

Мустяца О.Н., канд. хім. наук, Кунілов П.Д.

## ПІДПРИЄМСТВА КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ ЯК ДЖЕРЕЛО ПОСТАЧАННЯ ШЛАКІВ – ОСНОВНОЇ СКЛАДОВОЇ ШТУЧНИХ ЦЕМЕНТІВ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

**Анотація.** У статті наведено літературний огляд і власні дослідження різних технологій переробки промислової сировини кольорової металургії з одержанням як відвальних матеріалів шлаків з різними кислотно-основними властивостями. Модифікування складу шлаків введенням у його склад різних домішок, в залежності від потреб, відкриває нове джерело постачання будівельного господарства в'язучими матеріалами.

**Ключові слова:** промислова сировина, технології, шлаки, утилізація, модифікування, штучні цементи.

**Аннотация.** В статье приведен литературный обзор и результаты собственных исследований различных технологий переработки промышленного сырья цветной металлургии с получением в качестве отвальных материалов шлаков с различными кислотно-основными свойствами. Модификация состава шлаков введением в них различных добавок, в зависимости от задач, открывает новый источник снабжения строительной отрасли вяжущими материалами.

**Ключевые слова** промышленное сырьё, технологии, шлаки, утилизация, модификация, искусственные цементы.

**Annotation:** In the article there were given literary review and the results of own researches of different technologies of the processing of industrial raw materials of nonferrous metallurgy. Consequently we acquire the slag with different acid-base properties in the capacity of waste materials. The modification of slag composition by introduction of different additives, gives us the new source of supply of building industry with binding materials.

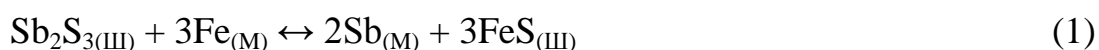
**Key words:** industrial raw materials, technologies, slag, utilization, modification, artificial cements.

## Вступ

Природна сировина підприємств кольорової металургії є поліметалічною, сульфідно-оксидною з суттєвим вмістом як баласту кальциту, бариту, кварциту, глинозему, оксидів феруму і т.п. У процесах пірометалургійної переробки такої сировини, в яких звстосовуються як флюси і ошлаковуючи матеріали гідроксиди, сульфати, карбонати лужних та лужно-земельних металів, утворюється велика кількість умовно відвальних шлаків. За технологічним циклом шлаки вивозяться на шлакосховище, яке займає величезну територію під відкритим небом. Розкладаючись, вони є джерелом екологічної небезпеки. У той же час, за своїм хімічним складом, шлаки нагадують вихідну сировину для одержання цементів різного призначення. Звідси актуальною задачею практиків і науковців є утилізація всіх відвальних матеріалів з метою покращення екології навколишнього середовища и економіки металургійних виробництв за рахунок отримання нової товарної продукції у вигляді в'язучих матеріалів, керамічної плитки і т.п.

**Аналіз та обговорення результатів.** Переробку сульфідно-оксидної сурм'яної сировини здійснюють декількома пірометалургійними методами [1].

**1. Осаджувальна плавка.** Основна реакція осаджувальної плавки є гетерогенною і може бути представлена рівнянням:



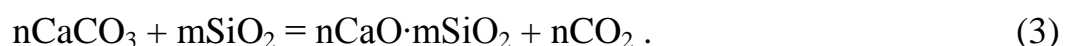
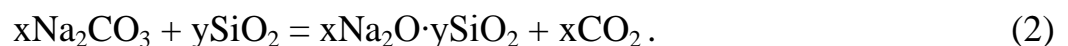
індекси (М) і (Ш) відповідно позначають металеву і штейнову фази.

При переробці реальної сурм'яної сировини осаджувальною плавкою поряд з основною реакцією (1) відбуваються побічні процеси – відновлення оксидних форм сурми ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), взаємодія сульфїду сурми з її оксидами і флюсами. Крім того процеси супроводжуються взаємодією сульфїду і оксидів сурми з оксидами і сульфїдами різних супутніх елементів, а також із флюсуючими і ошлаковуючими добавками ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і т.п.). Як результат взаємодії, утворюються метал, штейни і шлаки. Для одержання задовільних результатів осаджувальну плавку проводять за помірних температур. Надмірний перегрів розплаву підвищує взаємну розчинність фаз, що супроводжується отриманням збагачених на сурму штейну і шлаку, підвищеним вмістом заліза у чорновій сурмі, а також втратами сурми із субліматами.

