

*Г.С. Подгородецкий<sup>1</sup>, В.Б. Горбунов<sup>1</sup>, В.В. Коровушкин<sup>1</sup>, А.В. Панов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРАСНОГО ШЛАМА ТЕКУЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА УРАЛЬСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

В поисках эффективного способа утилизации красных шламов особое внимание уделяется выделению железо-содержащих фаз из шлама методами магнитной сепарации для дальнейшей переработки магнитного продукта в традиционных металлургических агрегатах [1–6]. Для этого красный шлам предварительно обжигают или в токе восстановительных газов [2, 3], или в смеси с углеродосодержащими твердыми материалами [5, 6]. Однако и степень извлечения, и качество получаемого продукта после восстановительного обжига и магнитной сепарации остаются пока не удовлетворительными.

В данной работе на основании изучения структуры красного шлама (КШ) текущего производства Уральского алюминиевого завода (УАЗ), подвергнутого восстановительному обжигу, и на основании результатов комплекса исследований сделана попытка определить целесообразность магнитной сепарации продуктов обжига. С этой целью брикетированные образцы КШ УАЗ подвергали обжигу в слабовосстановительной (газовая смесь  $\text{CO}_2$  – 95 %,  $\text{H}_2$  – 5 %, режим 1) и восстановительной ( $\text{H}_2$  – 100 %, режим 2) средах при температуре 810 °С. Методы исследования структуры и химический состав основных компонентов красного шлама приведены в работе [7].

Типичный мессбауэровский спектр и результаты его расшифровки для образцов красного шлама, обожженных в слабовосстановительной среде (режим 1), представлены на рис. 1 и в таблице 1. Увеличенное рас-

творное 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. Содержание элементов в фазах, определенных в указанных точках, представлено в табл. 2. На рис. 3 показано распределение в рентгеновском характеристическом

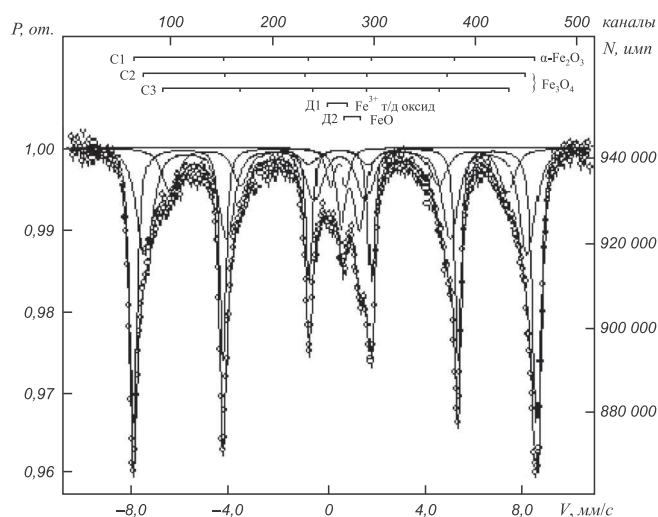


Рис 1. Типичные Мессбауэровские спектры красных шламов УАЗ после обжига в слабовосстановительной среде (режим 1)

Таблица 1

Мессбауэровские параметры красных шламов и их интерпретация

Образец, условия воздействия	Компонента спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля на ядрах $\text{Fe}^{57}$ Н, кЭ	Площади компонент $S$ , %	Интерпретация
Обжиг в среде $\text{CO}_2$ ; $\text{H}_2 = 95:5$ (Режим 1)	C1( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,37	-0,21	510	39	Гематит
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,35	-0,09	484	31	Маггемит-магнетит
	C3( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,43	-0,05	426	19	
	D1( $\text{Fe}^{2+}$ )	0,37	0,76	0	3	Тонкодисперсный оксид Fe
	D2( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,91	0,82	0	8	Вюстит

