

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ШЛАКА СУЛЬФИДНОЙ МЕДНОЙ ПЛАВКИ ПРОДУКТАМИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДИСТЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1320 К

А.А. Лыкасов, Г.М. Рысс, И.С. Власова

Обсуждаются результаты экспериментального исследования фазовых превращений в шлаке сульфидной медной плавки при его восстановлении продуктами газификации углеродистых восстановителей при температуре 1320 К. Предложен механизм процесса восстановления.

Ключевые слова: фаялит, шлак сульфидной плавки, механизм процесса восстановления, фазовые превращения.

Для разработки технологии утилизации отходов медеплавильного производства необходимо исследовать процессы, протекающие при переработке таких отходов различными способами. Цель настоящей работы – исследование фазовых превращений в шлаке сульфидной медной плавки при его обработке продуктами газификации углеродистых восстановителей.

В работе исследовали шлак Карабашского медеплавильного завода после флотационного обезжелезивания. Химический состав шлака приведен в табл. 1 [1], из которой видно, что шлак состоит, в

основном, из железа, кремния и кислорода.

По данным рентгеновского фазового анализа основная часть железа связана с кремнеземом в оливин, близкий по составу к фаялиту. Кроме того значительная часть железа присутствует в шлаке в виде оксидов, преимущественно магнетита, что вызвано значительным переокислением шлака в процессе плавки [2]. Шлак содержит также заметные количества сульфидов цветных металлов и ферритов кальция. По данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), результаты которого приведены в табл. 2, кроме фаялита в шлаке

Таблица 1

Химический состав шлака, мас. %

Элемент	Fe	Al	Ca	Si	Mg	K	Zn	Pb	Cu
Содержание	40,910	1,760	2,880	11,850	0,830	0,350	3,100	0,450	0,520
Элемент	Ba	Cr	Co	Mn	Ni	P	V	Ti	O*
Содержание	0,610	0,048	0,024	0,280	0,019	0,025	0,006	0,110	36,228

* Содержание кислорода определено по разности.

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа порошка исходного шлака, ат. %

Номер спектра	Элементы														Фаза
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ba	Pb	
1	55,86	0,6	23,85	0,51	17,06	0,58	0,25				1,29				Оливин
2	54,63		0,56		15,34						27,43	2,04			Фаялит
3	50,97			2,6							44,47	1,96			Вюстит
4	56,38		0,91		15,57						24,32	2,81			Фаялит
5	59,41			4,26	20,46		0,75	1,21			11,6	1,72		0,59	«Si2»
6	55,85		2,96	0,48	15,75			0,48			23,27	1,19			Фаялит
7	57,06		0,95	4,4	17,33	0,54		1,84			16,8	1,06			
8	60,86			4,72	17,73	0,42		5,73	0,22		9,74	0,58			«Si1»
9	58,98			4,52	18,01	0,77		6,28	0,24		10,23	0,97			«Si1»
10	59,96			6,92	17,86	0,86	0,5	2,17	0,42		7,63	3,67			«Si2»
11	51,8			2,2	0,49						41,87	3,65			Вюстит
12	58,56			5,21	22,68		1,44				9,3	2,81			«Si2»
13	58,76			5,45	19,47	0,75	0,65	1,19			8,8	4,58	0,34		«Si2»
14	51,49										48,51				Вюстит
15	54,64				15,92			0,41			25,92	3,11			Фаялит
16	52,34				2,26	8,96		0,62			27,29			8,52	PbS

Окончание табл. 2

Номер спектра	Элементы														Фаза
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ba	Pb	
17	58,67	3,15		8,57	21,74		3,65	1,43			1,64		0,82	0,32	Щелочная
18	55,37				15,3			0,41			27,52	1,4			Фаялит
19	55,95		1,68		15,22			1,17		0,26	23,67	2,04			Фаялит
20	57,46			3,06	17,57	1,21		6,97	0,34		11,77	1,63			«Si1»
21	57,07		2,2	3,15	16,51	0,45		6,47		0,3	13,35	0,52			«Si1»
22	51,84		0,66	2,96	2,44			0,58	0,7		40,07	0,76			Вюстит

Таблица 3

Химический состав силикатных фаз, ат. %

Наименование фаз	Элементы					
	Fe	Al	Ca	Si	K + Na	Прочие
«Щелочная»	~ 1,5–2	~ 8	~ 1,5	> 20	~ 7	Ba, Pb
«Si1»	~ 10	~ 5	~ 6–7	~ 17–18	–	до 1 S,
«Si2»	~ 8–9	до 7	~ 1–2	~ 20–23	–	Zn

присутствуют еще три силикатные фазы, состав которых приведен в табл. 3.

