

УДК 621.762+669.15

КОМПЛЕКСНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНЫХ И МОЛИБДЕНОВЫХ ШЛАКОВ ДЕЙСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ АРМЕНИИ

В.А. Мартirosян¹, Ю.О. Лисовская², М.Э. Сасунцян¹

1. Государственный инженерный университет Армении (Политехник)

*2. Белорусское государственное научно-производственное объединение
порошковой металлургии*

Моносилицид кремния типа α -FeSi проявляет магнитные свойства и может использоваться как легирующая добавка в производстве сталей со специальными физико-химическими свойствами. С этой точки зрения организация энергосберегающей технологии разработки получения столь ценной легирующей добавки с утилизацией вторичных отходов является актуальной задачей. Это в первую очередь касается медных шлаков Алавердийского медеплавильного завода (~50% FeO) и молибденовых шлаков (~80% SiO₂) Ереванского завода "Чистое железо". Эти шлаки, богатые железом и кремнием, могут служить дешевым сырьем для получения моносилицида кремния. Проведен физико-химический анализ шлаков. Показано наличие ценных оксидов в шлаках и возможность использования их для получения ценного ферросилиция.

Ключевые слова: шлак, конвертерный, отвальный, ферросилиций, рентгенофлуоресцентный спектрометр, морфология поверхности, микрорентгеноспектральный анализ, железо, кремний.

Введение. Одним из важных направлений экономического развития Армении является использование вторичных материальных ресурсов, в частности отходов таких производств, как металлургические шлаки действующих заводов. Большой объем таких шлаков определяет актуальность проблемы их рационального использования с максимальным извлечением ценных металлов. Это в первую очередь касается шлаков Алавердийского медеплавильного завода, где ежегодно получают 34...35 тыс. т отвального шлака с содержанием ~40% Fe, и шлаков завода "Чистое железо" с содержанием ~38% Si. Приведенные данные свидетельствуют о необходимости комплексной переработки этих шлаков с целью извлечения из них ценных составляющих и, в первую очередь, железа и кремния с получением ферросилиция.

Ферросилиций – это сплав, состоящий из железа и кремния, в котором содержание кремния колеблется от 10 до 99% в зависимости от типа сплава. Он широко используется в производстве стали в процессах раскисления и легирования. Для комплексной переработки указанных шлаковых отходов в ферросилиции необходимо изучить физико-химические свойства этих шлаков, в частности, определить, в виде каких соединений находятся оксиды железа и

кремния в этих шлаках, при какой степени измельчении высвобождаются они от смешанных оксидов, выяснить некоторые структурные вопросы, изучить элементный состав, морфологию поверхности и дисперсность фракции [1].

В промышленности ферросилиций с высоким содержанием Si (45...75%) получают традиционными методами в дуговых электропечах. Это дорогостоящее и энергоемкое производство, что обусловлено использованием внешних источников тепла (электрические печи или другие нагревательные устройства), а также неполнотой протекания процесса [2]. Изучение физико-химических свойств и структуры данных шлаков даст возможность правильно выбрать и технологию их переработки.

Целью данной работы является комплексное исследование физико-химических параметров шлаков (минералогический, элементный и оксидный составы гранулометрических фракций, морфология поверхности, дисперсность фракции) на примере шлаков действующих металлургических заводов Армении для выяснения вопроса высвобождения оксидов железа и кремния из других оксидов в данных отходах и увеличения их реакционной способности за счет увеличения дисперсности и дальнейшего их совместного восстановления с получением ценного ферросилиция типа α -FeSi.

Методы исследования. Для измерения параметров шлаков были использованы конвертерный (образец № 1) и отвальный (образец № 2) шлаки Алавердийского медеплавильного завода и молибденовый шлак завода “Чистое железо” (образец № 3).

Исследование элементного состава образцов (в пересчете на оксиды) проводили на аттестованном рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы “Oxford Instruments Analytical” (Великобритания) [3].

