

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ШЛАКА СУЛЬФИДНОЙ МЕДНОЙ ПЛАВКИ

А.А. Лыкасов, А.Н. Матонин, И.Г. Вертий, А.А. Кимяшов

PHASE TRANSFORMATIONS DURING OXIDIZING ROASTING OF COPPER SULPHIDE SMELTING SLAG

A.A. Lykasov, A.N. Matonin, I.G. Verty, A.A. Kimyashov

Обсуждаются результаты фазовых превращений в шлаке сульфидной плавки при его окислительном обжиге в атмосфере воздуха в широком интервале температур.

Ключевые слова: фаялит, шлак сульфидной плавки.

The paper describes the results of phase transformations occurring in sulphide smelting slag during oxidizing roasting under air atmosphere in a wide temperature range.

Keywords: fayalite, sulphide smelting slag.

Одной из важнейших проблем современности является утилизация отходов металлургического производства. Например, за продолжительный период медеплавильного производства на Урале накоплено такое количество отвального шлака сульфидной плавки, что окружающая среда испытывает серьезную экологическую нагрузку. Часть шлака в настоящее время используется для изготовления строительных материалов и это уменьшает объем отвального продукта, но не решает задачу организации безотходного производства. Более того, такое использование техногенного продукта не является эффективным.

Шлак содержит много полезных элементов, которые являются объектами металлургических

производств. В таблице приведен элементный состав шлака сульфидной плавки Карабашского медеплавильного завода (КМЗ).

Как видно, в нем очень много железа, что привлекательно для производства железных сплавов. Однако прямое использование его для этих целей осложняется высоким содержанием цинка, меди, свинца и некоторых других цветных металлов. Но это не единственный пример возможного использования этого техногенного сырья. Поэтому целесообразным является исследование разнообразных способов переработки шлака с целью получения полезного продукта.

В настоящей статье обсуждаются результаты фазовых превращений в шлаке сульфидной плавки

Элементный состав шлака сульфидной плавки КМЗ

Вещество	Содержание, мас. %	
	Исходный шлак	Окисленный шлак
Fe	40,910	41,420
Ba	0,610	0,000
Cr	0,048	0,028
Al	1,760	1,820
Ca	2,880	2,520
Co	0,024	0,019
Si	11,850	11,800
Mn	0,280	0,290
Mg	0,830	0,720
Ni	0,019	0,020
K	0,350	0,240
Zn	3,100	3,720
Pb	0,450	0,490
Cu	0,520	0,540
P	0,025	0,010
V	0,006	0,006
Ti	0,110	0,095

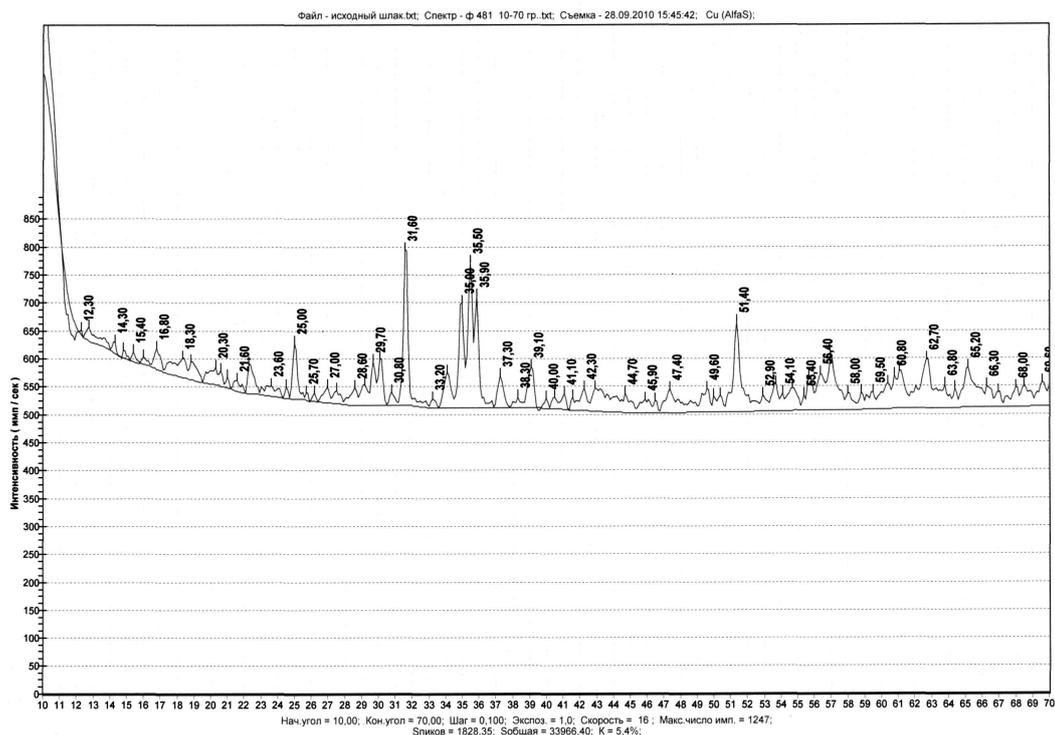


Рис. 1. Рентгенограмма образца исходного шлака

при его окислительном обжиге в атмосфере воздуха в широком интервале температур.