Силикаты щелочных металлов имеют низкие температуры плавления [3]. Следовательно, наличие в шлаке «щелочной» фазы несомненно должно сказаться на температуре начала плавления шлака. Для определения этой температуры была получена дериватограмма шлака, показанная на рис. 1. Из неё видно, что агрегатное превращения протекает в интервале температур 1215–1310 К. Эти температуры значительно ниже как температуры плавления фаялита (1478 К), так и температуры плавления эвтектической смеси фаялита и вюстита FeO_x (1450 К). Таким образом, восстановление шлака при температуре 1320 К должно сопровождаться агрегатным превращением, что, в свою очередь, должно отразиться на механизме и кинетике процесса.

Восстановление шлака проводили в колоколообразном устройстве [4], представлявшем собой

перевернутый корундовый тигель, верхнюю часть которого заполняли порошком шлака, а остальную часть – восстановителем. Для исключения контакта шлака с восстановителем и тиглем его защищали углеграфитовой тканью. Взаимодействие шлака с тканью при температуре опытов не наблюдалось. В качестве восстановителя в опытах использовали древесный (березовый) уголь БАУ-А, полукокс, сажу, графит литейный марки ГЛ1, беззольный графит ГСМ и очищенный графит марки С12. Шихту нагревали до 1320 К в течение двух часов, а затем выдерживали при этой температуре 7 часов. По окончании опыта устройство извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Образцы после завершения опыта представляли собой продукт с явными признаками плавления. Остывшие после опытов образцы распилили, их внутреннюю часть отшлифовали и отполировали на алмазной пасте. Обработанные таким образом поверхности образцов проанализировали методом МРСА.

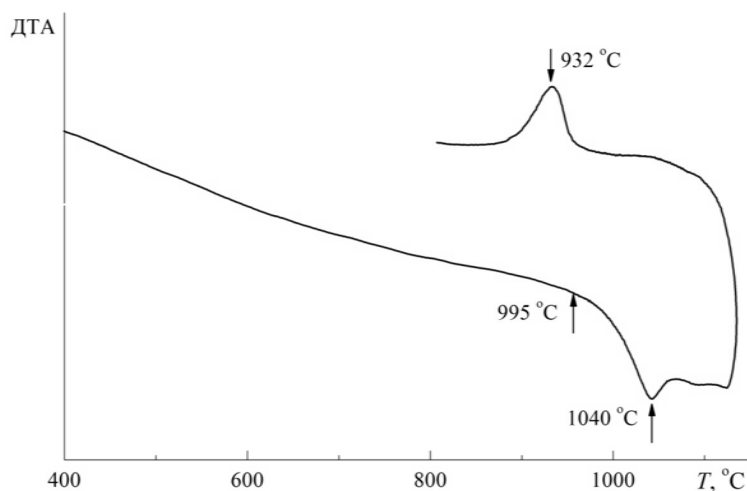


Рис. 1. Дериватограмма шлака сульфидной медной плавки

Результаты восстановления существенно зависели от вида восстановителя. В опытах с использованием древесного угля, полукокса, сажи и графита ГЛ1 образцы имели форму «полого ореха» или уплотненной массы с большими газовыми порами внутри. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в процессе восстановления в образцах произошли нижеперечисленные фазовые превращения. Значительная часть фаялита претерпела превращение с образованием металлического железа, твердого раствора железа в кремнеземе и фазы, в которой часть железа в структуре фаялита замещена магнием и алюминием (эту фазу назвали «замещенный фаялит»). Эта фаза очень близка по составу к силикатной фазе «Si1» (см. табл. 3). В ней атомное отношение Fe/Si ~ 0,5–0,6 вместо 1,6–1,8 в «фаялите». Существенно возросло, по сравнению с «фаялитом», содержание магния (до 6 ат. %), увеличилась концентрация кальция (до 4–6 ат. %), появился алюминий (до 1 ат. %). Элементный состав «щелочной» фазы при восстановлении практически не изменился, за исключением существенного возрастания содержания железа от исходных ~ 1,6 до ~ 10 ат. %. Силикатные фазы «Si1» и «Si2», а также оксиды железа (фаза «FeO_x») в восстановленных образцах не обнаружены. Сульфиды не претерпели изменения, а их количество даже выросло, особенно при использовании сажи, содержащей много серы.

