

УДК 669.053.4.087

*к.х.н. Смирнова И. В.**(КМНИЛ НЦМОС ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ», г. Алчевск, ЛНР, kamerton_i@mail.ru),**Шелепенко В. В.**(Филиал № 1 «АМК» ООО «ЮГМК», г. Алчевск, ЛНР, shelepenkovl@gmail.com)*

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Работа посвящена проблеме переработки и характеристике методов извлечения ценных компонентов из металлургических шлаков. Наиболее подробно рассмотрены методы гидро-электрометаллургии, а именно — амальгамной металлургии, открывающей широкие перспективы не только в области переработки металлосодержащих отходов, но и в области получения металлов высокой чистоты, что является также одной из проблем современной техники.

Ключевые слова: металлургические шлаки, химический состав шлаков, пирометаллургия, гидрометаллургия, амальгамная металлургия, амальгамные электроды, извлечение металлов.

Проблема и её связь с научными и практическими задачами. Проблема переработки отвальных шлаков и извлечения из них металлических компонентов с последующим использованием их в качестве вторичного сырья является одной из актуальных в металлургии. Эта проблема имеет несколько аспектов. Во-первых, металл, извлеченный из металлического шлака, значительно дешевле металла, извлеченного из руды в результате целого ряда технологических переделов. Во-вторых, после извлечения из шлака металлы могут быть полезно утилизированы.

Особое значение комплексное использование сырья имеет для черной металлургии, где при выплавке чугуна, стали и ферросплавов неизбежно образуется большое количество технологических отходов. Из них 80 % приходится на шлаки, которые образуются из пустой породы железорудных материалов, флюсов, золы топлива, а также продуктов окисления металла и примесей.

Комплексная переработка отвалов металлургических шлаков является актуальной не только с экономической, но и с экологической точки зрения. Полезная переработка шлаковых отвалов дает возможность уменьшить занимаемую отвалами территорию или, по крайней мере, не расширять ее до необъятных пределов, то есть

улучшает экологическую обстановку и в отвальной зоне, и вокруг нее.

Постановка задачи. Основная задача данной работы — краткий обзор методов переработки отходов металлургического производства, а именно — металлургических шлаков.

Целью данной работы является краткая сравнительная характеристика методов переработки металлургических шлаков.

Объект исследования — металлургические шлаки.

Предмет исследования — методы извлечения полезных компонентов из металлургических шлаков.

Изложение материала и его результаты. Ключевыми предприятиями черной металлургии Луганской Народной Республики являются Алчевский металлургический комбинат (АМК) и Стахановский завод ферросплавов. Работа Стахановского завода ферросплавов тесно связана с функционированием АМК: продукция завода входит в число важнейших видов металлургического сырья, используемого для повышения качества стали.

Алчевский комбинат — металлургический комбинат с полным технологическим циклом и собственным коксохимическим производством. АМК производит чугун перелый, литейный; слябы литые, за-

РЕГИОНАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

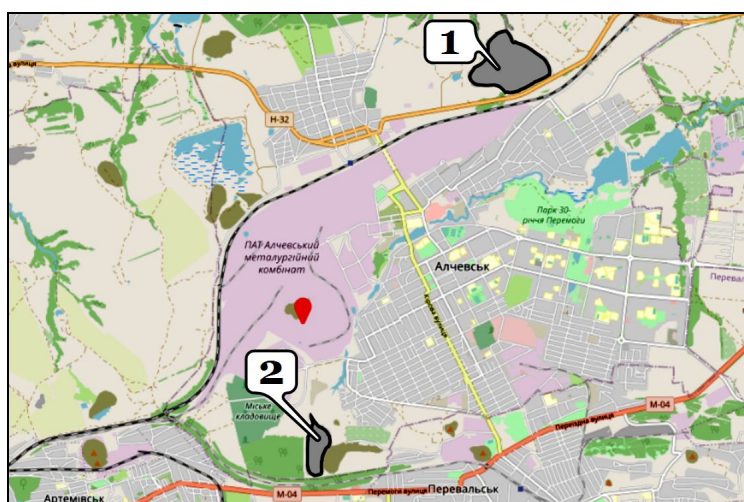
готовку трубную, квадратную; прокат толстолистовой, полосу стальную, двутавры стальные, швеллеры стальные с параллельными гранями полок, уголок равнополочный, профиль СВП для крепи горных выработок, прокат круглый, шлак.