Морфологию поверхности покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения “Mira” фирмы “Tescan” (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором “INCA Energy 350” [4,5]. Для изучения распределения элементов по поверхности применяли съемку в характеристическом рентгеновском излучении. Исследования проводили по площади, составляя карты характеристического рентгеновского излучения. В последнем случае на экране дисплея получали картину распределения исследуемых элементов. Концентрация элемента определялась плотностью цвета.

Дисперсные параметры (размеры частиц и функции распределения частиц по размерам) изучали на лазерном дифракционном анализаторе “Malvern Mastersizer 2000” с автоматическим модулем диспергирования и подачи образца в виде суспензий и эмульсий “Hydro 2000S” (Великобритания) [6]. Измерение проводили при постоянной циркуляции водной суспензии исследуемого порошка через измерительную ячейку. Количество повторных измерений для каждого образца составляло 5 циклов. Усредненные результаты измерений представлялись с помощью таблиц и распределения частиц по размерам в виде интегральных кривых (графиков) и дифференциальных гистограмм. Измерения

образцов проводили в водных растворах с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) при различной степени затемнения лазера (различного процентного содержания порошка в суспензии). Степень затемнения лазера определялась количеством исследуемого образца при анализе (чем выше концентрация, тем больше степень затемнения лазера). В качестве ПАВ использовали гексаметафосфат натрия.

Результаты исследования. При помощи ситового анализа были определены процентные содержания (по массе) фракций в указанных образцах (образцы №№ 1, 2 и 3), состоящих из частиц определенного размера. Анализ проводили просеиванием навески материала через набор сит, различающихся размером ячеек, и дальнейшим определением элементного состава для каждого случая.

Результаты определения зернового состава изображены графически в виде кривой просеивания. Графики состава заполнителя позволяют, на первый взгляд, оценить, отвечает ли испытываемая проба требованиям технических условий, мелкая она или крупная, каких фракций недостаточно в заполнителе и т.п. В графиках по осям откладывают количество заполнителя в процентах, проходящее при просеивании сквозь сито, и размер отверстий контрольных сит в логарифмическом масштабе. Так как отношение между размерами отверстий двух соседних сит в стандартном наборе составляет 0,5, то в логарифмическом масштабе размеры этих отверстий располагают на равном расстоянии друг от друга.

Для исследования взяты конвертерные и отвальные шлаки частицами размером 2 мм. После ситового анализа каждая фракция подвергалась элементному и рентгенофлуоресцентному анализу (табл. 1 и 2).

Элементный состав (в пересчете на оксиды) образца №1 (табл. 1) следующий: Fe_2O_3 – 63,7%, SiO_2 – 27,5%, CuO – 5,6%, Al_2O_3 – 1,2%, BaO – 0,6%, ZnO – 0,6%, PbO – 0,3%, K_2O – 0,2%, остальное – примеси. Это соответствует 44,59% Fe и 12,83% Si в конвертерных шлаках и 47,95% Fe, 24,61 Si% - в отвальных шлаках. При этом содержание железа и кремния во всех фракциях при измельчении почти не меняется. Элементный состав (в пересчете на оксиды) образца № 2 (табл. 1) следующий: Fe_2O_3 – 68,8%, SiO_2 – 12,5%, CaO – 7,0%, Cr_2O_3 – 5,8%, Al_2O_3 – 4,5%, MoO_2 – 0,3%, K_2O – 0,3%, TiO – 0,2%, MnO – 0,2%, CuO – 0,1%, остальное – примеси. Это соответствует 8,75% Fe, и 32,11% Si в молибденовых шлаках, остальное – примеси. Это соответствует 8,75% Fe, и 32,11% Si в молибденовых шлаках.