Наиболее существенные фазовые изменения произошли во внешних зонах образцов. Поверхность образцов покрылась металлическим железом, к которому примыкает зона восстановленного фаялита (рис. 2). По мере увеличения времени восстановления масса слоя железа на поверхности образцов значительно возрастала. В восстановленной зоне внутри образцов железо не обнаружено, т. е. в процессе восстановления железо доставлялось к поверхности, образуя на ней металлический слой. Возможно, что в этом процессе активное участие принимает расплавленная «щелочная» силикатная фаза, присутствующая в зоне восстановления. Как уже отмечалось, эта фаза при восстановлении заметно обогащалась железом.

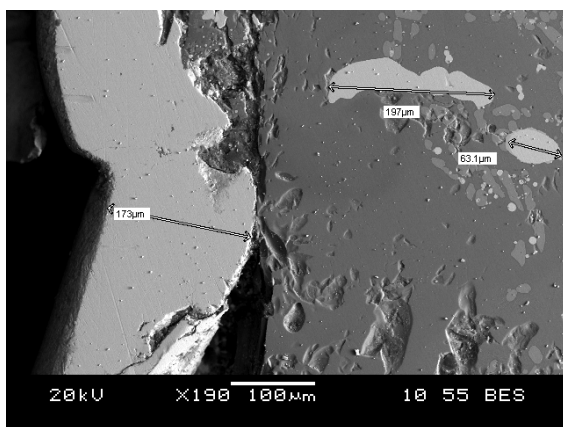


Рис. 2. Поверхность образца после восстановления с использованием древесного угля (светлая фаза – железо)

Внутренние зоны образцов со стороны замкнутой газовой полости не претерпели существенных изменений ни по фазовому, ни по химическому составу. Очевидно, что плавление шлака резко уменьшало пористость образцов, прекращая доступ восстановителя в эту зону. В образцах с открытой внутренней полостью на её поверхности, а также внутри образца, металлическое железо присутствовало.

Восстановленная зона по химическому и фазовому составу соответствовала продукту углетермического восстановления смеси шлака и 10 мас. % древесного угля при температуре 1320 К в течение 7 часов. Восстановительный потенциал в такой системе выше, чем в газотермическом процессе, и система, по нашему мнению, приходит в состояние, близкое к равновесному. Продукт восстановления представлял собой пористый спек, содержащий во всем объеме металлическую фазу в виде мелких включений. Восстановленная зона вокруг металлического железа состояла из «замещенного фаялита» и силикатной фазы, близкой по составу к «щелочной» фазе шлака. Концентрация железа в ней стала практически в два раза выше исходной, возросло содержание кальция, но понизилось содержание алюминия.

Сравнение результатов анализа продуктов восстановления, полученных в опытах с разными восстановителями, показало, что наиболее эффективным является процесс с использованием древесного угля. Однако и в этом случае 7 часов недостаточно для завершения процесса. Высокий восстановительный потенциал газовой смеси при использовании древесного угля приводит к тому, что процесс восстановления в твердом состоянии распространяется в сравнительно более глубокие слои образца, в результате чего при последующем плавлении шлака металлическое железо образуется не только на поверхности, но и в более глубоких слоях образца.

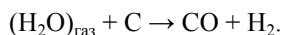
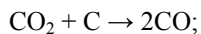
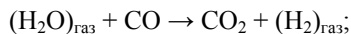
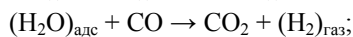
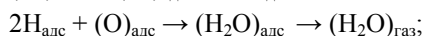
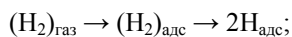
Практически нецелесообразно использовать для газотермического восстановления чистый углерод. В опытах с использованием беззольного графита значительное количество фаялита не прореагировало даже в поверхностном слое образца, а при использовании очищенного графита С12 металлическое железо вообще не образовалось.

Существенное различие восстановительной способности различных использованных восстановителей может быть объяснено, по нашему мнению, различным содержанием в них водорода и значительным отличием в реакционной способности относительно реакции газификации твердого углерода.

Как было показано авторами работы [5], с энергетической точки зрения при высоких температурах в процессах восстановления с участием углерода определяющую роль играет водород. Он является своего рода катализатором процесса, существенно повышает восстановительный потенциал системы. Например, уже при температуре 955 К

даже небольшое количество водорода способствует полному восстановлению оксидов железа в атмосфере водяного газа.

С этих позиций механизм восстановления шлака продуктами газификации угля должен включать следующие стадии:



Согласно этой схеме восстановительный потенциал в шлаке создается водородом (углеводородами). Наиболее эффективно такой процесс реализуется в колоколообразных устройствах. В проточных системах концентрация водорода в зоне реакции гораздо ниже и процесс восстановления продуктами газификации угля менее эффективен [4]. Понижение реакционной способности восстановителя приводит к тому, что стадия газификации твердого углерода становится лимитирующей. При этом отношение CO/CO_2 начинает соответствовать равновесию газа с восстанавливаемым оксидом и реакция восстановления оксида прекращается.

