

УДК 669.162.266.44

**ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА****Харченко Е.М., Ульева Г.А., Егорова Т.Г., Рахимбеков С.С.***РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет», Казахстан,  
e-mail: harchenko271279@mail.ru*

Проблема переработки отвальных медных шлаков является одной из актуальных проблем, решение которой может служить дополнительным источником цветных и черных металлов, а также улучшить состояние окружающей среды в районах действия предприятий. Рассмотрены теоретические основы твердофазного восстановления компонентов шлака углеродом с целью создания новой комплексной технологии совместной переработки шлаков медеплавильного производства и отработанного медного электролита.

**Ключевые слова:** медные шлаки, восстановление, переработка**THE COPPER SMELTING SLAG RECYCLING PRODUCTION****Harchenko E.M., Uleva G.A., Egorova T.G., Rahimbekov S.S.***RSE «Karaganda state industrial University», Kazakhstan, e-mail: harchenko271279@mail.ru*

The question of copper slag treatment is one from actual question and its decision can be a consource of non-ferrous and ferrous metals, also it can improve environmental conditions in plants fetches. In the article the theory of slag component solid-phase reduction by carbon for the purpose of new aggregate technology creation about tandem treatment of copper-smelting industry and slag waste copper electrolyte.

**Keywords:** copper slag, reduction, recycling

Пирометаллургическое производство цветных металлов характеризуется образованием большого количества отходов производства, основными из которых являются шлаки. Так на медеплавильных заводах при производстве тонны меди выделяется 2–4 т шлаков плавильного, конвертерного и рафинировочного переделов. Комплексное использование техногенных отходов, к которым относятся шлаки, создает предпосылки для экономии природных ресурсов и укрепления минерально-сырьевой базы цветных металлов.

Согласно данным [1] большие объемы медьсодержащих продуктов сосредоточены именно в шлаках: 31 млн тонн отходов Балхашского горнометаллургического комбината (БГМК) содержат 250 тыс. т меди. Практическое отсутствие у БГМК собственных сырьевых источников (Коньратский и Саянский рудники на стадии выработки, Шатыркульский рудник осваивается) почти наполовину компенсируется добычей меди флотационным обезмеживанием отвальных шлаков [2]. Однако, несмотря на вовлечение шлаков в технологический цикл, проблема их утилизации остается нерешенной, и требует разработки дополнительных технологических мероприятий.

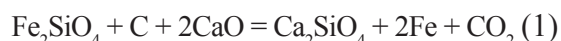
Одним из перспективных направлений переработки шлаков представляется их восстановительная обработка с переводом железа в металлическое состояние, которое может рассматриваться в качестве матрицы, цементирующей медь из кислотных растворов, например отработанного медного электролита этого же предприятия. Процесс цементации основан на различии в величинах нормаль-

ных потенциалов меди и металла-осадителя. Наиболее распространенным осадителем для меди является железная стружка, железный порошок или железный скрап достаточно дефицитные и дорогие материалы [3].

Попутное извлечение меди и др. компонентов, присутствующих в шлаке, также позволит повысить комплексность использования сырьевых источников и сделать переработку экономически оправданной.

Таким образом, перед нами встала задача металлизации отвального медного шлака. В качестве объекта исследования использован отвальный шлак БГМК состава, %: 34,8 Fe<sub>общ</sub>; 38,8 SiO<sub>2</sub>, 6,8 CaO, 0,57 Cu, 1,64 S, 1,1 Pb, 0,8 Zn, 0,4 As.

Так как шлак медеплавильного производства в основном представлен фаялитом Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (рис. 1), то была поставлена задача изучения протекания реакций:



Для изучения реакций твердофазного восстановления были взяты следующие шихтовые материалы: Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (синтезированный реагент ч.д.а. при 1250 °С в печи Таммана), в качестве флюса известняк Южно-Топарского месторождения (CaO = 54,07 %) и в качестве углеродсодержащего восстановителя – коксовая мелочь АО «ArcelorMittal Темиртау» (C = 85 %). Расчет расхода углеродсодержащего восстановителя определялся с учетом стехиометрических коэффициентов уравнений реакций 1 и 2.