Тому склад флюсів при осаджувальній плавці підбирають таким чином, щоби шлак, який отримується, був достатньо легкоплавким і текучим. Цим вимогам відповідають шлаки систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  і декотрі інші. Перша систма знайшла широке застосування в практиці відбивних плавок сурм'яної сировини. Система  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  є однією з основних шлакових систем в металургії кольорових металів. Область складів з мінімальною температурою плавлення ( $1100-1150^\circ\text{C}$ ) і в'язкістю (15-30 Пз при  $1250-1300^\circ\text{C}$ ) відповідає такому співвідношенню компонентів (мас.%): (10-25)  $\text{CaO}$ ; (25-40)  $\text{FeO}$ ; (40-50)  $\text{SiO}_2$  [2]. Ця система досить рідко використовується у практиці виробництва сурми, але є перспективною при застосуванні відбивної плавки сурм'яної сировини, оскільки розчинність оксидів і сульфїду сурми у вапнякових шлаках нижче ніж у лужних.

При електроплавці сурм'яної сировини, навіть при помірному введенню у шихту вугілля або коксу, у печі за рахунок згоряння електродів підтримується сильно відновлювальна атмосфера, що унеможлиблює застосування залізистих шлаків. Найбільш вигідною у цьому випадку є система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Рухомі при  $1250-1350^\circ\text{C}$  шлаки цієї системи вміщують (мас.%): (15-25)  $\text{Na}_2\text{O}$ ; (15-25)  $\text{CaO}$ ; (50-65)  $\text{SiO}_2$ . Спроби застосування при плавці сурм'яної сировини шлакової системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [3] не мали практичного успіху у зв'язку з підвищеними тугоплавкістю і в'язкістю шлаків даної системи.

Як флюси-шлакоутворювачі при плавках сурм'яної сировини зазвичай застосовуються кальцинована сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), вапняк або вапно [ $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], сульфат натрію ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), плавиковий шпат ( $\text{CaF}_2$ ), багата залізна руда і т.п. Ошлакування відбувається за реакціями:



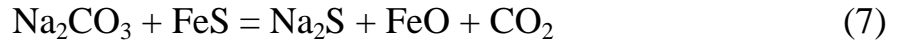
Сульфат натрію за помірних температур взаємодіє із кремнеземом тільки у присутності відновника [6, 11]:



Як відновник у цьому випадку є не тільки вуглець, але і металеве залізо:



Оксид феруму (II) утворюється у складі шлаку за реакціями (5-7):



або шляхом безпосереднього дозування його у шихту у вигляді залізної руди.

**Таблиця 1** – Приблизний матеріальний баланс осаджувальної плавки сурм'яного концентрату у відбивних (I) і електропечах (II)

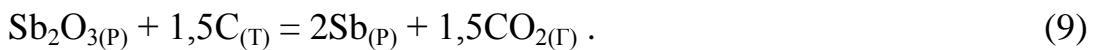
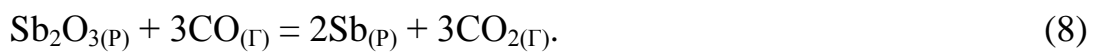
Вихідні матеріали і продукти плавки	Витрати і вихід, % від маси концентрату		Вміст Sb, %		Розподіл Sb, %	
	I	II	I	II	I	II
Завантажено:						
Сурм'яний концентрат	100	100	32	32	100	100
Залізна стружка	28	15	-	-	-	-
Кальцинована сода	30	25	-	-	-	-
Вапняк	-	20	-	-	-	-
Кам'яне вугілля	6	3	-	-	-	-
<b>Всього</b>	<b>164</b>	<b>163</b>	<b>19,5</b>	<b>19,7</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
Отримано:						
Чорновий метал	25	30	90	90	70	85
Штейн	20	30	5	3	3	3
<b>Шлак</b>	<b>85</b>	<b>70</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>	<b>3</b>	<b>1</b>
Пил (сублімат)	10	6	65	55	20	10
Втрати з газами і невраховані	24	27	-	-	4	1
<b>Всього</b>	<b>164</b>	<b>163</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Шлаки осаджувальної плавки мають різний склад в залежності від типу плавильного агрегату. При плавці у відбивних печах отримують шлаки, що вміщують (мас.%): (1-2)Sb; (2-4)S; (35-45)SiO<sub>2</sub>; (25-35)FeO; (12-17)Na<sub>2</sub>O; (2-8)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (3-6)CaO; (1-3)MgO, а також до десятих часток процента As, Pb, Cu та інших домішок. Густина шлаку відбивних печей коливається у межах 2,8-3,2