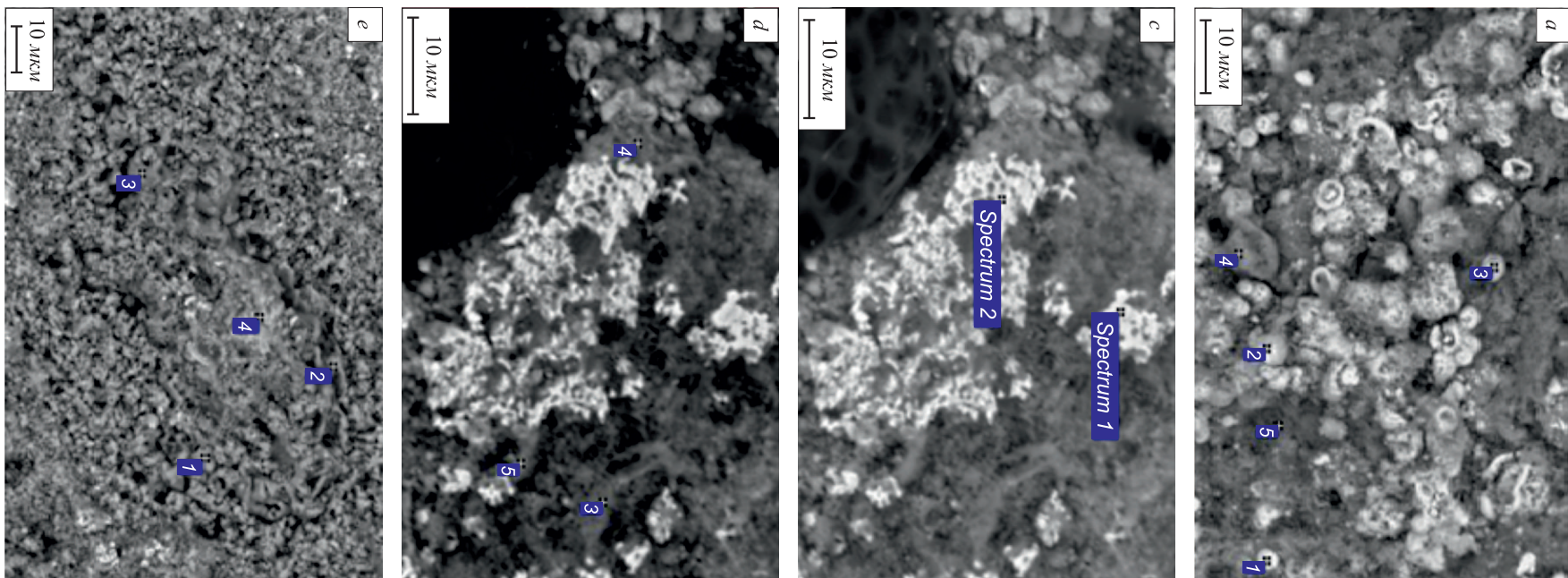


Рис. 2. Изображение участков (а, с, d, е) образца красного шлака в обратных электронах с точками замера состава после обжига по режиму 1

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца красного шлака после восстановительной обработки по режиму 1

Номер рисунка, спектра	Элементный состав в точках замера, % (по массе)																		
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb	Ni	Cu	O	S
Рис. 2, а, сп. 1	5,72	1,00	3,22	1,76	–	0,32	–	–	0,61	0,66	0,03	–	0,18	58,80	–	0,21	–	34,07	106,57
Рис. 2, а, сп. 2	4,34	0,35	1,36	0,63	–	0,30	–	–	2,20	2,09	0,03	–	0,17	63,71	–	0,14	–	33,87	109,20
Рис. 2, а, сп. 3	9,05	1,34	6,77	4,61	–	0,56	–	–	1,36	0,98	0,13	–	0,38	45,90	–	0,69	–	37,42	109,19
Рис. 2, а, сп. 5	10,58	5,24	16,79	10,94	–	0,91	–	–	0,54	0,86	0	–	1,16	6,21	–	0	–	39,69	92,91
Рис. 2, с, сп. 1	–	–	–	0,40	–	–	–	–	0,36	0,22	0,05	–	0	99,09	–	–	0,05	–	100,23
Рис. 2, с, сп. 2	–	–	–	1,34	–	–	–	–	1,93	0,61	0	–	0,09	91,91	–	–	0	–	95,88
Рис. 2, d, сп. 1	18,47	1,96	19,60	14,60	0,02	0,85	0,01	0,17	0,44	0,30	0,02	0	0,32	7,20	0	0,08	–	46,71	110,75
Рис. 2, d, сп. 2	6,89	0,51	9,53	6,79	0	3,23	0,17	0,08	14,26	1,20	0	0,03	0,20	17,90	0	0,12	–	38,10	99,03
Рис. 2, d, сп. 3	15,07	1,41	16,74	20,08	0,09	0,46	0	1,16	3,91	0,22	0,05	0,07	0,34	4,20	0,20	0	–	48,73	112,72
Рис. 2, е, сп. 1	0,65	0,40	1,35	0,24	–	2,30	–	–	47,15	0,09	–	–	0,00	0,93	–	–	–	36,11	89,22
Рис. 2, е, сп. 2	1,16	0,61	3,87	0,51	–	3,51	–	–	26,75	0,28	–	–	0,49	1,58	–	–	–	35,51	74,27
Рис. 2, е, сп. 4	0,45	0,43	0,19	0,11	–	41,46	–	–	53,60	0,11	–	–	0,85	1,23	–	–	–	2,20	100,62

