

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Адиллов Галымжан

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОСТРЕБОВАННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 2.6.2.

Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Рощин Василий Ефимович

Челябинск
2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	10
1.1. Общая характеристика медеплавильных металлургических шлаков.....	10
1.2. Классификация медеплавильных шлаков.....	13
1.3. Физико-механические свойства медеплавильных шлаков	15
1.4. Воздействие медеплавильных шлаков на окружающую среду.....	17
1.5. Проблемы переработки медеплавильных шлаков	18
1.6. Извлечение металлов	19
1.6.1. Использование гидрометаллургических технологии для извлечения цветных металлов	19
1.6.2. Возможность использования совместных технологий извлечения цинка и железа.....	20
1.7. Утилизация вторичных шлаков	22
Заключение по главе 1	25
ГЛАВА 2. КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ	27
2.1. Объект исследования	27
2.2. Термодинамическое моделирование карботермического восстановления железа, цинка и кремния из шлаков медеплавильного производства	32
2.2.1. Методика проведения термодинамического моделирования.....	32
2.2.2. Результаты термодинамического моделирования	33
2.3. Методики проведения экспериментов по извлечению металлов.....	36
2.4. Результаты возгонки цинка	39
2.5. Результаты карботермического твердофазного восстановления железа и пирометаллургического разделения.....	42
Выводы по главе 2.....	50
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ ИЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕЙ ЧАСТИ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ	51
3.1. Перспективное направления использование металлосодержащей части медеплавильных шлаков	51

3.2. Термодинамический анализ влияния меди и кремния на фазовые превращения в системе железо-углерод.....	54
3.2.1. Методика проведения термодинамического анализа.....	54
3.2.2. Результаты термодинамического анализа	55
3.3. Получение и методика испытания мелющих тел	56
3.4. Результаты испытания мелющих тел	57
3.4.1. Твердость металла для мелющих шаров	57
3.4.2. Экспериментальное подтверждение результатов термодинамического моделирования.....	61
Выводы по главе 3.....	63
ГЛАВА 4. УТИЛИЗАЦИИ ШЛАКОВОГО ОСТАТКА	64
4.1. Перспективное направление утилизации шлакового остатка	64
4.2. Методика получения пропантов из расплава	68
4.3. Результаты испытаний пропантов на основе медеплавильных шлаков.....	69
4.3.1. Испытания пропантов на сопротивление раздавливанию	69
4.3.2. Результаты испытания пропантов на кислотостойкость	74
Выводы по главе 4.....	79
Глава 5. РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ.....	80
5.1. Расчет экономического эффекта при использовании продукта металлизации в качестве сырья для производства мелющих тел и пропантов.....	80
5.2. Рекомендации по использованию медеплавильных шлаков	82
Выводы по главе 5.....	84
Основные выводы по диссертации.....	85
Библиографический список.....	86

ВВЕДЕНИЕ

В отвалах медеплавильных предприятий России находится более 110 млн. тонн шлака. Так, только в окрестностях г. Карабаш Челябинской области хранится около 30 млн. т отвальных промышленных отходов, в которых содержится порядка 40 масс.% или около 10 млн. т железа. Хранение таких отходов не только требует огромных площадей, но и неблагоприятным образом сказывается на экологии. Кроме того, на содержание отвалов и экологические налоги расходуются значительные средства, что определяет актуальность их рационального использования.

Помимо железа и меди шлаки содержат также серу, цинк, селен, мышьяк и некоторые другие элементы. С учётом количества самую высокую стоимость в шлаке имеет железо. Вторым по стоимости компонентом медеплавильных шлаков является цинк. Растущие потребности промышленности России в цинке не обеспечены достаточным количеством сырья. В то же время в медеплавильных шлаках содержится порядка 2,5 % цинка.