г/см<sup>3</sup>. Шлаки електроплавовк вміщують (мас.%): (0,2-0,8)Sb; (1-2)S; (50-60)SiO<sub>2</sub>; (2-5)FeO; (12-15)Na<sub>2</sub>O; (3-10)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (15-20)CaO; (1-4)MgO; домішки миш'яку і важких кольорових метадів практично відсутні. Густина шлаку електропечей – 2,2-2,5 г/см<sup>3</sup>. Шлаки осаджувальної плавки вважаються відвальними.

Вапнякові шлаки, як показано багатьма дослідниками [1-18] і нами можуть бути використані для виробництва декотрих будівельних матеріалів і виробів: мінеральної вати, шлакокристалічного лиття, шлакової пемзи і т.п.

**2. Відновлювальна плавка.** Відновлювальній плавці підлягають переважно оксидвмісна сурм'яна сировина (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Відновлення оксиду відбувається за реакціями:



При відновлювальній плавці сурм'яної сировини застосовуються, практично, ті ж самі шлакові системи, що і при осаджувальній плавці.

Основними компонентами шлаку відновлювальної плавки у відбивних печах зазвичай є оксиди кремнію і натрію, які утворюють легкоплавкі (800-900<sup>0</sup>C) сполуки і їх суміші при масових співвідношеннях Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, що дорівнюють від 2/3 до 1/3.

При електроплавці найбільш доцільнішим є застосування шлакової системи Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> із вмістом SiO<sub>2</sub> не вищим за (40-45) мас.% при співвідношенні Na<sub>2</sub>O/CaO ≥ 1. Застосовуються також як флюси залізисті матеріали з отриманням шлаків системи CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>. Вміст CO при цьому у газовій суміші (CO +CO<sub>2</sub>) не повинен перевищувати при 900-1200<sup>0</sup>C 65-75 % для того, щоби не відбувалося відновлення FeO [4].

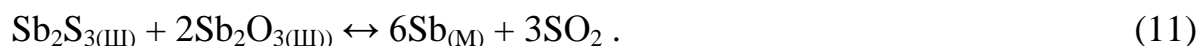
Шлаки відновлювальної плавки різні за складом в залежності від виду вихідної сировини, флюсів і типу плавильного агрегату. При плавці пилу у відбивних печах з кальцинованою содою шлак зазвичай містить (мас.%): (3-5) Sb, не більш як 20 SiO<sub>2</sub> і не менш як (40-50) Na<sub>2</sub>O, невеликі кількості оксидів заліза, алюмінію, кальцію, магнію та ін. Аналогічний склад мають шлаки при відновлювальній плавці антимонату натрія.

При відновлювальній електроплавці сурм'яного пилю, возгонів і обпечених концентратів з використанням як флюсів кальцинованої соди і вапняку або вапна отримують шлаки, що вміщують зазвичай (мас.%): (1-2) Sb, до 1 S, (40-50) SiO<sub>2</sub>, (15-20) Na<sub>2</sub>O, (10-15) CaO, (2-10) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2-6) FeO, (1-5) MgO, вміст миш'яку і важких кольорових металів незначний.

**Таблиця 2** – Приблизний матеріальний баланс відновлювальної плавки сурм'яної сировини (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) у відбивних (I) і електропечах (II)

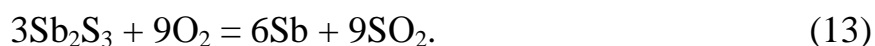
Вихідні матеріали і продукти плавки	Витрати і вихід, % від маси концентрату		Вміст Sb, %		Розподіл Sb, %	
	I	II	I	II	I	II
Завантажено:						
Сурм'яний пил	100	100	60	60	100	100
Кам'яне вугілля	25	20	-	-	-	-
Кальцинована сода	30	-	-	-	-	-
Вапняк	-	5	-	-	-	-
<b>Всього</b>	<b>155</b>	<b>125</b>	<b>40</b>	<b>48</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
Отримано:						
Чорновий метал	50	55	95	95	79	87
<b>Шлак</b>	<b>45</b>	<b>15</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>
Вторинний пил	15	10	65	65	16	11
Втрати з газами і невраховані	45	45	-	-	2	1
<b>Всього</b>	<b>155</b>	<b>125</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