Примечание. (–) – не обнаружен



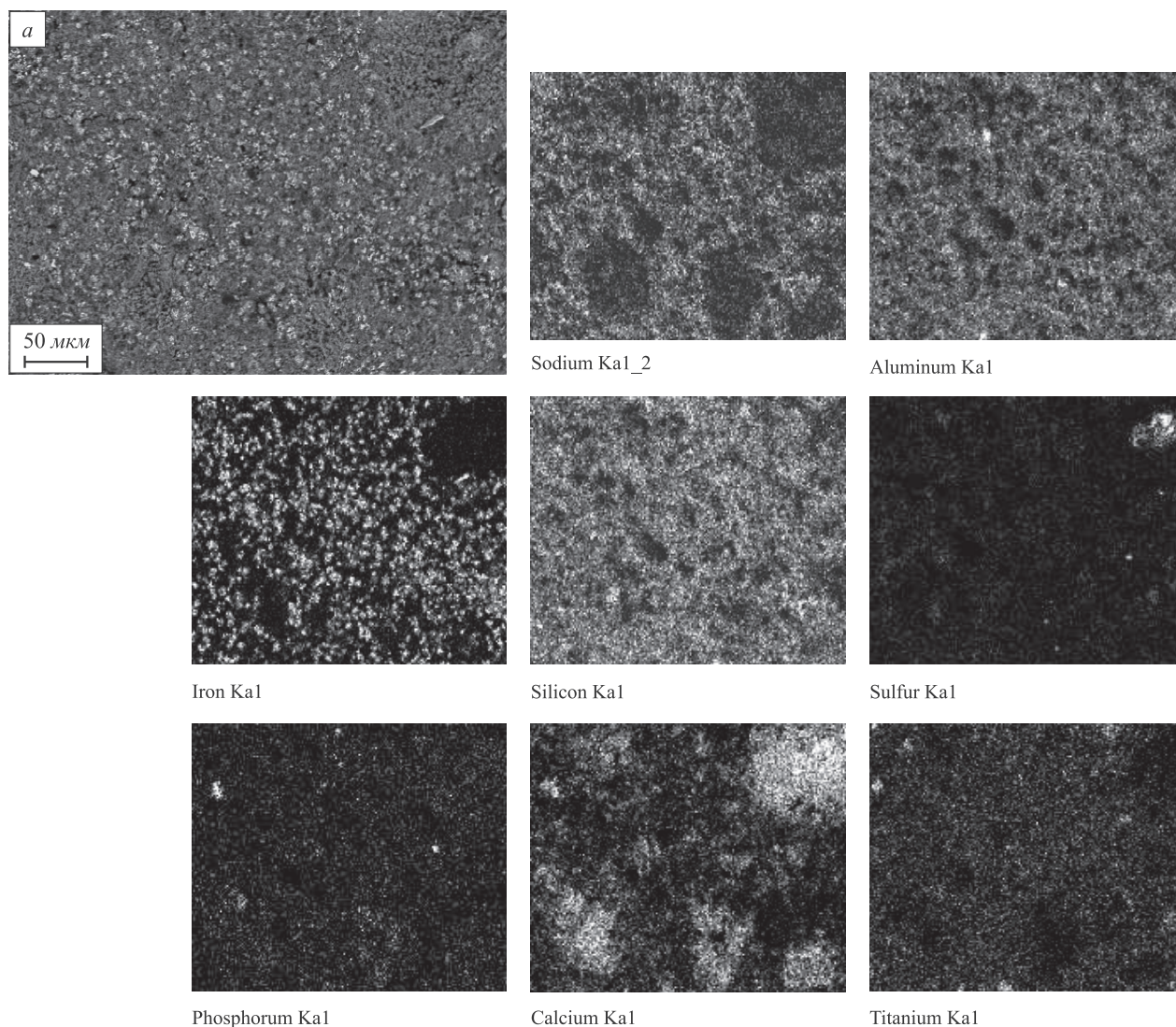


Рис. 3. Растровое изображение зерен участка брикета красного шлама после обжига по режиму 1:  
а – в обратных электронах; остальные – в рентгеновском характеристическом излучении элементов соответственно названиям

