

## СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ШЛАМОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*К.О. Потапов, В.Е. Роцин*

Производство меди связано с образованием большого количества шлака, который в связи с повышенным содержанием в нем оксидов железа практически не используется в строительной промышленности. Извлечение железа из этих отходов позволит переработать накопившиеся шлаковые отвалы с получением двух товарных продуктов: сплавов на основе железа и строительного песка. Объектом исследования являлся шлак карабашского медеплавильного комбината после флотационного обезжелезивания. Установлена принципиальная возможность твердофазного углеродотермического восстановления железа из легкоплавких шлаков медеплавильного производства с использованием в качестве восстановителя низкосортного энергетического угля и извлечения железа разделительной плавкой. Рассмотрены фазовый и химический составы шлаков, установлена температура начала плавления, установлен гранулометрический состав. Проведены эксперименты по восстановлению железа в печи Таммана двумя вариантами: 1) восстановление железа из шлама кусковым углем; 2) восстановление брикетированных образцов, изготовленных из шлама и угля фракции менее 1 мм. Описаны особенности процесса при восстановлении по обоим вариантам. Степень металлизации составляет порядка 90 %. Восстановленный материал при помощи плавления разделяли на сплав на основе железа в виде компактного металла и шлак. В зависимости от условий разделительной плавки (температура, время, вид тигля) можно получить сталь, чугуны или ферросилиций. Получаемый металл содержит около 1 % меди, содержание серы меняется от 0,1 до 2 % в зависимости от получаемого сплава. Получаемый при этом оксидный остаток в виде шлака с пониженным содержанием оксидов железа пригоден для использования в промышленности строительных материалов.

*Ключевые слова:* твердофазное восстановление, шлаки медеплавильного производства, извлечение железа.

В районах с развитой цветной металлургией отвалы занимают сотни гектаров земли, в том числе плодородной. Только в окрестностях г. Карабаш Челябинской области скопилось около 30 млн т отвальных промышленных отходов, содержащих около 40 % железа. На содержание отвальных хозяйств ежегодно расходуются большие средства. Большой объем шлаков определяет актуальность проблемы их рационального использования. Хранение таких отходов требует огромных площадей и неблагоприятным образом сказывается на экологии. Их использование в строительной промышленности приводит не только к безвозвратной потере ценных компонентов, но и затруднено в связи с наличием в них оксидов тяжелых металлов.

Исследованиями комплексной переработки техногенных отходов, в том числе шлаков медного производства, на протяжении многих лет занимались не только ученые России, но и других стран. Однако ни одна технология комплексной переработки шлаков не была реализована. В связи с этим разработка способов использования отвальных шламов и шлаков, бедных по содержанию железа, является актуальной экономической и экологической задачей [1].

Целью данной работы является оценка технологических возможностей переработки железосодержащих техногенных отходов цветной металлургии для повышения эффективности металлургического производства и улучшения экологиче-

ской обстановки вблизи медеплавильных предприятий.

Шлам от производства меди представляет собой порошок тонкой фракции. Он является относительно легкоплавким – температура начала плавления составляет примерно 1060 °С. В шламе присутствуют металлические частицы, содержащие медь, железо, сурьму и олово. Оксидная фаза представлена частицами железной шпинели и сложными силикатами, содержащими железо. В шпинели содержится относительно много серы, а в силикатной фазе – примесей цветных металлов. С учетом данных рентгеноструктурного анализа основные фазы шлама: фаялит  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ , магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и пироксен  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  (рис. 1, а). Сера связана в сульфиды, содержащие медь, цинк, свинец, олово и сурьму. Для определения среднего состава исходный шлак расплавили и закалили (рис. 1, б). В табл. 1 приведены результаты исследований химического и минералогического составов шлама.

