

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКА ОТ ВЫПЛАВКИ МЕДИ

Кожемяко К.В., Матюхин В.И., Михеенков М.А.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

В настоящее время на предприятиях черной цветной металлургии накоплено значительное количество шлаков, комплексная переработка которых с одновременным извлечением нескольких ценных продуктов затруднена вследствие значительного содержания в них стеклофазы и труднообогащаемого соединения железа – фаялита ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Фаялит не обладает магнитными свойствами, поэтому его невозможно отделить магнитной сепарацией. Кроме того, он занимает промежуточное положение по истинной плотности между силикатными материалами и оксидами железа, поэтому его практически невозможно выделить в силикатную или ферритную части пневматическими способами обогащения. Наиболее распространенным способом разделения фаялита на металлическую и силикатную составляющие на настоящий момент считалась восстановительная электроплавка фаялита в дуговых печах с восстановлением железа и переводом его в жидкий расплав, а силикатной составляющей в жидкий шлак. Однако данная технология отличается значительной энергоемкостью и не позволяет одновременно получить высококачественные сплавы металла и шлаков с ценными свойствами. Кроме того, шлаки цветной металлургии содержат определенное количество ценных цветных металлов, которые при подобной переработке безвозвратно теряются. В частности медные шлаки содержат медь и цинк, металлы платиновой группы – платину, палладий и родий.

This time, ferrous non-ferrous metals accumulated a significant amount of slag, complex processing that while withdrawing several valuable products is difficult due to the significant content of the glass phase and rebellious compounds of iron – fayalite ($2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$). Fayalite has no magnetic properties, so it can not be separated by magnetic separation. In addition, it takes an intermediate position between the true density of the silicate materials and iron oxides, therefore it is virtually impossible to distinguish a silicate or a ferrite of the pneumatic means of enrichment. The most common method of separation of fayalite on the metal and silicate components currently considered reconstructive electrofusion fayalite in arc furnaces with recovery of iron and turn it into a liquid melt and silicate component in the liquid slag. However, this technology has considerable power consumption and allows you to simultaneously obtain high quality metal alloys and slags with valuable properties. In addition, non-ferrous slags contain a certain amount of valuable non-ferrous metals, in which similar processing irretrievably lost. In particular slag containing copper and zinc, copper, platinum group metals – platinum, palladium and rhodium.

Для осуществления качественной комплексной переработки шлаков были проведены серии опытов.

При выполнении данной работы получены результаты, которые позволяют предложить технологию и оборудование по комплексной переработке имеющихся на ОАО «СУМЗ» отходов – фосфогипса и хвостов флотации от переработки медного шлака.

С учетом результатов экспериментальных исследований предлагается комплексная переработка отходов ОАО «СУМЗ» по следующей схеме:

- выщелачивание фосфогипса с извлечением РЗМ с использованием ионообменных смол;
- выщелачивание хвостов флотации медного шлака с извлечением меди, цинка и мышьяка с использованием ионообменных смол;
- переработка фосфогипса в искусственный гипсовый камень;
- восстановительный обжиг с введением в хвосты флотации карбонатов кальция и восстановителя, в результате которого разрушается фаялит и стеклофаза с образованием кристаллических силикатных материалов – силикатов и алюминатов кальция различной основности;
- при восстановительном обжиге улетучиваются остатки цинка и мышьяка, улавливаются в кондиционерах, окончательно кондиционируются и разделяются выщелачиванием;
- после восстановительного обжига восстановленное железо и силикатные материалы разделяются различными способами (магнитная, электростатическая, пневматическая сепарации);
- железный концентрат брикетируется и отправляется металлургам для переработки;
- силикатный компонент либо отправляется на совместный помол с ИГК для производства тампонажного цемента, либо дошихтовывается и обжигается на портландцементный клинкер;
- портландцементный клинкер измельчается совместно с искусственным гипсовым камнем на портландцемент.

В результате реализации подобной переработки извлекается и концентрируется мышьяк, и производится несколько ценных продуктов – цветные металлы (медь и цинк), железный концентрат, тампонажный портландцемент и общестроительный портландцемент высокого качества.