излучении наиболее часто встречаемых элементов по площади участка, изображенного в обратных электронах. Из совокупного анализа мессбауэровской спектроскопии, электронного изображения и элементного состава следует, что после термообработки в слабо-восстановительной газовой среде оксиды железа в форме гематита, магнетита и вюститита представлены, как и в исходном шламе [4], зернами размером от 10 – 15 до 1 мкм. Имеются в небольшом количестве частицы восстановленного железа (рис. 2, с, сп. 1, сп. 2 в табл. 2), но их количество мало и не регистрируется методом мессбауэровской спектроскопии.

Как и в случае исходного красного шлама, оксиды железа окружены алюмосиликатными железосодержащими фазами (рис. 2, а, сп. 5, рис. 2, d, сп. 1, сп. 3 в табл. 4), однако содержание железа в этих фазах значительно меньше, чем в этих же фазах исходного шлама. Кроме того, наблюдается образование сульфидов и сульфатов кальция (рис. 2, e, сп. 2, сп. 4 в табл. 2). Тем не менее, распределение серы в основном остается равномерным

по всему объему образца, что видно по изображению в характеристических рентгеновских лучах (рис. 3). Это так же характерно и для других элементов (см. рис. 3).

Увеличение восстановительного потенциала газовой фазы приводит, естественно, к большему содержанию металлического железа в продукте обжига, однако присутствие оксидов железа, в том числе и гематита, остается значительным, что следует из анализа мессбауэровских спектров образца (рис. 4, табл. 3). Увеличенное растровое изображение в обратных электронах и элементный состав зерен в точках замера, определенный на основе рентгеновского характеристического излучения (рис. 4, 5) для характерных участков брикета красного шлама, восстановленного в токе водорода, показывает, что размеры зерен железосодержащих фаз не увеличиваются. Помимо оксидов железа, в образцах КШ после восстановительной обработки в токе водорода при температуре 810 °С продолжают существовать железосодержащие алюмосиликаты (рис. 4, а, сп. 3, сп. 4, рис. 4, b, сп. 4, сп. 5 в табл. 4), подобные

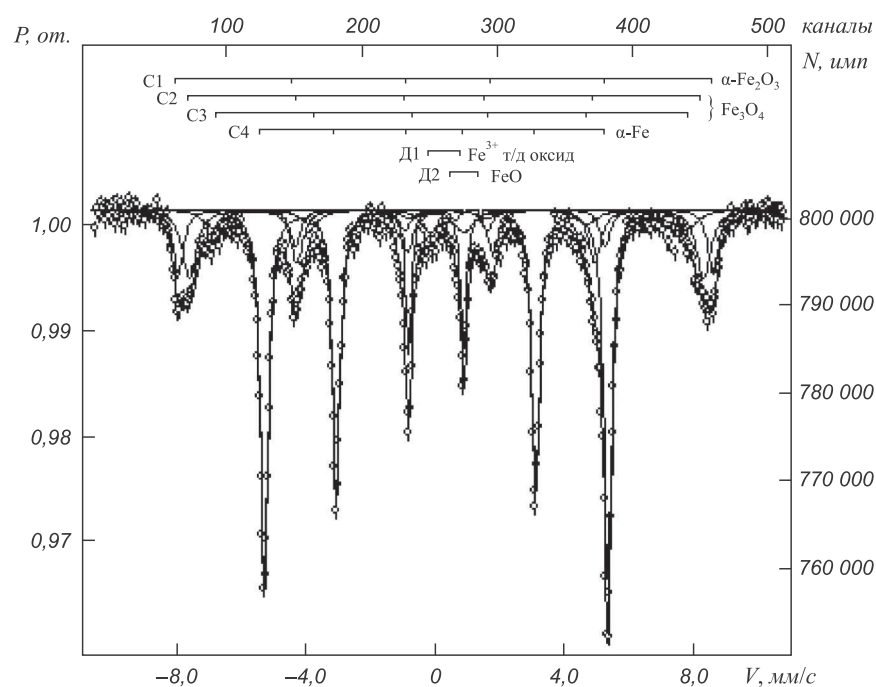


Рис. 4. Мессбауэровские спектры образцов красных шламов после восстановления водородом (режим 2)