Технология низкотемпературного твердофазного ( $T = 900 \dots 1050$  °С) восстановления железа является более рациональной в сравнении с технологией извлечения железа с плавлением всех исходных материалов. Твердофазное восстановление позволяет использовать в качестве восстановителя низкокачественный энергетический уголь, при этом металл не загрязняется углеродом и вредными примесями, содержащимися в энергетическом угле, в частности, серой. Поэтому селективно вос-

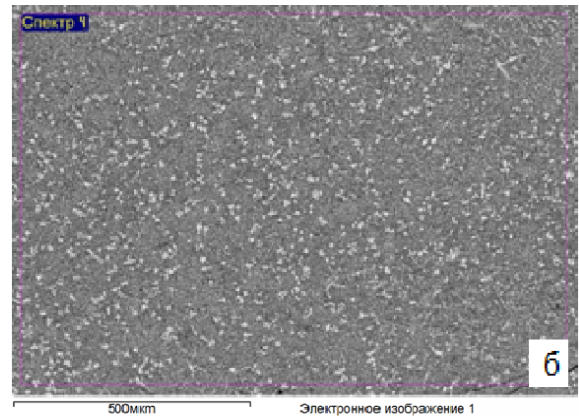
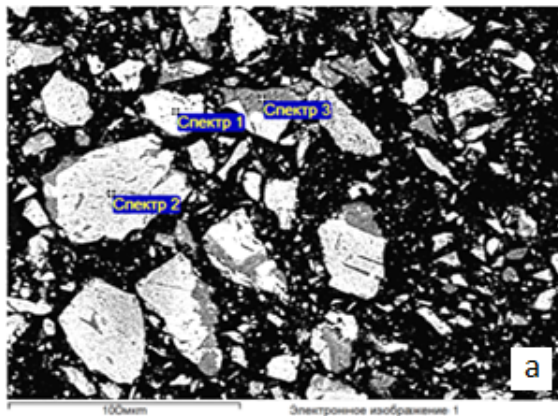


Рис. 1. Основные фазы исходного шлама (а) и вид шлама после расплавления и закалки (б)

Таблица 1

Химический и минеральный составы шлама

Точки	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Фазы
Спектр 1	53	0,1	0,0	0,9	6,7	0,1	35,9	1,5	2,1	Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Спектр 2	59	6,1	0,0	13,7	0,0	0,3	20,2	0,1	0,8	Фаялит 2FeO·SiO <sub>2</sub>
Спектр 3	62	0,3	3,5	19,6	0,3	5,4	7,9	0,1	0,8	Пироксен CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Спектр 4	35	0,9	1,6	11,8	1,1	1,9	43,8	0,7	3,2	Закаленный шлак

становленное железо является малоуглеродистым и относительно чистым. Для восстановления не требуется наличия шлама и плавления любых исходных материалов, поэтому оно происходит с относительно низкими энергетическими и сырьевыми затратами.

Эксперименты проводили по ранее изложенной методике [2, 3].

Восстановление проводили в печи Таммана, в качестве восстановителя использовали коркинский уголь. Температуру восстановления выбирали на 30...80 градусов ниже температуры начала плавления шлама. Полученные образцы заливали в эпоксидную смолу для изготовления микрошлифов. Шлиф изучали на оптических и на скани-

рующем электронном микроскопе JEOL-7001F, снабжённом микрорентгеноспектральным анализатором. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4.

После выдержки при 980 °С в течение 1 ч появились корольки железа размером 5...20 мкм (рис. 2, белые вкрапления) с примесью до 2 % меди, но чистых по сере (< 0,1 %). При этом в шламе исчез магнетит, железо которого восстанавливалось в первую очередь. Химический состав восстановленного материала приведен в табл. 2.

После расплавления подвергнутого восстановительному обжигу шлама получили компактный слиток металла, содержащего 95 % Fe, 2 % Cu, 2 % S и шлак. Чистые по сере корольки металла

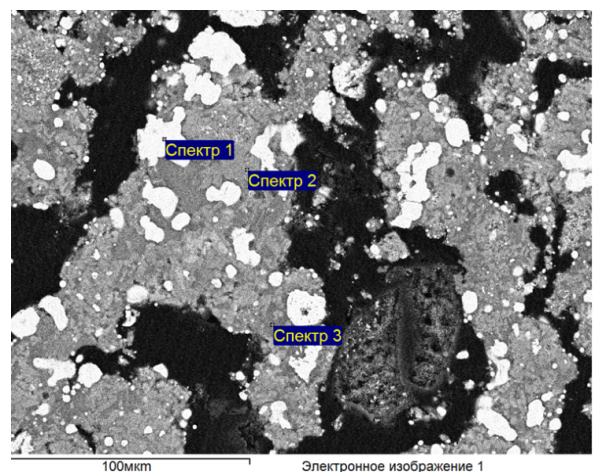
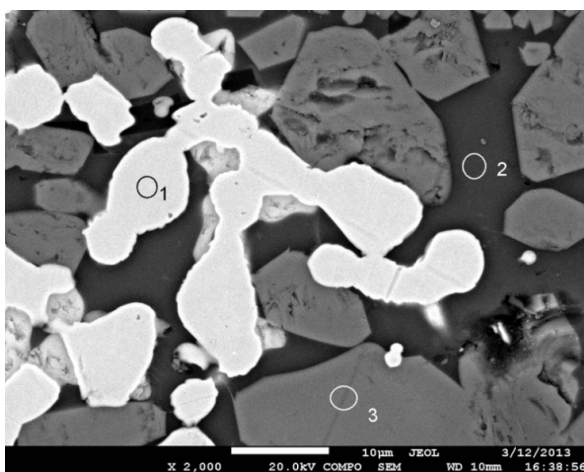