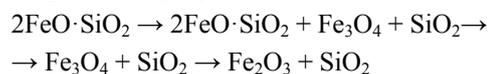
Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), обезжележенный шлак КМЗ представляет собой достаточно сложную оксидную систему. Основным составляющим ее является фаялит (согласно данным работы [1] – раствор магнетита в фаялите). В значительных количествах в шлаке содержится магнетит. Часть цинка, железа и кальция связаны с серой в сульфиды. Кальций присутствует также в форме соединений с железом, типа CaFe_5O_7 и $\text{CaFe}_7\text{O}_{11}$.

По дисперсному составу шлак представляет собой порошок с размером частиц от 7,5 до 40 мкм.

Исследованием фазовых равновесий в системе Fe–Si–O [1] при температурах 1100–1300 К установлено, что фаялит даже при этих температурах устойчив в широком интервале давления кислорода в газовой фазе. Например, при температуре 1273 К интервал равновесного ему давления кислорода (атм) $-15,6 < \lg P_{\text{O}_2} < -9$. При низких давлениях кислорода равновесными фаялиту фазами являются железо и кремнезем. Полное диспропорционирование фаялита на железо и кремнезем должно происходить при $\lg P_{\text{O}_2} < -15,6$, при парциальном давлении кислорода в газе гораздо меньшем, чем при восстановлении железа из вюститита ($\lg P_{\text{O}_2} < -14,9$).

При окислительном потенциале системы, соответствующем при 1273 К $-10,8 < \lg P_{\text{O}_2} < -9$, фаялит диспропорционирует с образованием маг-

нетита и кремнезема. При дальнейшем окислении равновесными фазами становятся гематит (раствор кремнезема в гематите [1]) и кремнезем. Таким образом, при высокотемпературном обжиге фаялита на воздухе ($P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм) должны происходить фазовые превращения



с образованием продукта, состоящего из гематита и кремнезема.

Согласно этому исследованию следует ожидать, что при окислении шлака на воздухе при температурах 1100–1300 К должно происходить диспропорционирование фаялита с образованием магнетита и кремнезема и последующее окисление магнетита до гематита. Не исключено, что образующиеся активные продукты разложения фаялита будут реагировать с другими соединениями шлака.

Опытами, проведенными при температуре 1250 К, установлено, что при окислении шлака на воздухе в течение 6 часов его масса разделилась на два продукта (рис. 2).

Верхняя часть (I) представляет собой пористый спек, состоящий в основном из гематита. Химический состав продукта не отличается от исходного (см. таблицу). Единственное отличие по элементному составу в том, что в этой массе практически не осталось натрия (согласно данным микрорентгеноспектрального анализа). Пористость продукта, определенная по стандартной технологии [2], составляет $(48 \pm 2) \%$.

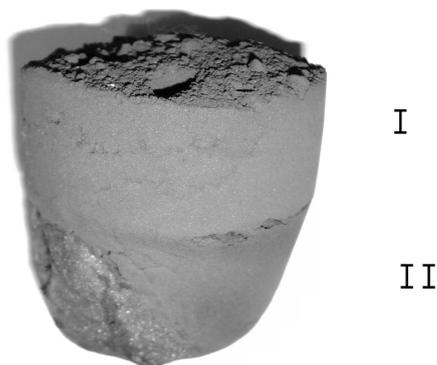


Рис. 2. Образец исходной шихты,
окисленной при 1250 К в течение 6 ч

Нижняя часть (II) продукта окислительного обжига шлака представляет собой монолит черного цвета. По данным рентгеновского анализа – это смесь оксидов, большая часть которых имеет структуру шпинели. Кремний связан в двукальциевый силикат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и железистый волластонит ($(\text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_3$). Элементный состав этой части исследуемого продукта не отличается от исходного состава шлака. Наблюдаемое различие в свойствах верхней и нижней частей продукта окисления шлака объясняется, по-видимому, образованием легкоплавких силикатов натрия. Стекая в нижнюю часть шихты, силикаты «цементируют» окисленную шихту в прочный монолит. К тому же они бронируют продукты разложения фаялита и затрудняют доступ окислителя к магнетиту. В результате не происходит окисления магнетита до гематита.

При окислении шлака в течение шести часов, но при температуре ниже 1173 К, вышеприведенная картина не наблюдается. Продукт окисления шлака представляет собой уплотненный порошок красного цвета. По данным РФА основной составляющей его является гематит.

Фазовые изменения при обжиге в этих условиях также связаны с диспропорционированием фаялита. Установлено, что полное разложение фаялита при нагреве шихты в атмосфере воздуха со скоростью 12 °/мин наблюдается при температуре 1070–1090 К. Уплотнение порошка происходит только при диспропорционировании фаялита, так как при повторном нагреве предварительно измельченного, окисленного материала при температурах 1120–1170 К уплотнение его не происходило.

Таким образом, при окислительном обжиге шлака сульфидной медной плавки на воздухе при температурах выше 1073 К основные фазовые изменения связаны с диспропорционированием фаялита на магнетит и кремнезем и последующим окислением магнетита до гематита. При этом кремнезем частично связывается в силикаты, а частично остается в окисленном продукте в виде аморфного SiO_2 .

Литература

1. Кимяшов, А.А. Фазовые равновесия в системах Fe-Al-O и Fe-Si-O : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Челябинск, 2011. – 19 с.
2. Огнеупоры и огнеупорные изделия. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – Ч. 3. – С. 61–63.

Поступила в редакцию 28 ноября 2011 г.