Формирование металлического железа на поверхности образца можно объяснить механизмом, предложенным в работе В.А. Резниченко и др. [6]. Согласно представлениям авторов этой работы, кластеры железа, образующиеся при восстановлении в оксидной матрице, переносятся на ее поверхность анионными вакансиями (явление академика А.А. Байкова). В условиях начала образования жидкой фазы образуется плотная и «однородная» масса оксидных фаз и вакансии становятся весьма подвижными. Диффундируя на периферию оксидной матрицы (место меньших концентраций вакансий), они «флотируют» железо, достраивая металлическую фазу, сформированную в начальной стадии восстановления.

Важно отметить, что этот процесс обеспечивает среда, которая образуется в результате восстановительного процесса, так как определяющую роль играют диффузионные явления, которые усложняются по мере изменения состояния и состава среды. Не исключено, что перенос железа к поверхности может осуществляться диффузией в жидкой фазе железо-кислородных кластеров, образующихся при диспропорционировании фаляита.

Образование замкнутой полости («ореха») можно, по нашему мнению, объяснить следующим образом. Выделение восстановленного железа в отдельную фазу, удаление части кислорода, плавление шлака и взаимодействие компонентов оксидных фаз приводят к уменьшению общего объема оксидных фаз по сравнению с исходным объе-

мом твердого шлака. Так как оболочка из твердого железа фиксирует исходный объем образца, то в результате уменьшения объема и уплотнения оксидных фаз внутри оболочки образуется полость, заполненная газами. Расширение газа при повышении температуры способствует дальнейшему уплотнению оксидных фаз и увеличению объема полости.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что в колоколообразных устройствах при температуре 1320 К железо отвального шлака сульфидной плавки медных концентратов может быть восстановлено до металла продуктами газификации углеродистых восстановителей, содержащих углеводороды и имеющих высокую реакционную способность. Использование для этих целей беззольного графита или других восстановителей, очищенных от углеводородов, нецелесообразно.

2. При косвенном восстановлении шлака при температуре выше температуры начала его плавления металлическое железо концентрируется, в основном, на внешней поверхности продукта восстановления, образуя крупные включения, которые могут быть извлечены магнитной сепарацией.

3. Дано объяснение результатов опытов на основе предположения о решающей роли водорода в механизме восстановления оксидов железа отвального шлака сульфидной плавки медных концентратов.

Литература

1. Фазовые превращения при окислительном обжиге шлака сульфидной медной плавки / А.А. Лыкасов, А.Н. Матонин, Н.Г. Вертий, А.А. Кимяшев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2012. – Вып. 18. – № 15 (274). – С. 97–99.

2. Ванюков, А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. – М.: Metallurgia, 1988. – 431 с.

3. Slag Atlas (2nd Edition). – Verlag Stahleisen. Düsseldorf, 1995. – 616 s.

4. Дигонский, С.В. Теоретические основы и технология восстановительной плавки металлов из неокискованного сырья / С.В. Дигонский. – СПб.: Наука, 2007. – 322 с.

5. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода / Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2012. – Вып. 18. – № 15 (274). – С. 53–59.

6. Резниченко, В.А. Титанаты: научные основы, технология, производство / В.А. Резниченко, В.В. Аверин, Т.В. Олюнина; отв. ред. Л.И. Леонтьев; Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – М.: Наука, 2010. – 267 с.

Лыкасов Александр Александрович, доктор химических наук профессор кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679491.

Рысс Григорий Маркович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679491.

Власова Ирина Сергеевна, студент 5-го курса кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2013, vol. 13, no. 1, pp. 24–28

PHASE TRANSFORMATIONS DURING REDUCTION OF THE SLAG OF SULPHURIC CUPREOUS MELTING BY THE PRODUCTS OF GASIFICATION OF CARBONIC REDUCING AGENTS AT THE TEMPERATURE 1320 K

A.A. Lykasov, G.M. Ryss, I.S. Vlasova

Results of the experimental investigation of phase transformations during reduction of the slag of sulphuric cupreous melting by the products of gasification of carbonic reducing agents at the temperature 1320 K are being discussed. Mechanism of the process of reduction is proposed.

Keywords: fayalite, slag of sulphuric cupreous melting, mechanism of the process of reduction, phase transformations.

Lykasov Aleksandr Aleksandrovich, doctor of chemical science, professor of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679491.

Ryss Grigoriy Markovich, candidate of chemical sciences, associate professor of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679491.

Vlasova Irina Sergeevna, student of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080.

Поступила в редакцию 6 февраля 2013 г.