Таблица 3

## Мессбауэровские параметры красных шламов и их интерпретация

Образец, условия воздействия	Компонента спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля на ядрах $\text{Fe}^{57}$ Н, кЭ	Площади компонент S, %	Интерпретация
Обжиг в среде $\text{H}_2$ – 100% (Режим 2)	C1( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,37	–0,15	512	14	Гематит
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,31	–0,01	492	17	Магнетит
	C3( $\text{Fe}^{3++}\text{Fe}^{2+}$ )	0,43	0,04	455	8	
	C4(Fe)	0	–0,06	329	56	$\alpha$ -Fe
	D1( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,34	1,03	0	4	Тонкоисперсный оксид Fe
	D2( $\text{Fe}^{2+}$ )	0,97	0,80	0	1	Вюстит

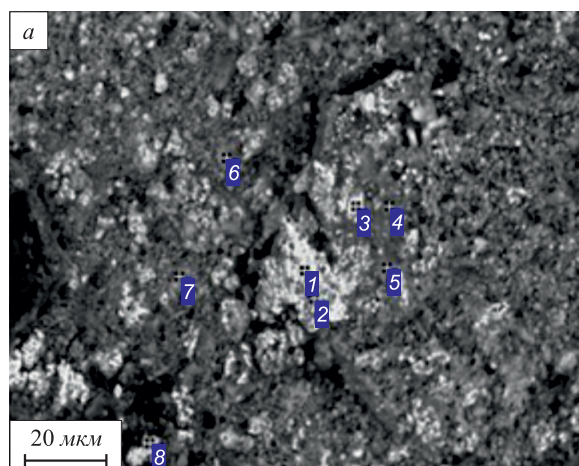
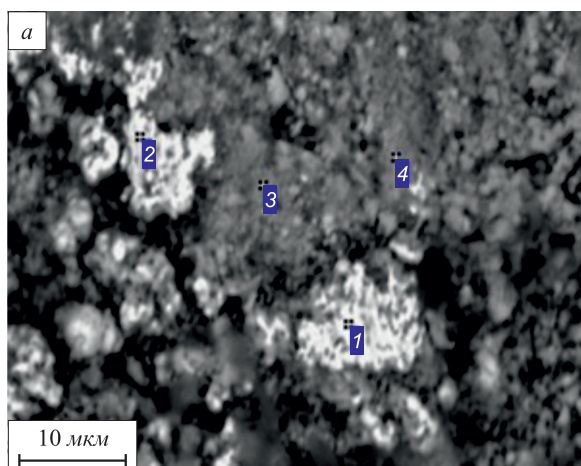


Рис. 4. Изображение в обратных электронах участков (a, b) образца красного шлама после восстановления в водороде (режим 2)

Таблица 4

## Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца красного шлама после восстановления в водороде