В настоящее время не существует рациональных методов утилизации медеплавильных шлаков. Шлак в ограниченных объёмах используют при получении строительных материалов. Однако использование шлака в строительной промышленности приводит не только к безвозвратной потере ценных компонентов, но и затруднено в связи с наличием в нём оксидов тяжелых металлов, так как это приводит, например, к расслоению бетона. Некоторое количество медьсодержащих отходов может быть добавлено в агломерат для доменной печи. Однако в черной металлургии тяжёлые цветные металлы, в том числе медь, являются вредными примесями, которые снижают механические свойства стали машиностроительного сортамента. Поэтому медьсодержащие отходы на металлургических заводах использовать нежелательно.

Научная новизна:

1. Термодинамическим расчетом определены условия селективного твердофазного восстановления железа в компонентах медеплавильного шлака. В

кристаллической решетке магнетита железо восстанавливается твердым углеродом при температуре выше 600 °С, а в фаялите – при температуре выше 900 °С.

2. В результате термодинамического моделирования определен химический состав металла, обеспечивающий высокую твердость при сравнительно высокой износостойкости мелющих тел из получаемого металлосодержащей части медеплавильного шлака. Металл должен содержать меди около 1%, кремния около 3,5% при содержании углерода около 3,5%.

3. Установлено влияние концентрации неизбежно присутствующих в металле из медеплавильного шлака примесей (Cu, Si, S) на эксплуатационные характеристики мелющих тел: углерод является основным структурообразующим элементом, кремний повышает содержание феррита в перлите, сера увеличивает содержание ледебуритной эвтектики в сером чугуна, медь повышает содержание аустенита.

4. Впервые определен температурный режим термообработки, обеспечивающий полную кристаллицию и высокие показатели прочности пропантов, полученных из вторично образованных медеплавильных шлаков с добавлением MgO. Для обеспечения полной кристаллизации пропантов следует провести высокотемпературный нагрев при температуре 800 °С и выдержкой 1 час.

Практическая значимость:

1. Экспериментально подтверждена возможность твердофазного восстановления железа и цинка твердым углеродом в легкоплавком медеплавильном шлаке.

2. Подтверждена возможность жидкофазного разделения плавлением продуктов металлизации медеплавильного шлака с получением в зависимости от условий разделения металла в виде чугуна, стали или сплава с повышенным содержанием кремния, пригодных для производства востребованной металлопродукции, и шлака, пригодного для производства пропантов – качественного керамического продукта для нефтяной промышленности.

3. Разработан состав чугуна, содержащего серу и медь и пригодного к использованию в измельчающих машинах в качестве помолоченного инструмента.

4. Разработан состав и технология получения пропантов – расклинивающего агента, пригодного к использованию в нефтяной промышленности для гидроразрыва пласта.

5. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования включающий трубчатую печь для предварительного восстановления железа и возгонки цинка, дуговую печь для разделения продуктов металлизации, обеспечивающие безотходную ресурсосберегающую пирометаллургическую технологию утилизации медеплавильных шлаков.

Теоретическая значимость. Определены условия селективного твердофазного восстановления железа в кристаллической решетке магнетита и фаялита, содержащихся в медеплавильном шлаке. Определён химический состав металла из металлосодержащей части медеплавильного шлака., обеспечивающий высокую твердость при относительно высокой износостойкости мелющих тел. Разработан чугунный мелющий продукт, содержащий серу и медь, пригодный к использованию в измельчающих машинах в качестве помолоченного продукта. Разработаны состав и технология получения пропантов – расклинивающего агента, пригодного к использованию в нефтяной промышленности для гидроразрыва пласта. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для безотходной ресурсосберегающей пирометаллургической технологии утилизации медеплавильных шлаков.

Положения , выносимые на защиту:

- Результаты термодинамического моделирования восстановления железа и цинка из медеплавильного шлака углеродосодержащим материалом.

- Результаты экспериментальных исследований процессов восстановительного обжига медеплавильных шлаков.