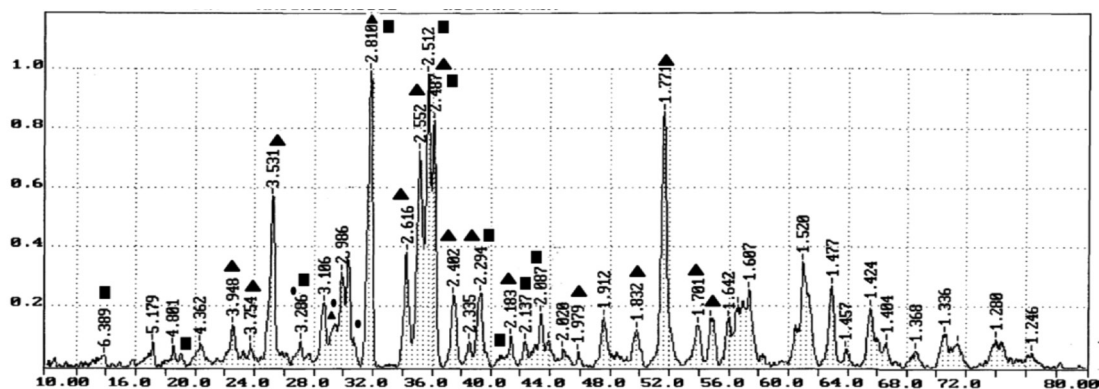
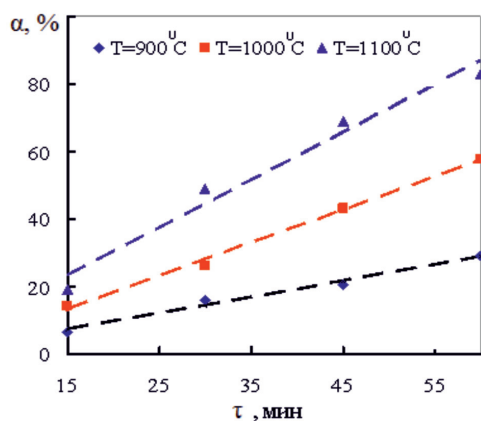
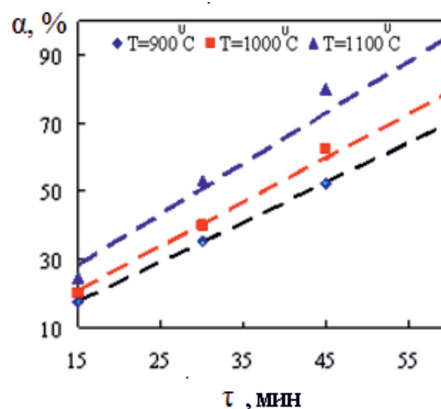


Рис. 1. РФА отвалного шлака Балхашского медеплавильного завода. ▲ –  $Fe_2SiO_4$  (фаялит), ■ –  $FeSiO_3$  (ферросилит), ● –  $Fe(Ca)SiO_3$  (клиноферрит)



а)



б)

Рис. 2. Изменение степени восстановления от продолжительности восстановления  $Fe_2SiO_4$  (а) и  $Fe_2SiO_4$  в смеси с  $CaO$  (б)

Восстановление проводили в трубчатой электропечи СУОЛ-044 12-М2 [2] при температурах 900, 1000, 1100 °С с выдержкой при каждой температуре 15, 30, 45, 60 минут. Результаты представлены в виде графиков (рис. 2).

Как следует из графиков повышение температуры и продолжительности обжига ведут к линейному росту степени восстановления. Степень восстановления определена как отношение количества кислорода переведенного в газовую фазу к его количеству в исходных соединениях. Наибольшая степень восстановления  $Fe_2SiO_4$  достигнута при температуре 1100 °С и выдержке более 60 минут. Добавка в шихту оксида кальция интенсифицирует восстановление. Так при температуре 1000 °С и выдержке 60 мин значение  $\alpha$  составляет ~ 57%, а в тех же условиях с добавкой  $CaO$  – 71%; аналогично

при 1100 °С и 60 мин – 80% и 91%, соответственно.

Обобщенные уравнения зависимости степени восстановления железа ( $\alpha$ ) от температуры ( $T$ , °С) и продолжительности ( $\tau$ , мин) углеродом (3) и с добавлением  $CaO$  (4) имеют вид:

$$\alpha = -136 + 0,19T - 690/\tau, r^2 = 0,81 \quad (3)$$

$$\alpha = -26,25 + 0,11T - 1001/\tau, r^2 = 0,86 \quad (4)$$

Магнитная сепарация восстановленных продуктов дала следующие результаты: масса магнитной фракции при сепарации огарка восстановленного при температуре 1000 °С в течение 60 минут составляет ~ 36%. В тех же условиях, но с добавлением  $CaO$  – 49%, а повышение температуры до 1100 °С (60 мин) сопровождается ростом магнитной фракции до 49 и 55% соответ-

ственно. Селективного извлечения железа в магнитную фракцию не достигнуто, что связано с тонкой вкрапленностью металла. Обобщенные уравнения зависимости выхода магнитной фракции ( $\gamma$ ) от параметров восстановления ( $T$ , °C,  $\tau$ , мин) углеродом (5) и с добавлением CaO (6) имеют вид:

$$\gamma = -69,1 + 0,10T - 397/\tau, r^2 = 0,79 \quad (5)$$

$$\gamma = -53,34 + 0,05T - 612/\tau, r^2 = 0,90 \quad (6)$$

Эксперименты по восстановлению окислительного шлака Балхашского медеплавильного завода ( $Fe_{\text{общ}} - 34,8\%$ , фазовый состав представлен на рис. 3) углеродом кокса проведены в неизотермических условиях при нагреве (10 °C/мин) до 900 °C, 1000 и 1100 °C с последующей выдержкой при заданной температуре в течение 30, 45 и 60 минут. Количество выделяющегося газа фиксировали газовым счетчиком.