Номер рисунка, спектра	Элементный состав в точках замера, % (по массе)																		
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb	Ni	Th	U	O	Σ
Рис. 4, а, сп. 1	0,28	0,03	0,75	0,58	0	0,14	0,04	3,32	1,00	–	–	0,09	87,02	0	0,13	0,11	–	0,55	94,05
Рис. 4, а, сп. 2	1,06	0,08	0,90	0,71	0,07	0,20	0,08	1,04	0,80	–	–	0,11	89,68	0,08	0,10	0,11	–	2,14	97,18
Рис. 4, а, сп. 3	2,31	0,58	8,23	5,70	0,04	1,48	0,07	14,16	5,50	–	–	0,60	19,12	0	0	0,27	–	29,45	87,51
Рис. 4, а, сп. 4	1,61	0,21	8,10	4,12	1,75	1,88	0	17,51	1,93	–	–	0,52	24,56	0	0,10	0	–	30,65	92,94
Рис. 4, б, сп. 1	0,86	0,10	1,64	0,35	0	0,17	0,06	0,24	0,30	0,03	0,11	0,24	96,01	–	–	0,11	0	0	100,28
Рис. 2, б, сп. 2	1,92	0,15	3,12	0,44	0	0,33	0,07	0,46	0,30	0,01	0,01	0,19	93,65	–	–	0	0	0,52	101,27
Рис. 4, б, сп. 3	0,93	0,18	2,94	0,39	0	0,15	0,05	0,61	0,26	0,05	0	0,28	96,30	–	–	0	0	1,79	103,93
Рис. 4, б, сп. 4	5,01	0,53	26,57	2,32	0,16	1,56	0,07	1,80	1,25	0,09	0	3,26	15,30	–	–	0	0	24,86	82,86
Рис. 4, б, сп. 5	3,00	0,44	23,85	2,37	0,08	1,99	0,02	6,75	1,10	0	0,04	2,26	16,22	–	–	0	0	27,04	85,58
Рис. 4, б, сп. 6	11,98	0,46	15,66	16,44	0,13	0,39	1,14	2,76	1,02	0,08	0	0,42	3,86	–	–	0,28	0,35	32,23	87,21
Рис. 4, б, сп. 7	3,47	0,62	7,15	5,30	0,25	0,37	0,34	12,54	9,15	0,16	0	0,94	5,07	–	–	0	0	18,27	63,67
Рис. 4, б, сп. 8	3,17	0,11	2,25	1,55	0	0,50	0,08	1,46	0,73	0,05	0	0,32	81,78	–	–	0	0,26	0	92,33
Рис. 4, с, сп. 1	2,28	0,27	43,09	0	0,14	0,95	0,19	1,11	0,02	0,02	–	0,38	5,05	–	–	0,33	–	43,73	97,54
Рис. 4, с, сп. 3	2,28	0,27	43,96	0,08	0,19	0,60	0,30	1,10	0,02	0,05	–	0,83	5,26	–		0,14	–	44,36	99,43
Рис. 4, с, сп. 4	2,20	0,25	42,55	0,10	0,08	0,89	0,22	1,01	0,04	0	–	0,36	5,17	–	–	0,27	–	43,16	96,30
Рис. 4, с, сп. 5	1,91	0,25	42,74	0	0,16	0,94	0,17	1,17	0,05	0	–	0,45	4,35	–	–	0,19	–	43,02	95,41

Примечание. (–) – не обнаружен



алюмосиликатам в исходном шламе [7]. При этом как в исходном шламе, в шламе после обжига в слабовосстановительной атмосфере так и в данном случае мелкодисперсные кристаллы относительно чистых оксидов железа и кристаллы  $\alpha$ -железа окружены железистыми алюмосиликатами. По спектрам характеристического рентгеновского излучения элементов как в точках (см. табл. 4), так и по объему (рис. 5) видно, что щелочные элементы Na, K, а также S и P начинают концентрироваться в алюмосиликатах, однако их содержание в оксидах железа и в  $\alpha$ -железе остается значительным.

Восстановительной обработкой при относительно низких температурах (350 – 500 °С) [2, 3] и при температурах вплоть до 1075 °С [5, 6] магнитной сепарацией не удастся разделить магнитную (железосодержащую) и немагнитную составляющую обожженного красного шлама. В данной работе авторы получили аналогичный результат. Объясняется это тем, что основное количест-

во частиц магнитных фаз до температуры 1075 °С остаются мелкодисперсными и сросшимися с немагнитными алюмосиликатами. Эффект роста кристаллов магнитной фазы при температурах 1075 °С перекрывается началом плавления алюмосиликатных фаз и их дальнейшего сращивания с кристаллами магнитной фазы [6]. На опытно-промышленных установках показано [8, 9], что по технологическим условиям максимальная температура восстановительного обжига красного шлама не должна превышать 1000 – 1050 °С, т.е. в промышленных условиях простым восстановительным обжигом невозможно добиться роста кристаллов магнитной фазы и, соответственно, эффективного магнитного разделения продукта обжига.

Таким образом, проведенные исследования структуры красного шлама УАЗ после термической обработки в восстановительных средах и анализ аналогичных исследований показали, что добиться эффективной