Таблица 1

Результаты исследования образца № 1

Остаток на сите, %						
Образец №2	Сито № 2, частицы размером более 2 мм	Сито № 1, частицы размером более 1 мм	Сито № 500, частицы размером более 500 мкм	Сито № 250, частицы размером более 250 мкм	Сито № 160, частицы размером более 160 мкм	Поддон частицы размером менее 160 мкм
	40,9	25,5	11,4	6,2	3,0	9,9
Элементный состав каждой фракции (в пересчете на оксиды), %						
Fe ₂ O ₃	65,6	68,3	68,3	69,3	68,7	70,8
SiO ₂	25,9	25,6	25,4	24,1	24,4	22,7
CuO	2,6	2,3	2,5	2,6	2,4	2,9
Al ₂ O ₃	1,6	1,4	1,4	1,5	2,1	1,1
ZnO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7
K ₂ O	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
PbO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Остальное – примеси						

Таблица 2

Результаты исследования образца № 2

Остаток на сите, %						
Образец №2	Сито № 2, частицы размером более 2 мм	Сито № 1, частицы размером более 1 мм	Сито № 500, частицы размером более 500 мкм	Сито № 250, частицы размером более 250 мкм	Сито № 160, частицы размером более 160 мкм	Поддон частицы размером менее 160 мкм
	40,9	25,5	11,4	6,2	3,0	9,9
Элементный состав каждой фракции (в пересчете на оксиды), %						
Fe ₂ O ₃	65,6	68,3	68,3	69,3	68,7	70,8
SiO ₂	25,9	25,6	25,4	24,1	24,4	22,7
CuO	2,6	2,3	2,5	2,6	2,4	2,9
Al ₂ O ₃	1,6	1,4	1,4	1,5	2,1	1,1
ZnO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7
K ₂ O	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
PbO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Остальное – примеси						

Элементный состав (в пересчете на оксиды) образца № 3 следующий: SiO_2 – 78,9%, Fe_2O_3 – 10,5%, CaO – 4,2%, Al_2O_3 – 4,1%, K_2O – 0,8%, BaO – 0,7%, TiO – 0,2%, CuO – 0,2%, ZnO – 0,1%, остальное – примеси.

Результаты исследования гранулометрического состава образцов №№ 1, 2 и 3 приведены на рис. 1-3. Из рисунков видно, что 10% частиц имеют размер меньше 2,2 мкм (рис.1), 12,4 мкм (рис. 2), 1,5 мкм (рис. 3); 50% частиц имеют размер меньше 17,3 мкм (рис. 1), 104,3 мкм (рис. 2), 9,3 мкм (рис. 3) и 90% частиц имеют размер меньше 66,9 мкм (рис. 1), 271,1 мкм (рис. 2), 44,7 мкм (рис. 3).