Стахановский завод ферросплавов — крупнейший производитель ферросилиция в Республике. Основная продукция: ферросилиций марок ФС20, ФС25, ФС45, ФС65, ФС75, ФС90, ферромарганец марки ФМн78 и ферросиликомарганец марок МнС17РБ, МнС17Р45.

На Алчевском металлургическом комбинате доменные и сталеплавильные шлаки выливают в отдельные отвалы (рис. 1).

До 2008 года на АМК сталь производили в мартеновских печах и в отвал сливали мартеновский шлак. Начиная с 2008 года, после ввода в эксплуатацию кислородно-конвертерного цеха, отвал сталеплавильного шлака наполнялся конвертерным шлаком.

Шлаковый отвал Стахановского ферросплавного завода показан на рисунке 2.



1 — отвал сталеплавильного шлака: мартеновского и конвертерного; 2 — отвал доменного шлака

Рисунок 1 Шлаковые отвалы Алчевского металлургического комбината



1 – отвал ферросплавного шлака

Рисунок 2 Шлаковый отвал Стахановского ферросплавного завода

Шлаки играют важную роль в физико-химических процессах металлургического производства: они очищают металл от нежелательных примесей, предохраняют его от вредного воздействия газовой среды печи (т. е. от окисления и газонасыщения).

Доменные шлаки формируются из флюса, золы кокса и железосодержащих материалов. В состав шлаков также могут входить титан, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь и цинк. Шлакообразующими оксидами являются SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO , MnO , а также сульфиды металлов, преобладающим из которых является сульфид кальция CaS . В таблице 1 представлен типичный состав доменного шлака [1].

В таблице 2 приведен химический состав отвального доменного шлака согласно технологической инструкции Алчевского металлургического комбината 2018 года ТИ 229-Д-031-14-2018 «Переработка доменного шлака с получением отвального доменного шлака по ТУ У В.2.7-27.1-26416904-204:2012».

Сталеплавильные шлаки представляют собой расплав оксидов, образующихся при взаимодействии с кислородом примесей, содержащихся в чугунах и металлургиче-

ском ломе, компонентов ферросплавов, шлакообразующих, вносимых в сталеплавильную ванну для корректировки состава, миксерного и доменного шлака, поступающих с чугуном, а также от футеровки плавильных агрегатов.

В таблице 3 представлен типичный состав сталеплавильных шлаков: мартеновского и конвертерного [1].

В таблице 4 приведен химический состав отвального сталеплавильного конвертерного шлака согласно технологической инструкции Алчевского металлургического комбината 2018 года ТИ 229-СТ-ККП-0117-15-2018 «Переработка сталеплавильных шлаков с получением отвального сталеплавильного шлака по ТУ У В.2.7-27.1-26416904-204:2012».

Производство ферросплавов основано на процессах восстановления элементов из оксидов, входящих в состав руды или концентрата, и сопровождается неизбежным образованием шлака. Восстановителем служат углерод, кремний, алюминий. Количество и свойства шлака зависят от технологии процесса, вида и качества используемого сырья, марки выпускаемого сплава, состава футеровки плавильного агрегата.

Таблица 1

Типичный состав доменного шлака

Компонент	Содержание, %	
	Среднее	Диапазон
CaO	39,0	34,0 ... 43,0
SiO ₂	36,0	27,0 ... 38,0
Al ₂ O ₃	10,0	7,0 ... 12,0
MgO	12,0	7,0 ... 15,0
FeO + Fe ₂ O ₃	0,5	0,2 ... 1,6
MnO	0,44	0,15 ... 0,76

Таблица 2

Химический состав отвального доменного шлака согласно ТИ АМК

Компонент	Содержание, %
Кальций и его соединения в пересчете на CaO	36,0 ... 50,0
Кремний и его соединения в пересчете на SiO ₂	34,0 ... 51,0
Магний и его соединения в пересчете на MgO	3,0 ... 15,0
Алюминий и его соединения в пересчете на Al ₂ O ₃	4,0 ... 10,0
Марганец и его соединения в пересчете на MnO	0,05 ... 2,0
Титан и его соединения в пересчете на TiO ₂	не более 4,0

РЕГИОНАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Таблица 3

Химический состав сталеплавильных шлаков

Компонент	Содержание, %	
	Мартеновский шлак	Конвертерный шлак
CaO	38,0 ... 53,0	40,0 ... 55,0
SiO ₂	15,0 ... 20,0	7,0 ... 18,0
Al ₂ O ₃	2,0 ... 9,0	2,0 ... 6,0
MgO	8,0 ... 11,0	6,0 ... 10,0
MnO	4,0 ... 9,0	13,0 ... 14,0
FeO + Fe ₂ O ₃	10,0 ... 16,0	12,0 ... 28,0
FeO	0,6 ... 1,5	9,0 ... 17,0

Таблица 4

Химический состав отвального сталеплавильного шлака согласно ТИ АМК

Компонент	Содержание, %
CaO	30,0 ... 55,0
SiO ₂	10,0 ... 30,0
MgO	3,0 ... 20,0
Al ₂ O ₃	0,5 ... 27,0
MnO	0,1 ... 8,0

Существенным источником образования шлака являются невосстановленные оксиды ведущего элемента. Кроме того, со шлаком уносятся металлические включения, количество которых зависит от физико-химических свойств жидкого шлака при температурах выпуска. В шлак переходят примеси шихтовых материалов — руды, восстановителя, флюсующих, рафинирующих и других добавок, используемых при производстве ферросплавов. В результате

разрушения огнеупорной футеровки плавильных агрегатов и приемников расплавов в шлак поступает некоторая часть оксидов алюминия, кремния и других элементов, входящих в состав футеровки.

Количество шлака в различных технологических процессах изменяется в весьма широких пределах.

Типичный состав отвального шлака доменного ферромарганца представлен в таблице 5 [1].

Таблица 5

Химический состав шлаков от производства марганцевых ферросплавов

Компонент	Процентное содержание компонента в зависимости от типа производства				
	Доменный ферромарганец	Электропечной ферромарганец		Силикомарганец	Марганец металлический
		флюсовый	бесфлюсовый		
Mn	6,0 ... 10,0	11,0 ... 14,0	35,0 ... 40,0	13,0 ... 18,0	14,0 ... 17,0
SiO ₂	29,0 ... 32,0	32,0 ... 36,0	27,0 ... 29,0	45,0 ... 50,0	27,0 ... 30,0
CaO	40,0 ... 45,0	36,0 ... 40,0	9,0 ... 10,0	12,0 ... 19,0	43,0 ... 47,0
MgO	7,0 ... 10,0	2,0 ... 5,0	1,0 ... 3,0	2,0 ... 5,0	2,0 ... 5,0
Al ₂ O ₃	6,0 ... 9,0	4,0 ... 6,0	3,0 ... 5,0	6,0 ... 9,0	2,0 ... 4,0
FeO	0,7 ... 0,9	0,3 ... 0,6	0,7 ... 0,9	0,4 ... 0,7	0,1 ... 0,6
K ₂ O + Na ₂ O	—	1,0 ... 2,0	—	2,0 ... 5,0	1,0 ... 2,0

Переработка металлургических шлаков получила широкое распространение в мире. На современных металлургических заводах не только утилизируются все образующиеся шлаки, но и постепенно разрабатываются старые шлаковые отвалы. Переработка и использование шлаков в настоящее время представляют собой самостоятельную подотрасль металлургического производства.

Использование вторичных ресурсов характеризуется высокими показателями экономической эффективности. Во многих случаях при выделении материалов из отходов выход и степень извлечения целевого продукта выше, чем при использовании первичного сырья; процесс включает меньшее число стадий, уменьшается расход энергии, сокращаются производственные площади и территории, отводимые под отвалы, снижаются трудовые затраты.

Можно выделить три подхода к утилизации отходов: прямое использование, переработка с извлечением полезных компонентов, уничтожение. Наиболее рациональны первые два, но не все отходы можно переработать.

Несмотря на наличие полезных компонентов, на настоящем этапе может не существовать эффективных технологий их извлечения. Такие отходы дешевле и безопаснее уничтожить.

Основные направления прямого использования шлаков черной металлургии представлены на рисунке 3.

Вопросы извлечения из металлургических шлаков полезных компонентов — металлов входят в проблематику металлургии, как науки о промышленных способах получения металлов как из руд, так и из других металлосодержащих продуктов.

Все используемые при производстве металлов процессы подразделяются на две группы:

- 1) пирометаллургические процессы (восстановление при высоких температурах);
- 2) гидрометаллургические процессы (восстановление из растворов солей).