На первом этапе работы изучались процессы металлизации сидеритовой породы при обжиге. Результаты испытаний показали, что в процессе восстановительного обжига можно получить продукт с высоким содержанием $Fe_{общ}$, приближающимся к теоретически максимально достижимым результатам при полной металлизации сидерита после декарбонизации. Результаты обжигов также свидетельствуют, что продукт обжига содержит значительное количество MgO , который, попадая в шлак, снижает его качество. Это связано с тем, что в кристаллической решетке сидерита Mg^{2+} может изоморфно замещать Fe^{2+} , образуя с ним изоморфный ряд твердых растворов. Твердые растворы разделить обычными методами обогащения практически невозможно.

Результаты химического анализа продуктов обжигов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа продуктов обжига

Материал	Содержание, мас. %			
	$Fe_{общ}$	MgO	Остальное (CaO, SiO_2, Al_2O_3)	$\Delta m_{прк}$
Сидерит сырой	35,0	12,0	17,1	35,9
Теоретически максимально достижимые результаты при полной металлизации	54,6	18,7	26,7	0
Сидерит, обожженный на воздухе	54,4	18,8	26,8	0
Сидерит, обожженный в атмосфере CO_2	52,8	19,2	28,0	0

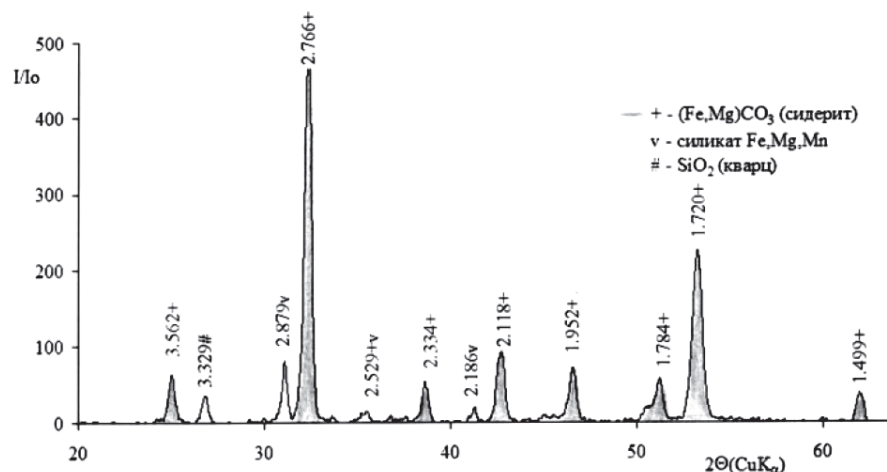


Рис. 1. Данные РФА сырого сидерита

На рис. 1 приведены данные качественного РФА сырого сидерита, а на рис. 2 данные РФА сидерита, обожженного при температуре 1200 °С.

Данные РФА обожженного сидерита свидетельствуют, что продукты обжига содержат значительное количество шпинелида – магнезиоферрита $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ из группы магнетита. Это означает, что в условиях обжига Fe^{2+} сидерита преобразуется в Fe^{3+} магнезиоферрита. Термодинамически такой переход возможен даже в восстановительных условиях за счет окисления Fe^{2+} продуктами разложения карбонатов с преобразованием CO_2 в CO . Магнезиоферрит, как и все шпинели, характеризуется высокой твердостью, отсутствием спайности, химической и термической устойчивостью.