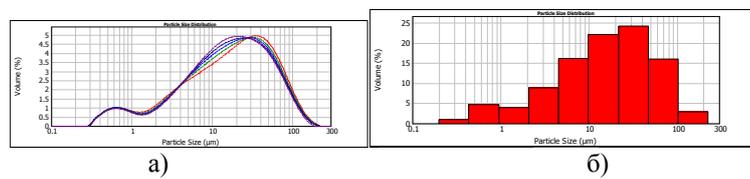


Рис. 1. Распределение частиц порошка образца № 1 по размерам в водном растворе

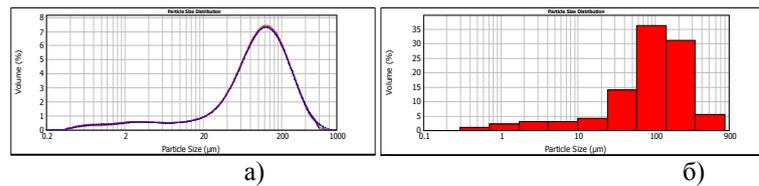


Рис. 2. Распределение частиц порошка образца № 2 по размерам в водном растворе

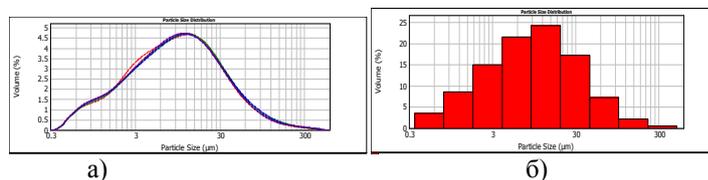


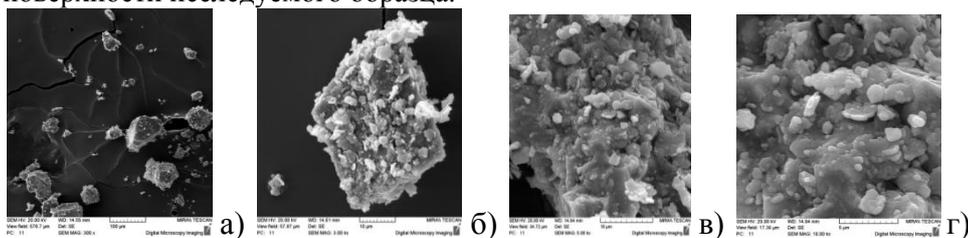
Рис. 3. Распределение частиц порошка образца № 3 по размерам в водном растворе

Таким образом, как видно из диаграмм распределения частиц образцов №№ 1, 2 и 3, во всех образцах, где содержание железа и кремния высокое, преобладает мелкая фракция. Это говорит о том, что измельчение шлаков до размера частиц меньше 44,7...271,1 мкм целесообразно. Сказанное имеет смысл также с точки зрения увеличения реакционной способности железа и кремния.

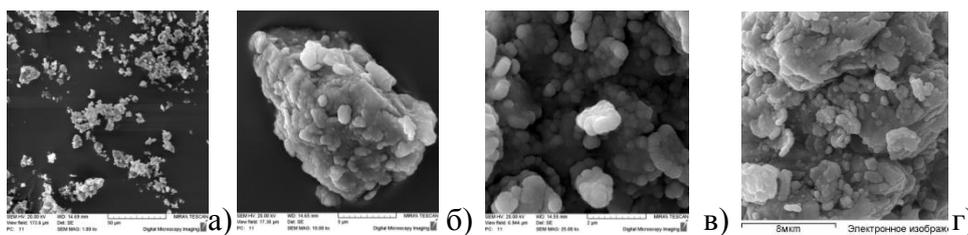
Исследуя изменение морфологии поверхности, можно установить ряд закономерностей в изменении ее структуры. Так, при увеличении в 100 раз в исходном состоянии поверхность твердого шлака представляет собой совокупность зерен оксидов, связанных между собой кремниевой прослойкой (рис. 4 а). Границы фаз при этом четко выражены. При увеличении степени измельчения в 3000, 5000 и 10000 раз облучение поверхности пучками увеличивается (рис. 4, б в, г), и наблюдается начало плавления межфазных

границ и их “размывание”. Однако, как видно из этих рисунков, распределение оксидов сохраняется, фаялит и магнетит (темные зерна) находятся в среде смеси других оксидов (светлые зерна).

На рис. 4-6 а-г представлены результаты исследования морфологии поверхности образцов №№ 1 и 2, а также результаты микрорентгеноспектрального анализа в виде карт распределения элементов на поверхности исследуемого образца.



а) x100; б) x3000; в) x5000; г) x10000
Рис. 4. Морфология поверхности образца № 1



а) x100; б) x3000; в) x10000; г) x25000
Рис. 5. Морфология поверхности образца № 2

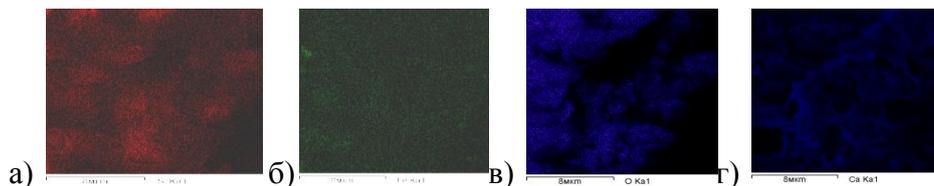


Рис. 6. Морфология поверхности образцов №№ 1 и 2: а – участка 1 образца №№ 1; б – г – участка 3 образца № 2, снятого в характеристическом рентгеновском излучении

На рис. 7 – 12 представлены результаты исследования морфологии поверхности образцов №№ 1-3, а также результаты микрорентгеноспектрального анализа в виде составленных карт распределения элементов на поверхности исследуемых образцов.