- Результаты разработки составов чугуна и оксидных композиции для мелющих шаров и пропантов согласно требованиям стандартов к этим изделиям.
- Технологическая схема безотходной переработки медеплавильных шлаков с получением мелющих шаров и пропантов.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы следующие методы исследования. Исходные шлаки, полученные образцы мелющих тел и пропантов заливали эпоксидной смолой, выдерживали около 10 минут вакуумной камере (установка Struers citovac для обеспечения вакуума) с целью удаление воздуха в порах и трещинах. Полученные образцы шлифовали в установке Struers tegrapol-15 и (аншлиф) исследовали на оптическом микроскопе в отраженном свете. Микрорентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами; рентгеноструктурный фазовый анализ образцов на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Обработку результатов производили с использованием программного обеспечения «Match». Количественную оценку фазового состава производили с помощью приложения Rietveld Refinement.

Степень достоверности результатов. Достоверность термодинамических и теоретических расчетов обеспечена использованием надежных справочных данных и современного программного обеспечения, соответствием сделанных на основе этих расчетов выводов и рекомендаций экспериментальным результатам. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современного оборудования при проведении высокотемпературных экспериментов; применением широко распространенных, разнообразных и апробированных методов исследования; высоким качеством и точностью исследовательского оборудования, применяемого при анализе экспериментальных результатов; соответствием полученных результатов данным других исследований.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: «Инновации в производстве и подготовке технических кадров». Международная научно–практическая конференция. Актобе, 2016 г.; «Молодёжь, наука и инновации». XIV Международная научно–практическая конференция. Актобе, 2018 г.; Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». XVII Международная научно–практическая конференция проводимая в рамках программы модернизации общественного сознания «ориентация на будущее: духовное возрождение». Актау, 2018 г.; «XV Международный Конгресс сталеплавильщиков и производителей металла». Международный конгресс. Тула, 2018 г.; Конгресс «Техноген–2019». Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Международная конгресс. Екатеринбург, 2019 г.; «Seymartec metal». Модернизация сталеплавильного и прокатного производства – 2019. Международная конференция. Челябинск, 2019 г.; «Современные проблемы электрометаллургии стали». XVIII Международная конференция. Челябинск, 2019 г.; «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources». The XVI International Forum–Contest of Students and Young Researchers. Санкт Петербург, 2020 г.; «Материаловедение и металлургические технологии Rusmetalcon». Международная научно–практическая конференция. Челябинск, 2020 г.; «Steel start 2020 Акселератор проектов для металлургии». Международный форум. Москва, 2020 г.; «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources». The XVII International Forum–Contest of Students and Young Researchers. Санкт Петербург, 2021 г.; «Материаловедение и металлургические технологии Rusmetalcon». Международная научно–практическая конференция. Челябинск, 2021 г.; «Sustainability through Science & technology SIPS–2022» Dmitriev International Symposium 6th Intl. Symp. on Sustainable Metals & Alloys Processing, Phuket, Thailand, 2022.; «Диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения». Международный форум. Москва, 2022 г.;

«XVII Международный Конгресс сталеплавильщиков и производителей металла». Международный конгресс, Магнитогорск, 2023 г.

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 6 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Подана заявка на получение патента на изобретение РФ.

Личный вклад автора:

1. Планирование, подготовка и проведение экспериментов. Подготовка и участие в исследовании полученных образцов.
2. Анализ и интерпретация полученных результатов.
3. Подготовка и написание научных статей по теме диссертации, выступление с докладами на конференциях и семинарах.

Связь диссертации с планами НИР. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований №FENU-2023-0011 (2023011ГЗ)) и в рамках научного проекта РФФИ № 20-38-90109.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов. Диссертация изложена на 98 странице, содержит 34 рисунка, 19 таблиц и список литературы из 110 наименований.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Общая характеристика медеплавильных металлургических шлаков

На предприятиях черной и цветной металлургии годами скапливается огромное количество техногенных отходов, среди которых значительная доля приходится на шлаки, складываемые в специальных отвалах.