Рис. 2. Результаты восстановления в порошке при 980 °С в течение 1 ч (а) и в брикете при 1020 °С в течение 2 ч (б)

Таблица 2

Химический состав (мас. %) восстановленного материала

Точки	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe	Cu	Zn	Фаза
980 °C в течение 1 ч										
Спектр 1	0	0,1	0,3	0,4	0,1	0	96,9	2,0	0,1	Металл
Спектр 2	59	0,2	4,5	22,5	4,7	0	7,5	0,0	1,3	Стекло
Спектр 3	54	2,1	0,1	15,9	0,4	0	25,4	0,0	2,0	Фаялит
1020 °C в течение 2 ч										
Спектр 1	0	0	0	0,3	0	0	98,5	1,5	–	Металл
Спектр 2	43	5,6	0,8	23,2	8,9	0	18,5	0,0	–	Силикат
Спектр 3	51	0,4	7,3	31,1	5,8	0	4,0	0,0	–	Силикат

при расплавлении вобрала в себя серу из шлака и остатков угля. О степени восстановления судили по содержанию в шлаке железа, которое снизилось с 43 % (мас.) до 28 %, то есть восстановилось 36 % железа.

Для ускорения процесса восстановления проводили брикетирование шлама с углем фракции менее 1 мм. Изучение брикетированных образцов показало, что скорость восстановления возрастает в 3...4 раза, и при выдержке 1 ч и  $T = 1030$  °C содержание железа в оксидной части снижается до 10 %, а размер корольков составляет 20...50 мкм. Удвоение продолжительности выдержки не привело к снижению содержания железа в оксидной фазе, что свидетельствует о том, что процесс восстановления остановился.

Отличие брикетированных образцов от порошковых проявилось при нагреве в корундовом тигле до температуры плавления для разделения на металл и шлак после восстановления. Во время такого нагрева до 1500 °C происходит дальнейший процесс восстановления, причем весьма активно,

так что содержание железа в шлаке снижается до величины менее 1 %, а в металле появляется 0,7 % кремния (табл. 3 и 4). Возможность процесса восстановления здесь обуславливается наличием мелких частиц угля, оставшихся от первичного восстановления, а также появлением жидкой фазы, через которую может уходить газ.

На рис. 3 и 4 приведены результаты восстановления при 1020 °C (2 ч) в брикете с последующим нагревом до расплавления и разделения на металл и шлак в алундовом тигле.

При плавлении восстановленных брикетов в графитовом тигле вместо стали получается чугун, а при определенных условиях – ферросилиций с содержанием кремния 10...13 % (рис. 5). По мере увеличения степени восстановления и переходе от стали к чугуну, а затем к ферросилицию значительно снижается содержание серы в металле. Если в стали содержание серы было 2 %, то в чугуне примерно 1 %, а в ферросилиции с содержанием 12 % – 0,1 % (табл. 5). Сера может быть удалена при обработке жидкого чугуна. Медь практически