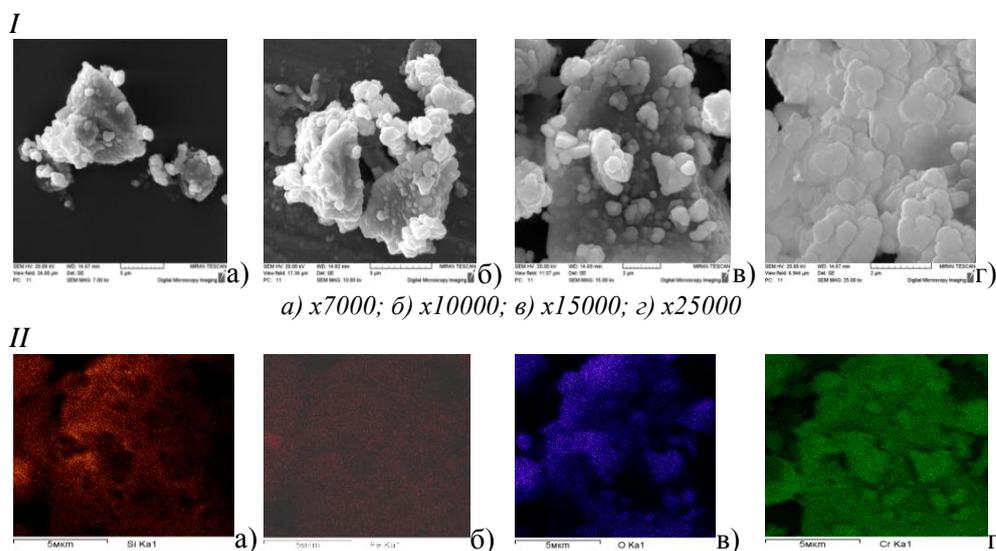


Рис. 7. Морфология поверхности образца № 3: I(a-з); участки поверхности № 2, снятые в характеристическом рентгеновском излучении: II(a-г)

На рис. 8 приведены рентгенограммы образцов №№ 1, 2 и 3.

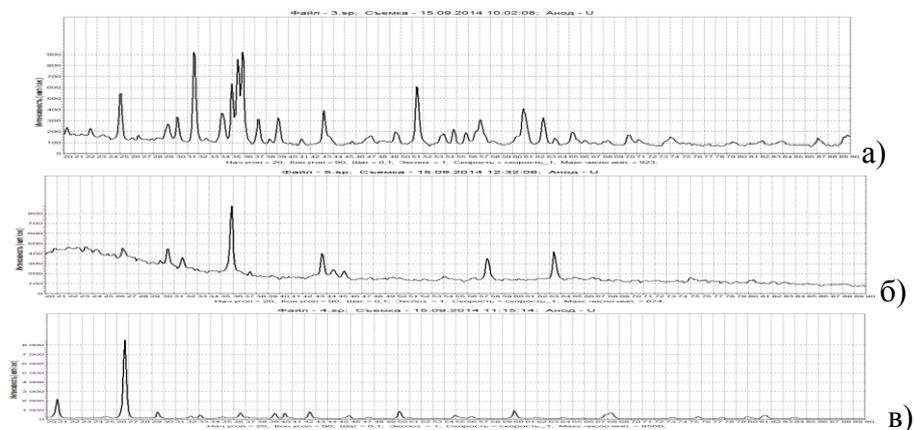


Рис. 8. Рентгенограммы образцов шлаков: а - образец № 1; б - образец № 2; в - образец № 3

Результаты исследований подтвердили, что указанные шлаки находятся в метастабильном состоянии и имеет аморфно-кристаллическую структуру.

В результате расшифровки приведенных рентгенограмм установлено, что основной фазовой составляющей образца № 1 является фаялит (Fe_2SiO_4) – 65%, а также присутствует фаза типа Cuprospinel (CuFe_2O_4) – 35% (рис. 9).