В настоящее время ежегодно в России образуется более 200 млн. т шлаков, большее количество шлаков отправляется в отвалы [1]. Одним из таких шлаков являются медеплавильный шлак, образующийся в процессе выплавки сульфидного штейна при производстве меди. Медеплавильный шлак имеет высокое содержание оксида железа и оксида кремния, а также низкое содержание оксида кальция, что отличает его от шлаков, получаемых при производстве черных металлов (конвертерных, доменных, мартеновских). Медеплавильный шлак также отличается от шлаков черных металлов тем, что содержит высокие концентрации оксидов меди, свинца и других металлов, которые образуются в процессе плавки меди. Согласно оценкам на каждую тонну выплавляемой меди образуются 2,2 т отвального медеплавильного шлака. Ежегодно в мире производится около 20 млн. т меди, что влечет за собой образования более 40 млн. т медеплавильного шлака [2]. В медеплавильных шлаках содержится около 35-45% железа, 0,3-4,5% цинка и 0,4-0,5% меди, поэтому эти шлаки представляют ценный вторичный ресурс для переработки и утилизации [3]. При этом медеплавильные шлаки в настоящее время рассматриваются как техногенное сырье цветных металлов, содержание которых превышает содержание их в перерабатываемых рудах. Более того, высокая стоимость цветных металлов делает экономически привлекательной переработку такого сырья с использованием гидрометаллургических методов, которые не позволяют полностью утилизировать отходы. Таким образом, более 80% медеплавильного шлака не утилизируется, что позволяет считать его не только ценным материалом, но и потенциально опасным для окружающей среды, так как он загрязняет почву и водоемы тяжелыми элементами [4].

Образование медеплавильного шлака в значительных масштабах ограничивается несколькими странами. На основе данных за 2015 год [5] самые большие отвалы медеплавильного шлака находятся в Китае. В этой стране находится примерно 35% всего мирового количества медеплавильного шлака. За Китаем в первой десятке по количеству медеплавильного шлака находятся Япония, Чили, Россия, Индия, Корея, Польша, Замбия, США и Германия. Из источника [6] следует, что более половины мирового производства в 2017 году приходилось на азиатский континент (рисунок 1.1).

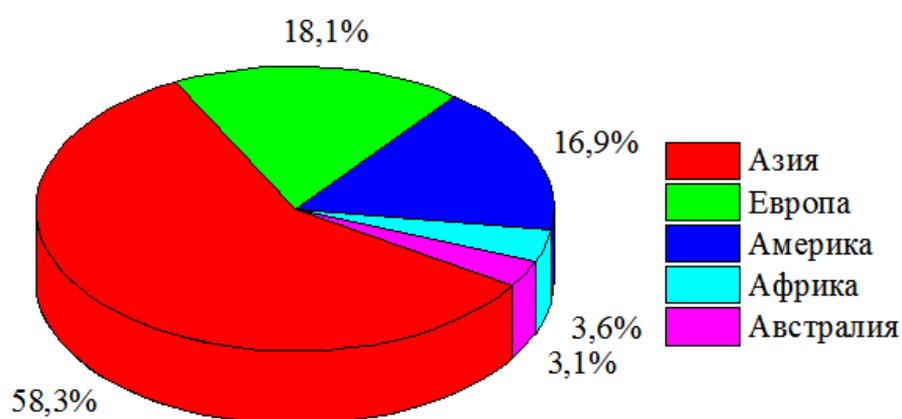


Рисунок 1.1 - Распределение медеплавильных шлаков в отвалах по континентам.