Пирометаллургическими процессами являются обжиг, доменная плавка, мартевская плавка, плавка в конвертерах, дуговых и индукционных печах. Пирометаллургия — основа производства чугуна, стали, свинца, меди, цинка и др.

Если пирометаллургия основана на химических процессах, протекающих в расплаве сырья при высоких температурах, и для разделения его компонентов используется различное их сродство к шлакообразующим, кислороду или к сере, то гидрометаллургия основана на извлечении соединений металлов из руд и концентратов водными растворами различных реагентов при низких температурах. При селективном действии реагентов в раствор переходят главным образом полезные компоненты; пустые породы практически не растворяются в реагентах. Этим гидрометаллургия выгодно отличается от пирометаллургии, при которой переплавляется вся масса руды. Такое отличие особенно важно при переработке бедных руд, содержание полезного компонента в которых мало.

Сравнительные характеристики пирометаллургии и гидрометаллургии приведены в таблице 6.

Одним из существенных преимуществ гидрометаллургических методов по сравнению с металлургическими переделами является также то, что они часто позволяют более полно перерабатывать бедные и полиметаллические руды с раздельным получением всех полезных компонентов, а основного — в виде продукта высокой чистоты. Стоимость попутно получаемых продуктов является весьма важным экономическим фактором, определяющим рентабельность гидрометаллургического производства по сравнению с пирометаллургическим. К достоинствам гидрометаллургии относится также упрощение переработки по сравнению с пирометаллургией, меньшие затраты физического труда. Применение гидрометаллургических методов во многих случаях существенно снижает загрязнение окружающей среды вредными отходами.

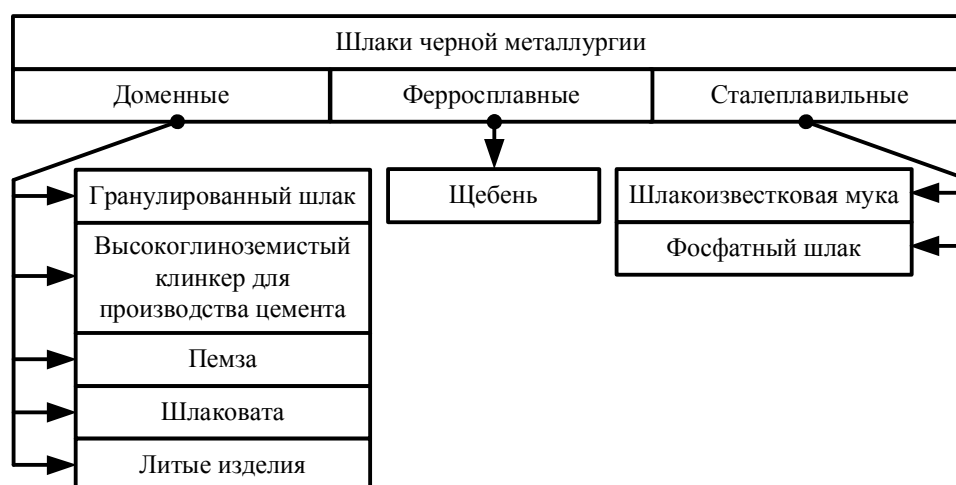


Рисунок 3 Основные направления прямого использования шлаков черной металлургии

Таблица 6

Сравнительные характеристики металлургических методов

Пирометаллургия	Гидрометаллургия
Преимущества	
– высокая производительность	– возможность переработки «бедного» сырья; – возможность комплексной переработки сырья; – возможность автоматизации и механизации процессов; – простота аппаратного оформления; – социальный фактор (более комфортные условия работы); – экологичность; – низкие энергозатраты
Недостатки	
– невозможность переработки «бедного» сырья; – загрязнение окружающей среды; – высокие энергозатраты	– низкая производительность; – большой расход воды и необходимость решения проблемы сточных вод

Гидрометаллургическими называются процессы извлечения металлов из руд, концентратов, промежуточных продуктов и отходов металлургического производства, а также из вторичного сырья в водную фазу при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из растворов металлов или их соединений. Гидрометаллургические процессы протекают преимущественно при температурах ниже 300 °С.