**3. Реакційна і окиснювально-реакційна плавки.** Реакційною плавкою прийнято називати спосіб одержання металів, який заснований на взаємодії між сульфідами і оксидами. Для сполук сурми цей спосіб описується рівнянням:



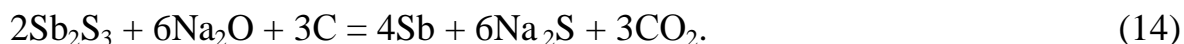
З чисто сульфідної сировини метал може бути отриманий шляхом окиснювально-реакційної плавки, при котрій проходженню реакції (11) передують утворення оксиду із сульфїду:





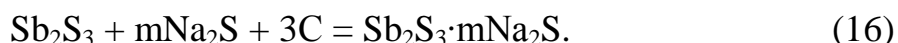
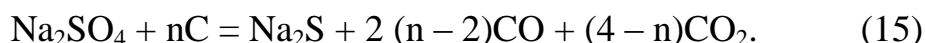
Дослідженням цих реакцій присв'ячено ряд робіт [1-10] і результати їх суперечливі. Але можна вважати встановленим, що флюси у практичних умовах плавки не є перешкодою для протікання реакцій між сульфідом і оксидом сурми. Для реакційної плавки суміші сульфідної і оксидної сурм'яної сировини придатні різні печі (відбивні, шахтні, барабанні і т.п.), а реакційно-окиснювальну плавку сульфідної сировини можна здійснювати лише у агрегатах з повітряним дуттям – шахтні печі, конвертори і т.п. Шлаки шахтної плавки мають приблизно наступний склад (мас.%): (35-40)  $\text{SiO}_2$ , (20-35)  $\text{CaO}$ , (15-25)  $\text{FeO}$  та ін.

**4. Содова або лужна плавка** сульфідної сировини заснована на реакціях виділення декотрих важких металів при взаємодії їх сульфідів з оксидом натрію. Можливість перебігу таких реакцій експериментально доказана для свинцю, цинку, кадмія і декотрих інших металів. При сплавленні сульфіда сурми із карбонатом натрія [5, 12], їдким натром [5] виділення металеві сурми спостерігається лише при наявності відновника (вугілля). Взаємодію можна описати узагальненою реакцією:



Але механізм виділення сурми із сульфїду при содовій (лужній) плавці вивчено ще недостатньо. Шлаки, які утворюються при цьому, є багатими на соду і ідуть на переплавку з оксидами сурми, тобто є оборотними.

**5. Плавка сульфідної сурм'яної сировини на штейн.** Плавка на штейн є головним переділом комбінованої пірометалургійної і піроелектрохімічної схеми переробки сульфідної сурм'яної сировини. Утворення сурм'яно-натрієвого штейна (тіосолей) відбувається при сплавленні сульфідної сировини із сульфатом натрія у присутності відновника завдяки наступним основним реакціям:



При плавках на штейн сульфат натрія зазвичай використовується не тільки як реагент-штейноутворювач, але і як флюс. На утворення шлаку

втрачається до 50-70 мас.%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , який завантажується у шихту. Ця кількість сульфату може бути замінена на інші флюси - соду, вапняк, вапно і т.п. [18].

Найбільш придатним агрегатом для здійснення плавки сурм'яної сировини на штейн є електропіч. Отриманий при електроплавці шлак за вмістом Sb (0,2-1) % є відвальним продуктом. Однак, враховуючи високий вихід шлаку від маси сировини (до 70-80 %) і привабливий його хімічний склад (мас.%): (50-60)  $\text{SiO}_2$ , (17-26)  $\text{Na}_2\text{O}$ , (7-9)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3-8)  $\text{CaO}$ , (2-5)  $\text{FeO}$ , він може бути вихідною сировиною для переробки на будівельні матеріали: мінеральна вата, піноскло, керамічна плитка, штучний цемент і т.п.

**6. Плавка сурм'яної сировини на возгони** має мету концентрування сурми у возгонах і відокремлення її від інших коштовних компонентів сировини. Плавку здійснюють в різних агрегатах – конверторах, циклонних печах [1, 11-17]. Шлаки, які були отримано при цьому, мали наступний склад (мас.%): (0,3-1,7)Sb, (33-38) $\text{SiO}_2$ , (28-43) $\text{FeO}$ , (2-15) $\text{CaO}$ . Кількість шлаку від маси концентрату складає 25-45 %.