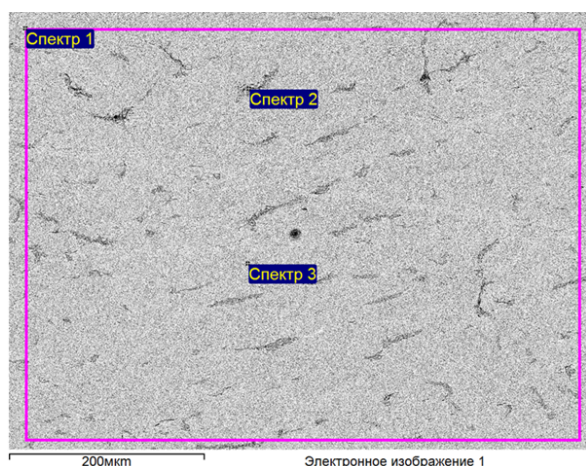


Рис. 3. Металл слитка

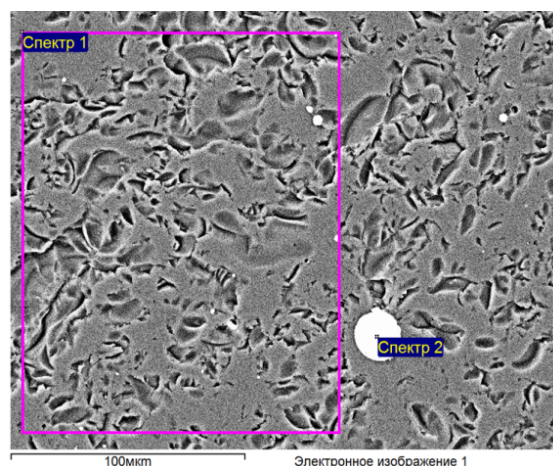


Рис. 4. Шлак слитка

Таблица 3

Состав металла

	Si	S	Fe	Cu
1	0,7	1,2	97,1	1,0
2	0,1	23,0	72,7	4,2
3	0,7	0,0	98,5	0,8

Таблица 4

Состав шлака

	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu
1	50	3,1	8,0	24,7	0,1	13,4	0,8	0,1
2	0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	98,9	0,5

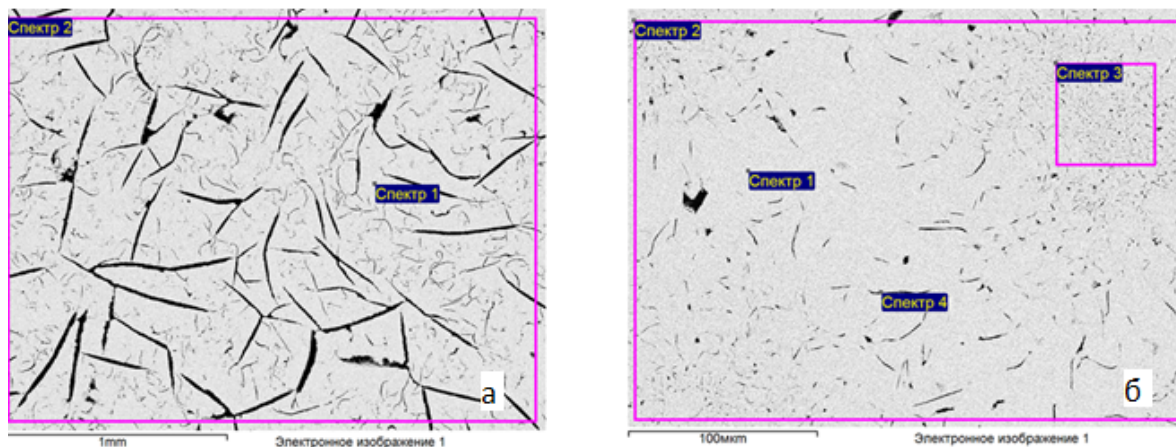


Рис. 5. Слитки чугуна (а) и ферросилиция (б) после расплавления восстановленных брикетов в графитовом тигле, мас. %

Химический состав (мас. %) полученных вариантов слитков

Таблица 5

Точки	C	Si	S	Cr	Fe	Cu
Состав чугуна (а)						
Спектр 1	0	0,9	0,0	0	97,9	1,3
Спектр 2	5	0,6	0,7	0	93,1	0,9
Состав ферросилиция (б)						
Спектр 1	0	11,0	0,0	0,9	87,3	0,8
Спектр 2	2	11,4	0,1	0,8	86,4	1,3
Спектр 3	2	11,9	0,1	0,8	84,4	0,9
Спектр 4	16	10,1	0,0	0,7	77,7	1,5

невозможно удалить экономически приемлемым способом, поэтому такой металл может быть использован либо для литейных чугунов, где содержание меди не оговорено ГОСТ 4832–95, либо для стали медьсодержащих марок.