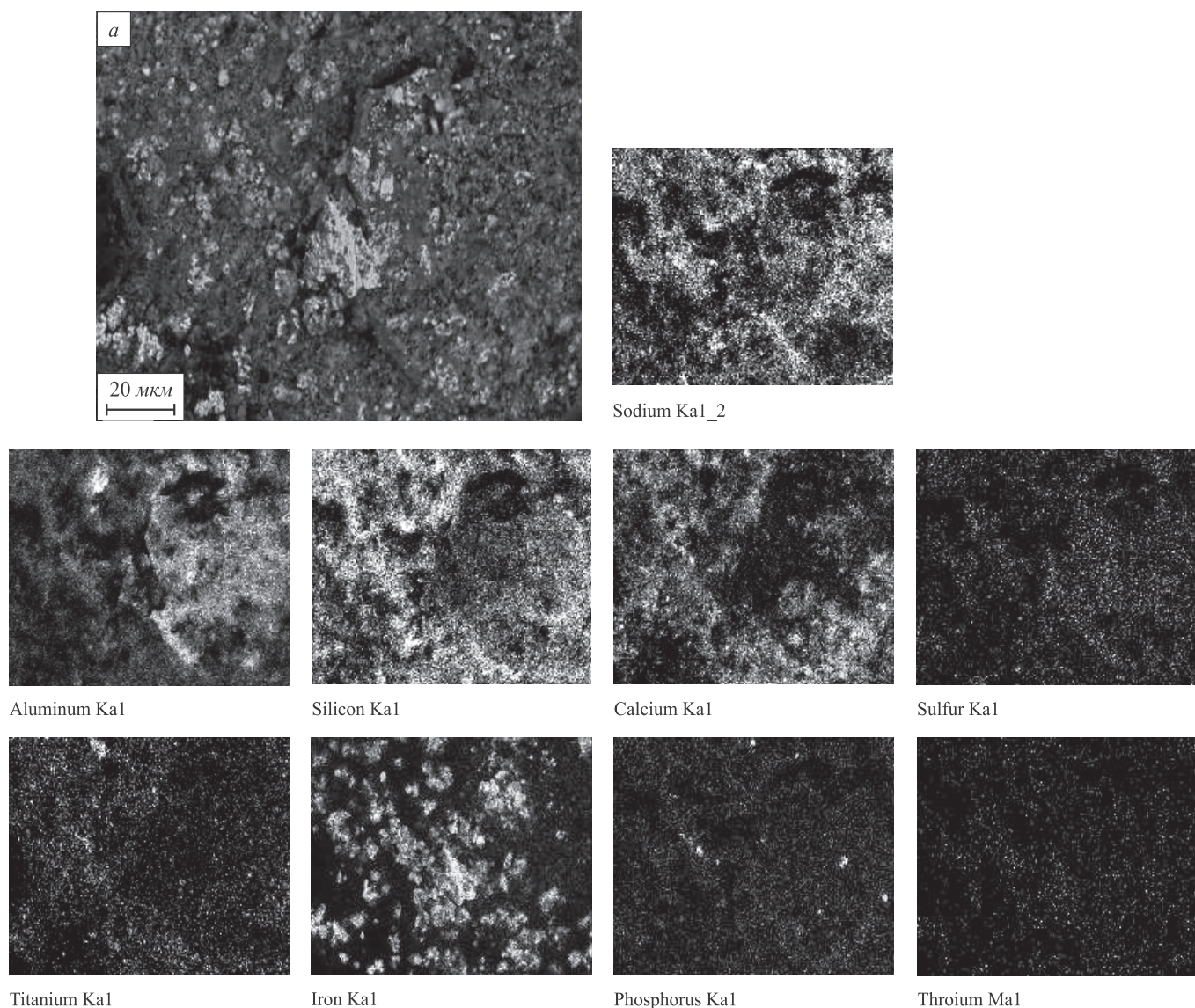


Рис. 5. Растровое изображение зерен участка брикета красного шлама после восстановления в водороде (режим 2): а – в обратных электронах; остальные – в рентгеновском характеристическом излучении элементов в соответствии с их названиями

магнитной сепарации можно будет только при условии разработки способа физико-химического воздействия на рост кристаллов магнитных фаз, образующихся при восстановительном обжиге в интервале температур 800 – 1000 °С.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mishra B., Slavik M., Kirkpatrick D. Recovery and utilization of iron from red mud. EPD Congress 2000, Proceedings of sessions and Symposia held during the TMS Annual Meeting, Nashville, TN, United States, Mar. 12-16, 2000. P. 149 – 156.
2. Xiang Q., Liang X., Schlesinger M.E. and Watson J.L. // The Minerals, Metals and Material Society. 2001. P. 157 – 162.
3. Zhang X., Schlesinger M.E. and Watson J.L. The Recovery of Iron and other Metal Values. The Recycling and Waste treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 June 2002. Lulea, Sweden.