В первые 30–35 минут опыта (540–800 °C), когда объем выделяющегося газа незначителен, происходит лишь частичное восстановление компонентов шлака, оксидов меди и свинца. Выше 800 °C зафиксировано резкое увеличение объема выделяющегося газа, свидетельствующее о восстановлении железа.

Обобщенное уравнение металлизации шлака имеет вид:

$$\alpha = -53,76 + 0,15T - 1191/\tau, r^2 = 0,86 \quad (7)$$

Максимальное значение степени металлизации – 89,9% достигнуто при 1100 °C и продолжительности обжига 60 мин (рис. 3). Однако при указанной температуре наблюдали частичное спекание шихты, затрудняющее завершение твердофазного восстановления шлака. Поэтому рекомендован восстановительный обжиг при 1050 °C и продолжительности 60 мин, обеспечивающий степень металлизации шлака 85%.

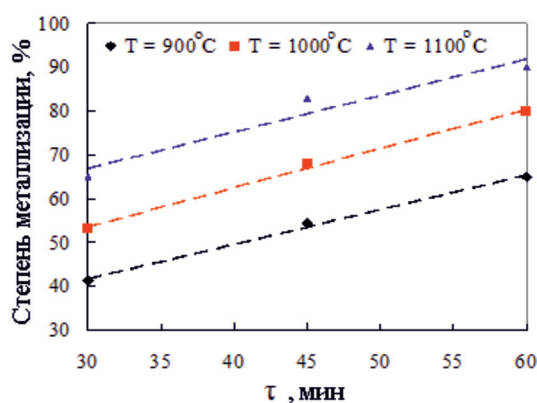


Рис. 3. Изменение степени металлизации железа от продолжительности восстановительного обжига шлака с коксовой мелочью

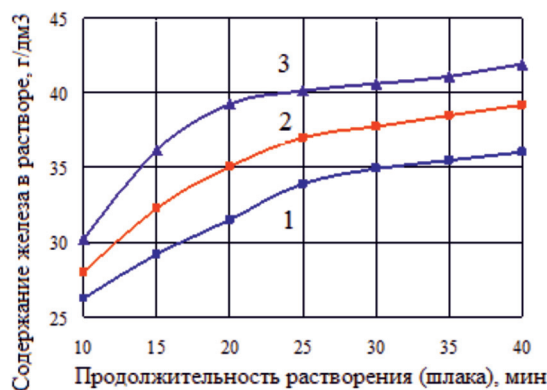


Рис. 4. Изменение содержания железа в водном растворе  $H_2SO_4$  от продолжительности его перемешивания ( $V_{\text{перем}} = 100$  об/мин) со шлаком имеющим степень металлизации 51% (1), 68% (2) и 89% (3)

Полученный металлизированный продукт, предполагается использовать в качестве нейтрализатора кислых растворов, в частности отработанного медного электролита. С этой целью были изучены условия растворения восстановленного железа шлака в серноокислом растворе (2Н). Как следует из графиков (рис. 4) в первые 20 минут имеет место интенсивный переход железа в раствор для всех трех образцов, затем процесс замедляется в связи с насыщением раствора железом и недостатком кислоты. Повышение степени металлизации шлака способствует насыщению раствора по железу ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

При соотношении масс раствор/шлак равном 5, получены растворы, содержащие 36–43 г/дм<sup>3</sup> железа ( $178\text{--}213\text{ г/дм}^3\text{ FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Такие растворы могут быть использованы при автоклавном выщелачивании свинцовоцинковых концентратов или для обезвреживания сточных вод ТЭЦ.

Таким образом, результаты проведенных лабораторных испытаний могут стать

основой для разработки технологической схемы металлизации шлака с последующим его использованием для цементационного выщелачивания меди из кислотных растворов (отработанного медного электролита). Такой подход позволит заменить дефицитный и дорогой железный скрап, используемый для нейтрализации электролита на доступное сырье – собственные отходы.

#### Список литературы

1. Медиханов Д.Г. Вовлечение в переработку сырья техногенных месторождений БГМК / Сб. научн. работ по проблемам БГМК. – Балхаш: БГМК, 2001. – С. 137–142.
2. Квятковский А.Н., Бобров В.М., Ситько Е.А. и др. Поиск путей повышения комплексности использования сырья корпорации «Казахмыс» / Сб. научн. работ по проблемам БГМК. – Балхаш: БГМК, 2001. – С. 19–23.
3. Медиханов Д.Г., Алипбергенов М.К., Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М. Теория и практика удаления мышьяка при производстве меди. – Караганда, 2003. – 240 с.
4. Харченко Е.М., Жумашев К. Изучение научно-технологических основ совместной переработки отвальных медных шлаков и отработанного медного электролита // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – Челябинск: ЮУрГУ, 2011. – № 36 (253). – С. 18–23.