### Заключение

Твердофазное восстановление железа из шлаков медеплавильного производства с использованием в качестве восстановителя угля коркинского месторождения возможно при температуре около 1000 °С. Брикетирование ускоряет процесс в несколько раз (заканчивается за 1...2 ч). При этом металлизуется до 90 % железа. Остальное железо практически полностью восстанавливается при плавении брикета, подвергнутого восстановительному обжигу.

В зависимости от условий плавки можно получить сталь, чугун, ферросилиций. Металл содержит 1 % меди, содержание серы в стали около 2 %, в чугуне около 1 %, а в ферросилиции с содержанием кремния 12 % – около 0,1 %.

После твердофазного восстановления и жидкофазного разделения содержание оксидов тяжелых металлов в получаемом шлаке снижается, что позволяет использовать его в качестве наполнителей для бетонов в строительной промышленности.

### Литература

1. Санакулов, К.С. *Переработка шлаков медного производства* / К.С. Санакулов, А.С. Хасанов. – Ташкент: Фан. – 2007. – 238 с.
2. Потапов, К.О. *Твердофазное восстановление и извлечение железа из шлама медеплавильного производства* / К.О. Потапов, В.Д. Поволоцкий, В.Е. Роцин // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV междунар. науч. конф.: в 2 ч.* – Челябинск: ЮУрГУ. – 2013.
3. Роцин, В.Е. *Физика химических реакций окисления и восстановления металлов в твердой фазе* / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): тр. междунар. науч.-техн. конф.* – СПб.: Политехн. ун-т. – 2013. – С. 225–231.

**Потапов Кирилл Олегович**, аспирант кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); Potapov.milp@mail.ru.

**Роцин Василий Ефимович**, д-р техн. наук, профессор кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); goshchinve@susu.ac.ru.

Поступила в редакцию 9 апреля 2014 г.

## SELECTIVE REDUCTION AND PYROMETALLURGICAL EXTRACTION OF IRON FROM COPPER PRODUCTION SLUDGE

**K.O. Potapov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
Potapov.milp@mail.ru,

**V.E. Roshchin**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
roshchinve@susu.ac.ru

Copper production is connected with the formation of a large amount of slag which is practically never used in the construction industry due to the increased content of iron oxides. Extraction of iron from these wastes will allow to process the accumulated slag heaps in order to produce two commercial products such as iron-based alloys and building sand. The object of the study was the slag of the Karabash copper plant which was produced during flotation decoppering.

The possibility of solid carbothermal reduction of iron from fusible slags of copper smelting production was shown using low-grade thermal coal as a reducer and iron extraction separation melting.

Phase and chemical compositions of slags are considered, the initial melting point and the size distribution are set. Experiments on the reduction of iron in the Tamman furnace are made using two options: 1) the reduction of iron from the slurry by lump coal; 2) restoration of briquetted samples prepared from the slurry and coal in fractions less than 1 mm. Features of the reduction process for both options are described, the metallization degree being about 90 %.

The recycled material was separated by melting into an iron-based alloy in the form of compact metal and slag. Depending on smelting separation conditions (temperature, time, crucible type) steel, iron or ferrosilicium can be produced. The resulting metal comprises about 1 % copper, the sulfur content ranges from 0.1 to 2 % depending on the resulting alloy. The oxide produced in the form of slag with a low content of iron oxides is suitable for use in the building industry.

*Keywords: solid-phase reduction, sludge of copper production, extraction of iron.*

### References

1. Sanakulov K.S., Hasanov A.S. *Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva* [Processing of Slags of Copper Production]. Tashkent, Fan Publ., 2007. 238 p.
2. Potapov K.O., Povolotskiy V.D., Roshchin V.E. [Solid-Phase Reduction and Extraction of Iron from Copper Smelting Sludge Production]. *Sovremennye problemy elektrometallurgii stali: Materialy XV mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii* [Modern Problems of Electrometallurgy of Steel: Materials of the XV International Scientific Conference]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2013, pp. 226–230. (in Russ.)
3. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Physics of Chemical Reactions of Solid-Phase Oxidation and Reduction of Metals]. *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii (SMMT'2013): trudy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Modern Metallic Materials and Technologies (SMMT'2013): Proceedings of the International Scientific and Technical Conference]. St. Petersburg, Polytechnical University Publ., 2013, pp. 225–231.

*Received 9 April 2014*