28	0,21	0,21	30,63	95,72
Рис. 2, а, сп. 5	2,43	0,27	1,46	0	12,64	0,20	0,07	0	29,03	0,58	0,06	0,07	0	5,74	0	0	0,12	0	0	33,50	86,19
Рис. 2, б, сп. 1	1,29	1,34	13,95	8,71	0	0,18	0,65	0,28	0,22	0,04	0,14	—	0,06	29,03	—	—	—	0	0	36,65	92,54
Рис. 2, б, сп. 2	1,31	1,21	13,40	8,45	0	0,32	0,63	0,23	0,29	0,05	0,03	—	0,11	29,38	—	—	—	0	0,06	36,16	91,62
Рис. 2, б, сп. 3	5,88	6,24	11,00	5,81	0,52	1,67	1,91	0,40	2,69	1,45	0	—	0,34	26,32	—	—	—	0	0	39,25	103,47
Рис. 2, б, сп. 4	2,70	0,14	2,08	1,40	0,06	0,31	0,53	0,28	0,55	1,02	0,12	—	0,26	52,44	—	—	—	0,21	0	28,68	90,79
Рис. 2, б, сп. 5	2,55	0,21	1,97	1,23	0,03	0,20	0,32	0,18	0,40	0,86	0,03	—	0,23	56,50	—	—	—	0,09	0,06	29,66	94,51
Рис. 2, с, сп. 1	3,67	3,17	10,18	6,74	0	1,11	—	0,61	0,68	0,47	0,07	0,05	1,40	33,91	—	—	—	—	—	37,51	99,59
Рис. 2 с, сп. 2	3,26	2,86	9,75	6,62	0,08	1,01	—	0,63	0,61	0,41	0	0	1,28	32,08	—	—	—	—	—	35,66	94,27
Рис. 2, д, сп. 1	0,24	1,22	17,70	22,42	0	0,07	—	7,83	0,17	0,47	0,02	0,01	0	1,58	—	—	—	—	—	44,96	96,71
Рис. 2 д, сп. 2	0,28	1,07	16,22	20,48	0,05	0,07	—	7,79	0,12	0,41	0,04	0	0,04	1,57	—	—	—	—	—	41,36	89,51
Рис. 2, е, сп. 1	0,40	0,25	0,61	0,11	—	—	—	—	0,23	0,92	0,48	—	0,12	66,02	—	—	—	—	—	30,32	99,50
Рис. 2 е, сп. 2	0,99	0,40	1,07	0,43	—	—	—	—	0,23	0,93	0,46	—	0,22	65,02	—	—	—	—	—	30,87	100,31

нента калия, то он концентрируется в большей степени в составе полевых шпатов с предположительной формулой $K_{0,64}(Al_{1,95}Si_{2,38})O_8$ (рис. 2, δ , сп. 1, 2 в табл. 4). Однако в связи с незначительным общим содержанием калия (см. табл. 1) и его распределением по другим фазам, методом РФА калиевые полевые шпаты не регистрируются.

Таким образом, проведенные исследования структуры красного шлама показали, что с точки зрения железорудного сырья материал представляет собой сложную систему дисперсных и ультрадисперсных кристаллов гематита в окружении железосодержащих фаз в виде кристаллической фазы шамозита и аморфных железоалюмосиликатных фаз. Обогащение такого материала традиционными способами представляется трудно осуществимым.

УДК 669.162

И.Г. Муравьева, В.И. Большаков, Ю.С. Семенов, Е.И. Шумельчик

Институт черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины

МЕТОД ОЦЕНКИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ, ОСНОВАННЫЙ НА ИНФОРМАЦИИ РАДИОЛОКАЦИОННОГО ПРОФИДЕМЕРА

Высокие показатели доменной плавки могут быть обеспечены при рациональном распределении газового потока в столбе шихтовых материалов, способствующем равномерному опусканию материалов в шахте доменной печи. Ровный ход печи является признаком нормальной ее работы, главной составляющей которого является стабильное и устойчивое опускание шихты с неодинаковой, но постоянной (стабильной) скоростью в различных сечениях колошника [1 – 4]. Постоянный контроль технологического персонала за сходом шихты в печи и своевременное принятие мер воздействия на него является действенным способом сохранения ровного хода работы печи с высокими технико-экономическими показателями плавки. Известно, что стабильность опускания шихты по сечению печи определяется различной степенью влияния следующих факторов: дутьевого режима, плавления шихты, связанного с химическими и физическими свойствами шихтовых материалов, распределения их и формирования газового потока по сечению печи, состояния профиля печи, выпуска продуктов плавки и т.д. Поэтому скорость опускания шихты в различных сечениях колошника и ее колеблемость во времени отражают суммарное воздействие всех вышеуказанных факторов на стабильность схода шихты по сечению печи и могут быть использованы для определения степени ровности хода печи, выраженной в виде коэффициентов нестабиль-

ности опускания шихты в отдельных зонах и по всему сечению колошника.

В ходе исследований, выполненных на доменной печи объемом 2002 м³ АК «Тулачермет» в период освоения на ней радиоизотопного профилемера РИАП [5], разработан способ оценки ровности хода печи по «плавности» опускания шихты в отдельных кольцевых зонах и всему сечению колошника. При этом сечение колошника разбивалось на равновеликие кольцевые зоны, на границах которых по данным профилемера определялись скорости опускания шихты. Как было показано ранее [6], одним из недостатков сканирующих профилемеров является то, что измерение ими расстояния до поверхности засыпи шихты по радиусу колошника осуществляется не одновременно и поэтому расчет скоростей опускания шихты с использованием их информации является не вполне корректным. В отличие от сканирующих профилемеров, стационарно установленная радиолокационная система измерения профиля засыпи позволяет одновременно определять изменения уровней засыпи в четырех кольцевых зонах сечения колошника и рассчитывать значения скоростей опускания шихты, на основе которых может быть осуществлена оценка ровности хода печи.

Приведенный в работе [5] способ оценки «плавности» опускания шихты был усовершенствован и адаптирован к условиям использования на доменных печах

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Klauber C., Gafe M., Power G. // Hydrometallurgy. 2011. June. Vol. 108. P. 11 – 32.
2. Уткин В.А., Пацей А.В., Казаков Е.И. Перспективы развития способов переработки красных шламов в СССР и за рубежом. ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии. – М.: 1983. – 32 с.
3. Thakur R.S., Sant B.R. 1983. Vol. 42 (8). P. 456 – 469.
4. Paramguru R., Rath P., Misra V. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2005. Vol. 26 (1). P. 1 – 29.
5. Карамзин В.И. Обогащение руд черных металлов. – М.: Недра, 1982. – 216 с.
6. Пирогов Б.И., Протон Г.С., Холошин И.В., Тарасенко В.Н. Технологическая минералогия железных руд. – Л.: Наука, 1988. – 304 с.

© 2012 г. Г.С. Подгородецкий, В.Б. Горбунов,
В.В. Коровушкин, А.В. Панов
Поступила 3 февраля 2012 г.