Основная часть «медного пояса» России находится в Уральском регионе [7]. Урал - это регион с развитой металлургической промышленностью, которая активно развивалась с начала XX века. Большие участки земли заняты промышленными отвалами, включая старые, где десятилетиями происходило естественное восстановление почвы и растительности. Здесь расположены крупнейшие месторождения меди, основные горно-обогатительные комбинаты, перерабатывающие медные и медно-цинковые руды, медеплавильные заводы по выпуску черновой и рафинированной меди. При этом на Урале в связи с работами 10 медеплавильных («Святогор» г. Красноуральск, «ППМ УЭМ» г. Кировград, «СУМЗ» г. Среднеуральск, «ММСК» г. Медногорск, ЗАО «Карабашмедь» г. Карабаш и др.) и рафинирующих (ОАО «УЭМ» г. Верхняя Пышма, ЗАО "КМЭЗ" г. Кыштым и др.)

заводов скопилось значительное количество медеплавильных шлаков [8-9]. Их в регионе накоплено свыше 93 млн. т со средним содержанием меди 0,4% (0,2-0,8 %), 3,5 % цинка и 1,5 % серы, до 45 % железа, а также золота 1,3 г/т и серебра 11 г/т (таблица 1.1). В течение длительного времени производства меди на Урале накопленное большое количество отвального шлака сульфидной плавки приводит к серьезному загрязнению окружающей среды. Часть этого шлака в настоящее время используется для производства строительных материалов, что снижает объем отходов, однако не решает проблему организации безотходного производства. Более того, такое использование техногенного продукта не является эффективным.

Таблица 1.1 - Количество медеплавильных шлаков в отвалах медеплавильных предприятий Урала (усредненное количество, тыс. т).

Предприятия	Кол-во шлаков в отвалах	Содержание полезных компонентов			
		медь	сера	цинк	железо
Среднеуральский медепл. завод	17279,0	80,8	235,8	549,3	5626,5
Медногорский медно-серный комбинат	17363,7	53,6	217,2	393,6	4875,0
АО «Святогор»	13186,3	61,7	127,7	522,9	3884,3
Кировградская МК	19110,2	76,2	23,0	459,1	4694,9
Карабашский медеплавильный комбинат	26179,9	70,7	305,7	210,0	7711,1
Итого	93119,1	374,3	909,4	2134,9	26791,8

Вовлечение в переработку столь большого количества медеплавильных шлаков возможно повлияло бы на экономическую и экологическую обстановку данных регионов. На полноту решения поставленной задачи влияет выбор схемы утилизации медеплавильного шлака [10-11].

1.2. Классификация медеплавильных шлаков

В зависимости от процесса получения меди медеплавильные шлаки различаются по химическому составу, по температуре плавления и вязкости. Структура и прочность шлаков могут различаться в зависимости от скорости охлаждения.

Шлаки медеплавильного производства по виду технологии могут быть подразделены на шахтные, отражательные, электропечные, автогенные и конвертерные. Отражательные, шахтные, электропечные и автогенные шлаки являются продуктами после штейновой плавки медного концентрата [8]. Конвертерные шлаки являются продуктами конвертерной плавки штейнового концентрата (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 - Технологическая схема производства меди с образованием шлака.

Шлак отражательной и электропечной плавки состоит в основном из SiO_2 , FeO , CaO и Al_2O_3 и содержит 0,1-0,5 % Cu . По основности шлаки отражательной плавки могут быть основными и кислыми. Модуль основности шлаков (M_o) – это

отношение содержания суммы щелочных оксидов $\text{CaO}+\text{MgO}$ к сумме содержания оксидов кремния и алюминия $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, %.

Минералогический состав основных шлаков отражательной плавки отличается от состава кислых шлаков. Основные шлаки состоят в основном из фаялита ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), магнетита, а также в них присутствует стекло. Сульфидная часть в небольшом количестве находится в стекле в виде корольков. Кислые шлаки в основном состоят из стекла, в котором обнаруживаются включения сульфидов, а также волластонита и магнетита. Плотность основных шлаков отражательной плавки составляет $3100\text{-}3400\text{ кг/м}^3$, а кислых шлаков отражательной плавки – $2800\text{-}2900\text{ кг/м}^3$. Плотность основных шлаков электроплавки близка к плотности основных шлаков отражательной плавки и равна $3280\text{-}3380\text{ кг/м}^3$, а кислых – $2880\text{-}2960\text{ кг/м}^3$, то есть близка по значениям для кислых шлаков отражательной плавки [9-10].