В верхней половине рис. 9 приведена рентгенограмма образца №1, что соответствует рис. 8а. В нижней половине приведены (в зеркальной симметрии)

рентгенограммы чистой фазы. В нашем случае это две фазы: фаялит (рентгенограмма болотно-зеленого цвета) и купрошпинель (рентгенограмма светло-зеленого цвета). Данный способ визуализации расшифровки рентгенограммы наиболее информативен, так как показывает, какой рефлекс на рентгенограмме образца соответствует данной фазе.

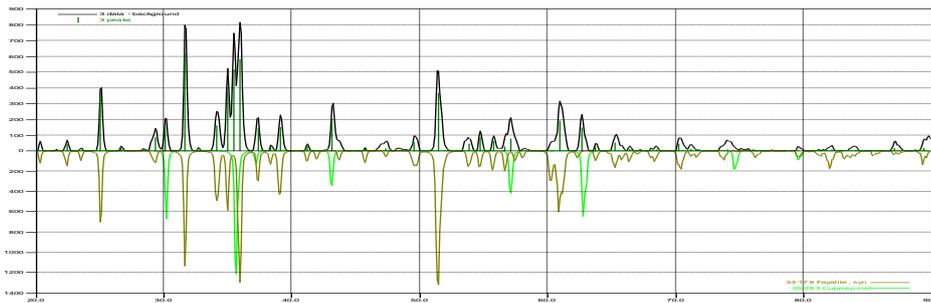


Рис. 9. Результаты расшифровки рентгенограммы образца № 1

Основной фазовой составляющей образца № 3 является кварц (SiO_2) – 80%, а также присутствуют небольшие количества магнетита Fe_3O_4 – 7%, Ca_2SiO_4 – 7% и CaCO_3 (рис. 10) с общим содержанием 32,11% Si.

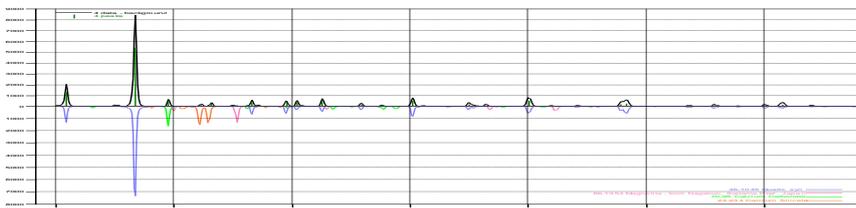


Рис. 10. Результат расшифровки рентгенограммы образца № 3

Выводы

1. Результаты исследования показали, что в качестве кремнийсодержащего сырья можно использовать шлаки завода “Чистое железо”, а в качестве железосодержащего сырья - отвальные или конвертерные шлаки Алавердийского медеплавильного завода. Путем совместного восстановления этих шлаков можно получить ценный ферросилиций типа $\alpha\text{-FeSi}$ с высоким содержанием железа.
2. Комплексными физико-химическими исследованиями установлено, что основными фазами образцов № 1 и № 2 являются фаялит (Fe_2SiO_4) – 65% и купрошпинель (CuFe_2O_4) – 35% (с содержанием 44,59...47,95%Fe), а образец № 3 представляет собой кварц с содержанием 32,11% Si. Оба шлака можно использовать как сырье для получения ценного продукта – ферросилиция типа $\alpha\text{-FeSi}$ с высоким содержанием железа.