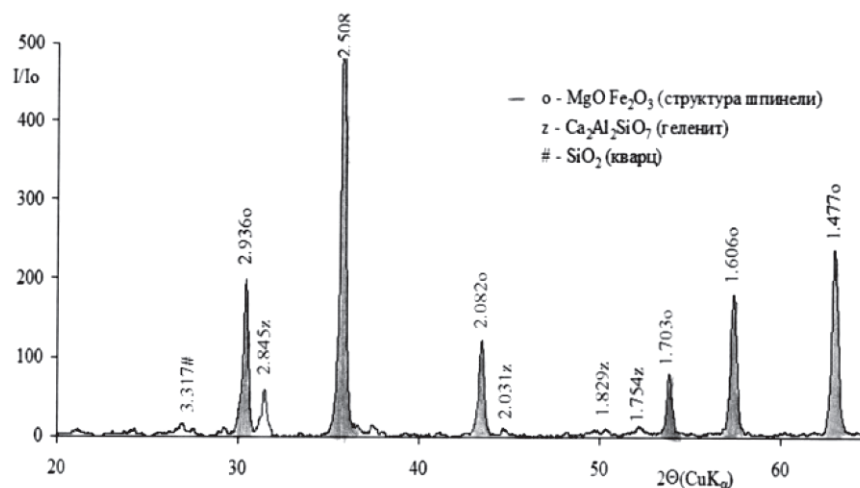


Рис. 2. Данные РФА сидерита, обожженного при 1200 °С

Таблица 2

Термодинамический анализ реакций образования $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

№ п/п	Реакция	Величина ΔG° , кДж/моль при температуре, К				
		298	350	400	450	1500
1	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	+7,0	-21,3	-103,3	-239,2	-15450,0
2	$2(\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2\text{SiO}_2 + 3\text{C} = 2(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	+311,6	+244,1	+103,5	-111,2	-22210,0
3	$2(\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	+28,6	-25,6	-186,8	-452,1	-30240,0
4	$2(\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{SiO}_2 + 3\text{C} = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	+326,1	+260,0	+123,3	-84,9	-20100,0

Для получения из сидеритов продукта с высоким содержанием металлизированного железа не достаточно осуществлять только восстановительный обжиг, необходимо еще предпринять меры для химического разделения магнезиоферрита $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и снижения содержания в продуктах обжига MgO .

Нами прорабатывались два теоретически возможных пути такого разделения.

– Разрушение магнезиоферрита в процессе восстановительного обжига с последующим разделением продуктов обжига на металлоконцентрат и силикатный концентрат, снижая таким образом содержание MgO в металлоконцентрате.

– Разрушение магнезиоферрита в процессе восстановительного обжига с формированием в продуктах обжига значительного содержания металлизированного железа и силикатной фазы, не снижающей свойств шлака.

Для определения возможности протекания реакций образования метасиликата магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ был проведен термодинамический анализ данных реакций с восстановителем и без него. Результаты термодинамических расчетов представлены в табл. 2.

Результаты термодинамического анализа свидетельствуют, что протекание реакций образования метасиликата магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ возможно начиная с температуры 335 К*, при этом видно, что во всем температурном интервале, начиная с температуры 335 К, термодинамическое предпочтение образования форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ выше, чем метасиликата магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

Реакции образования метасиликата магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ с одновременным восстановлением гематита до металлического железа возможны с температур соответственно 431 К и 395 К.

* Термодинамический расчет возможности разрушения магнезиоферрита осуществлялся на уже синтезированном продукте, который в реальных условиях образуется только после разложения карбонатов (678 К), т.е. реальная температура разрушения магнезиоферрита без восстановления гематита равна $335 + 678 = 1013$ К, а с восстановлением гематита 1073 К и 1109 К.

Выводы

1. В результате обжига сидерита образуется магнезиоферрит, имеющий структуру шпинели, характеризующийся высокой прочностью и термостойкостью, плохо поддающийся обогащению.
2. Образование магнезиоферрита затрудняет извлечение из него железа и при простой металлизации образуется трудноразделимая смесь восстановленного железа и оксида магния.
3. Для разрушения магнезиоферрита предлагается осуществлять восстановительный обжиг с одновременным воздействием на фазовый состав смеси путем введения в нее различных добавок.
4. Термодинамический анализ процесса и его экспериментальная проверка подтверждают возможность реализации такого процесса.
5. Проверяется два принципиально различных способа воздействия на фазовый состав сидерита и его обогащения.
6. Работы по обоим направлениям продолжаются.