4. Mishra B., Staley A., Kirkpatrick D. // Minerals and Metallurgical Processing. 2002. No. 19 (2). P. 87 – 94.
5. Egyhazy T., Kovacs J., Fulop T., Solymor K. // TRAVAUX de l'ICSOBA, 2004. Vol. 31. No. 35. P. 77 – 86.
6. Egyhazy T., Kovacs J., Fulop T., Solymor K. // TRAVAUX de l'ICSOBA. 2005. Vol. 32. No. 36. P. 1 – 12.
7. Подгородецкий Г.С., Горбунов В.Б., Коровушкин В.В., Панов А.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 3. С. 24 – 29.
8. Современное состояние и перспективы комплексной переработки красных шламов глиноземного производства зарубежом. – М.: ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, 1975. – 40 с.
9. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.

© 2012 г. Г.С. Подгородецкий, В.Б. Горбунов, В.В. Коровушкин, А.В. Панов  
Поступила 24 февраля 2012 г.

УДК 669.187.66.045

Э.Э. Меркер, Е.А. Черменёв, А.В. Сазонов

Старооскольский технологический институт

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОПЛАВКИ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ ОКАТЫШЕЙ ПРИ ИХ НЕПРЕРЫВНОЙ ПОДАЧЕ В ВАННУ ДУГОВОЙ ПЕЧИ

В современных условиях развития электросталеплавильного производства перспективным [1, 2] является процесс электроплавки стали с применением непрерывной загрузки окатышей в ванну дуговой печи в пространство вблизи воздействия электрических дуг на поверхность металла [3].

Для оценки эффективности режима электроплавки стали с применением метода подачи железорудных металлизированных окатышей (ЖМО) в ванну дуговой печи через полые электроды [1] разработали экспериментальную печную установку [2], которую использовали для имитирования режима плавления ЖМО в железноуглеродистом расплаве агрегата [3].

Время свободного падения окатыша в разреженном потоке ЖМО, подаваемого через полый электрод (рис. 1) в расплав тигля определяли [3] из условия:

$$\frac{a_2 \tau_{\text{пад}}^2}{2} + V_x \tau_{\text{пад}} - h = 0, \quad (1)$$

где  $a_2$  – ускорение движения окатыша, м/с<sup>2</sup>;  $V_x$  – скорость падения окатыша на выходе из отверстия электрода, м/с;  $\tau_{\text{пад}}$  – время падения окатыша, с;  $h$  – высота падения окатыша, равная длине электрической дуги, м.

Из выражения (1) следует, что  $\tau_{\text{пад}} = (\sqrt{V_x^2 + 2ha_2} - V_x) / a_2$ . Из физических условий падения окатыша в полости электрода (рис. 1, а) имеем:

$$H = \frac{g \tau_{\text{пад}}^2}{2}; V_x = g \tau_{\text{пад}}; H = \frac{V_x^2}{2g}, \text{ т.е. } V_x = \sqrt{2gH}, \quad (2)$$

где  $H$  – высота электрода, м;  $g$  – ускорению свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

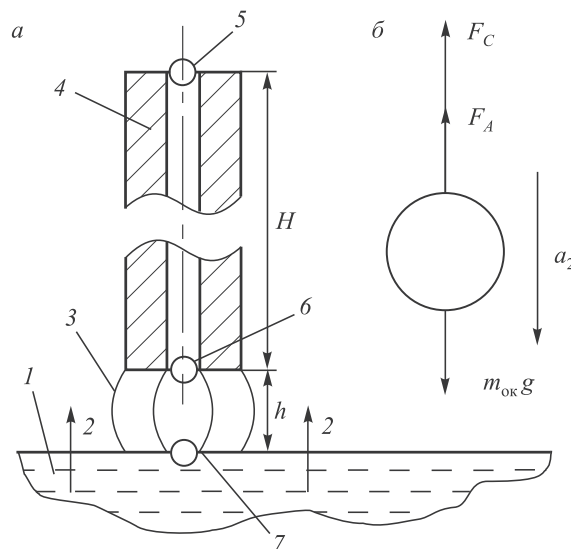


Рис. 1. Схема движения окатыша по осевому отверстию электрода (а) и распределение сил при его падении в расплав (б):

1 – расплав; 2 – отходящие газы; 3 – электрическая дуга; 4 – полый графитированный электрод; 5 – окатыш на входе в отверстие электрода; 6 – окатыш на входе в объем дуги; 7 – окатыш в ванне расплава;  $H$  – высота электрода;  $h$  – путь движения окатыша в дуге