### **Висновки**

Виходячи з аналізу основних існуючих способів промислової переробки сульфідно-оксидної сурм'яної сировини, очевидним є утворення, поряд з отриманням основних товарних матеріалів, великої кількості відвальних шлаків (у середньому 50 % від маси сировини), які за своїм складом є невичерпним джерелом основних складових мінеральних в'язучих матеріалів. При певному модифікуванні за складом у електротермічних печах, можна отримувати із відвальних матеріалів товарну продукцію у вигляді: керамічної плитки, мінеральної вати, піноскла, штучних цементів і т.п. Останнє сприяє підвищенню економіки виробництв кольорової металургії, а основне, суттєвому покращенню екологічного стану оточуючого середовища.

### **Література**

1. Сурьма /Под ред.С.М.Мельникова. – М.: Металлургия.- 1977. – 536 с.
2. Онаев И.А. Физико-химические свойства шлаков цветной металлургии / Онаев И.А. - Алма-Ата: Наука. – 1972. – 118 с.
3. Bertrand A. Пирометаллургический способ извлечения свинца, сурьмы, олова, меди и цинка //Chemie et Industrie, 1957. – V.77, № 6. – P. 1281-1287.
4. Есин О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов /Есин О.А., Гельд П.Ф. – Ч.1. Свердловск: Metallurgizdat. – 1962. – 671 с.



5. Сажин Н.П. Сурьма /Сажин Н.П. – М.: Металлургиздат. – 1941. – 152 с.
6. Schoeller W.R. //J. Soc. Chem. Ind/- 1915. –V.34. – P. 6-9; //Trans.Inst. of Min. and Met. – 1917018. – Bull.№ 27. – P. 237-267.
7. Смирнов В.И. Взаимодействие сульфида сурьмы с её трёхоксидом в жидкой фазе //Тр. ин-та металлургии УФ АН СССР /Смирнов В.И., Плетнёв Н.Ф. - Свердловск: изд-во УФ АН СССР. – 1960. – Вып.5. – С. 109-116.
8. Розловский А.А. //Бюл. ЦНИИОлово./Розловский А.А., Глазычева Ю.В., Гусак Л.Н. – 1962. - № 1. – С.19-24.
9. Розловский А.А. //Уч. записки ЦНИИОлово./Розловский А.А., Глазычева Ю.В., Гусак Л.Н. – Новосибирск: Западно-сибирское книжное изд-во. - 1963. - № 1. – С.37-43.
- 10.Плетнёв Н.Ф. Изучение взаимодействия сульфида и окиси сурьмы в газовой фазе //Тр. ин-та металлургии УФ АН СССР./Плетнёв Н.Ф., Смирнов В.И. - Свердловск: изд-во УФ АН СССР. – 1960. – Вып.5. – С. 117-122.
- 11.Wang C.I. Antimony. 3-d Ed., Ch. Criffin and C<sup>0</sup>; London. – 1952.
- 12.Worlds non-ferrous Smelters and Refineries 6-th Ed., Quin Press Ltd, London, 1960.
- 13.Jahn R. //Berg. Und Hüttenmänn. Monatsh.. – 1960. –Bd.105. - № 5. – S. 107-111.
- 14.Kodlec F. Mezinar. Kolok nezelezn. Kowech./Kodlec F.- Praha. 1966. – P. 7-17. //Neue Hütte. – 1968. – Bd 13, № 7. – S. 397-401.
- 15.Holy V. //Hutnik (ČSSR). – 1964. –V. 14. - № 7. – P. 347-351.
- 16.Устинский Б.З. //Цветная металлургия (Бюл. ин-та «Цветметинформация»)/Устинский Б.З.. – 1965. - № 15 (284). – С. 44-45.
- 17.Меркин Э.Н. Зарубежная практика переработки сурьмяных руд /Меркин Э.Н., Русакова Т.В., Мельников С.Н., Кочергина Д.Г.. – М.: Цветметинформация. – 1972. – С. 24-28.
- 18.Миронюк Г.И. Укрупненно-лабораторные испытания пирро-электрометаллургической схемы переработки сульфидного сурьмяного сырья /Миронюк Г.И., Розловский А.А., Мустяца О.Н. и др.//Цв. металлы.- 1973.- №2. - С. 35-37.