В зависимости от типа перерабатываемого сырья, свойств металлов и их соединений, цели процесса в гидрометаллургии-

ческой практике используются различные подготовительные и основные процессы и операции [2]:

1. Подготовка рудного сырья к выщелачиванию. К подготовительным операциям относятся:

– механическая обработка рудного сырья (дробление, измельчение, классификация) с целью вскрытия ценных минералов и создания большой удельной поверхности выщелачиваемой твердой фазы;

– агломерация (окускование) тонкодисперсных материалов с целью укрупнения и получения частиц с пористой структурой;

– обработка исходного материала с изменением химического состава сырья с целью получения более пригодных для гидрометаллургической переработки соединений.

2. Выщелачивание — извлечение растворимого компонента из твердой фазы в водный раствор.

3. Разделение твердой и жидкой фаз (операции отстаивания, декантации, сгущения и фильтрации).

4. Подготовка растворов к выделению из них металлов или чистых соединений:

– очистка растворов от примесей (рафинарование);

– концентрирование раствора по извлекаемому компоненту (упаривание, применение процессов ионного обмена или жидкостной экстракции).

5. Выделение из растворов металлов или их соединений (цементация, осаждение труднорастворимых соединений, электролиз и т. д.).

Механическая обработка и агломерация не ставят целью изменение химического состава материалов. Для направленного изменения химического состава и свойств сырья применяется окислительный, хлорирующий, сульфатизирующий и другие виды обжига. Кроме обжига находят применение спекание с солями и щелочными реагентами.

Технология получения металлов, включающая и гидрометаллургические переделы с процессами электроэкстракции, и процессы электрорафинирования, носит общее название — гидроэлектрометаллургия.

Гидроэлектрометаллургия — область металлургии, охватывающая промышленные способы получения металлов и сплавов с помощью электрохимических процессов [3]. Гидроэлектрометаллургическими способами получают многие металлы: Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Mn, Pb, Sn, Bi, Sb, Cr.

Гидроэлектрометаллургические процессы делятся на три группы:

- 1) электрорафинирование;
- 2) электроэкстракция;

3) цементация, или контактное вытеснение металла.

Электроэкстракция — выделение металла из раствора электрохимическим путем. Руду или концентрат растворяют, затем ведется электролиз с нерастворимыми анодами (в отличие от электрорафинирования).

Основным процессом электрорафинирования и электроэкстракции является электролиз.

Электролиз — совокупность процессов электрохимического окисления-восстановления, происходящих на погруженных в электролит электродах при прохождении электрического тока.

На катоде происходит восстановление ионов металла: $M^{z+} + z\bar{e} = M^0$.

На аноде протекает окисление металла в случае растворимого анода $M^0 - z\bar{e} = M^{z+}$ или компонентов электролита в случае нерастворимого анода.

В гидроэлектрометаллургии используют твердые электроды из металлов и сплавов и жидкие электроды из ртути и ее сплавов (амальгамная металлургия).

Достоинства гидроэлектрометаллургических методов:

- получение металлов высокой чистоты;
- возможность переработки бедных руд;
- комплексная переработка руд.

Одним из возможных путей дальнейшего развития гидроэлектрометаллургических методов является амальгамная металлургия, открывающая широкие перспективы не только в области переработки бедных полиметаллических руд, но и в области получения металлов высокой степени чистоты, что является также одной из проблем современной техники.

Особенность амальгамной электрохимии, лежащей в основе амальгамной металлургии, заключается в селективном переходе металлов из раствора в ртутный электрод и в селективном же извлечении тех же металлов из полученного амальгамного электрода в виде растворов соответствующих солей.

Выделение металла из амальгамы с одновременным получением соответствующего ему особо чистого соединения производится путем электролиза с использованием амальгамы в качестве анода [4].

Амальгамные электроды имеют высокий коэффициент диффузии основного компонента и микропримесей, порядка $0,03 \dots 0,06 \text{ см}^2/\text{ч}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, который позволяет применять значительные плотности тока, отличаются строгой последовательностью в переходе металлов из раствора в амальгаму и наоборот. Они обладают также идеально гладкой и однородной поверхностью с постоянной площадью контакта с электролитом, что исключает побочные реакции (адсорбцию, пассивацию и другие) и обуславливает постоянство потенциала системы. Сочетание большого удельного веса амальгам со сравнительно высокой растворимостью в ртути многих металлов позволяет в небольшом объеме амальгамного электрода концентрировать значительные количества основного металла либо микропримесей.