3. Актуальным направлением в области металлургии являются исследования по созданию и многостороннему изучению новых материалов на вторичных материальных ресурсах, отвечающих современным нормативным требованиям, а также требованиям энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности, экономической эффективности, конкурентоспособности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКНМОН РА в рамках Армяно-белорусского совместного научного проекта №13 РБ 049. Экспериментальные данные получены в Белорусском государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Рысс М.А.** Производство ферросплавов.- М.: Металлургия, 1975.- 435 с.
2. **Дуррер Р., Фолькерт Г.** Металлургия ферросплавов. - М.: Металлургия, 1976.- 479 с.
3. **Ревенко А.Г.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. -Новосибирск: Наука, 1994. - 264 с.
4. **Мейер В.А., Ваганов П.А., Пшеничный Г.А.** Методы ядерной геофизики. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1988. - 376 с.
5. **Мазалов Л.Н.** Рентгеновские спектры и химическая связь. - Новосибирск: Наука, 1982. - 111 с.
6. **Pichugin V.F., Yanovskiy V.P., Morosova N.S., Yermolovich I.M.** // 10th International Conference on Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. - Tomsk, 2010. – P. 672 -675 .

*Поступила в редакцию 15.02.2014.
Принята к опубликованию 11.07.2014.*

**ՀԱՅԱՍՏԱՆՈՒՄ ԳՈՐԾՈՂ ՄԵՏԱԼՈՒԳԻԱԿԱՆ ԳՈՐԾԱՐԱՆՆԵՐԻ
ՊՂՆՁԱՅԻՆ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՅԻՆ ԹԱՓՈՆԱԽԱՐԱՄՆԵՐԻ
ՄԻՆԵՐԱԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼԻՐ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Վ.Հ. Մարտիրոսյան, ՅՈՒ.Օ. Լիսովսկայա, Մ.Է. Սասունցյան

α -FeSi տիպի մոնոսիլիցիդը ցուցաբերում է մագնիսական հատկություններ և որպես լեգիրող հավելանյութ կարող է կիրառություն գտնել հատուկ տիպի պողպատների արտադրությունում: Այդ տեսակետից նման արժեքավոր լեգիրող հավելանյութի ստացման էներգիախնայող տեխնոլոգիայի ստեղծումը՝ երկրորդական թափոնախարամների օգտահանումով, խիստ արդիական է: Դա առաջին հերթին վերաբերում է Ալավերդու պղնձաձուլական գործարանի պղնձային (~50% FeO-ի պարունակությամբ) և «Մաքուր երկաթ» գործարանի մոլիբդենային (~80% SiO₂-ի պարունակությամբ) թափոնախարամներին: Այդ խարամները հարուստ են երկաթով և սիլիցիումով և կարող են ծառայել որպես էժան հումք ֆերոսիլիցիում ստանալու համար: Կատարվել է ֆիզիկաքիմիական հետազոտություն: Ցույց է տրվել արժեքավոր ֆերոսիլիցիում ստանալու համար անհրաժեշտ օքսիդների պարունակությունը նշված թափոնախարամներում:

Առանցքային բաներ. խարամ, կոնվերտերային, թափոնակույտային, ֆերոսիլիցիում, ռենտգենաֆլյուրասցենտային սպեկտրոմետր, մակերևույթի մորֆոլոգիա, միկրոռենտգենասպեկտրային վերլուծություն, երկաթ, սիլիցիում:

**A COMPLEX MINERALOGICAL INVESTIGATION OF COPPER AND
MOLYBDENUM SLAGS IN THE OPERATING
METALLURGICAL PLANTS OF ARMENIA**

V.H. Martirosyan, Yu.O. Lisovskaya M.E. Sasuntsyan

The α -FeSi -type silicon monosilicide exhibits magnetic properties and can be used as an alloying additive in the production of steels having special physicochemical properties. From that point of view, organisation of power-saving development technology for obtaining such a valuable alloying additive with utilization of secondary wastes is an urgent task. This is especially true of copper slags of Alaverdy copper smelting factory (~ 50% FeO) and molybdenum slags (~ 80% SiO₂) of the Yerevan factory "Pure Iron". These slags being rich in iron and silicon, can serve as a cheap raw material for obtaining silicon monosilicide. The physicochemical analysis of the slags is carried out. The presence of oxides in slags, and the ability to use them to obtain valuable ferrosilicon is shown.

Keywords: slag, converter, dump, ferrosilicon, x-ray fluorescence spectrometer, surface morphology, x-ray electron probe microspectral analysis, iron, silicon.