Особенностью амальгамной электрохимии является дифференцирующее действие катодного и анодного ртутного электродов по отношению к металлам. Щелочные и щелочноземельные металлы выделяются на ртутном катоде с образованием соответствующих амальгам только из нейтральных, щелочных и неводных растворов, а также буферных растворов органических кислот. Скандий, иттрий, лантан и лантаноиды растворяются в ртутном катоде только из буферных растворов органических кислот. Металлы подгрупп титана и ванадия, молибден, вольфрам и уран осаждаются только из неводных растворов. Амальгамы этих металлов неустойчивы в нейтральных и кислых водных растворах и разлагаются с образованием гидроокисей. Всего несколько металлов — медь, цинк, кадмий, литий, таллий, висмут, железо, свинец и олово — выделяются на

ртутном катоде из растворов любой кислотности.

При анодном растворении амальгам и плотностях тока, не превышающих предельные, происходит поэтапное выделение металлов в раствор: первыми переходят из амальгамы в раствор металлы, имеющие наиболее электроотрицательный потенциал.

Таким образом, многокомпонентные металлосодержащие системы подлежат утилизации и/или переработке с одновременным получением из них ценных металлов.

Для извлечения ценных компонентов, находящихся в металлосодержащих отходах в небольших количествах, наиболее привлекательным видится амальгамный метод (с использованием ртутно-плёночных электродов ограниченного объёма), позволяющий проводить электродные процессы при низких температурах (до $50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Выводы и направление дальнейших исследований. Анализ изложенного материала позволяет сделать следующие выводы:

1. Вопросы извлечения металлов из металлургических шлаков составляют проблематику промышленных способов получения металлов не только из руд, но и из других металлосодержащих продуктов.

2. Амальгамная металлургия, являясь одним из наиболее перспективных направлений развития гидроэлектрометаллургии, открывает широкие перспективы не только в области переработки бедных полиметаллических руд, но и в области получения металлов высокой чистоты.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение физико-химических параметров процессов амальгамного извлечения металлов из многокомпонентных систем с использованием ртутно-плёночных электродов ограниченного объёма. Это позволит разработать низкзатратные технологии извлечения металлов из металлургических шлаков и снизить техногенное воздействие предприятий переработки металлосодержащих отходов на окружающую среду.

Библиографический список

1. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии [Текст] : монография / К. Г. Пугин, Я. И. Вайсман, Б. С. Юшков, Н. Г. Максимович. — Пермь : Перм. гос. техн. ун-т, 2008. — 316 с.
2. Луганов, В. А. Основы гидрометаллургических процессов [Текст] : учебное пособие / В. А. Луганов, А. О. Байконурова, Е. Н. Сажин. — Алматы : КазНТУ, 2005. — 219 с.
3. Иванова, Н. П. Гидроэлектрометаллургия [Текст] / Н. П. Иванова, И. А. Великанова. — Минск : БГТУ, 2010. — 103 с.
4. Бухман, С. П. Амальгамные методы получения и рафинирования металлов с применением биполярных электродов [Текст] / С. П. Бухман, Б. А. Сотников, Ю. А. Стекольников // Вестник ТГТУ. — Томск, 2009. — Том 15. — № 4. — С. 861–871.

© Смирнова И. В.© Шелепенко В. В.

Рекомендована к печати к.т.н., доц. каф. ММК ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ» Изюмовым Ю. В., глав. метрологом Филиала № 1 «АМК» ООО «ЮГМК», нач. цеха КИПиА Сидоровым П. Н.

Статья поступила в редакцию 08.11.2021.

Ph.D. in Chemistry Smirnova I. V. (KMSRL SCEM SEI HE LPR “DonSTI”, Alchevsk, LPR, kamerton_i@mail.ru), **Shelepenko V. V.** (Branch office No. 1 “AISW” LLC “USMC”, Alchevsk, LPR, shelepenkovl@gmail.com)

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF METALLURGICAL SLAG PROCESSING METHODS

The work is devoted to the problem of processing and characterizing the methods for extracting valuable components from metallurgical slags. Methods of hydroelectric metallurgy are considered in most detail, namely, amalgam metallurgy, which open up broad prospects not only in the field of processing metal-containing wastes, but also in the field of obtaining high-purity metals, which is also one of the problems of modern technology.

Key words: metallurgical slags, chemical composition of slags, pyrometallurgy, hydrometallurgy, amalgam metallurgy, amalgam electrodes, metal recovery.