Шлаки шахтной и автогенной плавки характеризуются модулем основности $M_0=1,2\text{-}1,5$ и являются типично основными шлаками. Основной составляющей шлаков является фаялит в виде призматических кристаллов. Особенность фаялита в том, что в нем присутствуют сростки кремнеземистого стекла. Также в небольшом количестве присутствует магнетит, остальная часть – стекло с дисперсными кристаллами силикатной фазы. Сульфидная фаза (до 3%) представлена тонкодисперсной смесью. Плотность шлаков шахтной плавки равна $3060\text{-}3490\text{ кг/м}^3$ [11].

Шлаки автогенной плавки имеют модуль основности $M_0 = 1,2\text{-}1,5$ и являются типичными основными шлаками. Главными составляющими шлаков являются фаялит и магнетит. Остальную часть занимает стекло с дисперсными кристаллами силикатной фазы. Сульфидная фаза (до 3%) представлена тонкокристаллической смесью. Шлаки автогенной плавки имеют наиболее высокий показатель плотности, что связано с высоким содержанием железа преимущественно в виде магнетита и равна $3410\text{-}3580\text{ кг/м}^3$ [12].

Шлаки конвертерной плавки имеют самый высокий модуль основности ($M_0= 1,5\text{-}1,7$), вследствие высокого содержания вюстита. Основными минералами

является магнетит и фаялит. В значительном количестве присутствуют штейновые и сульфидные включения [13].

Дополнительно медеплавильные шлаки можно разделить по следующим факторам:

- по текстурно-структурным особенностям – твердый литой, твердый гранулированный;
- по структуре – раскристаллизованный (крупнокристаллический, мелкокристаллический), незакристаллизованный;
- по содержанию меди – бедный отвальный 0,3-0,5%, богатый отвальный 0,6-1,0%, бедный конвертерный 1,3-2,5% , богатый конвертерный 3,0-6,5;
- по стадиям получения – отвальный и оборотный;
- по температуре плавления – легкоплавкие 1100-1200 °С (в основном с высоким содержанием оксида железа), тугоплавкие 1450-1550 °С (в основном с высоким содержанием оксидов кремния и магния);
- по способу охлаждения – медленно охлажденный, быстро охлажденный, принудительно охлажденный (гранулированный);
- по подготовке к флотации – подготовленный, неподготовленный;
- по срокам хранения – свежий, лежалый, старый лежалый [14].

По компонентам перерабатываемого сырья и флюсов шлаки могут иметь самый различный состав (таблица 1.2 [15]).

Таблица 1.2 - Химический состав (масс.%) медеплавильных шлаков

Завод	Cu	Zn	Pb	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+ MgO
Среднеуральский	0,64	4,63	-	32,5	1,57	33,9	6,6	5,0
Красноуральский	0,43	3,0	-	34,0	-	34,0	10,0	7,0
Джезказганский	0,55	-	0,3	18,8	-	53,2	8,5	19,6
Карабашский	0,3	2,5	-	34,0	1,5	33,0	8,0	7,1

Продолжение таблицы 1.2

Завод	Cu	Zn	Pb	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+ MgO
Алмалыкский	0,6	0,46	0,2	33,0	1,3	34,0	7,4	5,0
Карсакапский	0,47	1,2	0,59	20,0	-	48,1	14,5	13,0
Кировоградский	0,33	3,1	-	30,0	1,0	-	-	-
Балхашский	0,4	0,53	0,06	22,0	0,28	40,0	10,0	-
Медногорский	0,25	0,35	0,04	32,0	1,0	37,0	-	7,0
Иртышский	0,5	6,6	0,8	32,0	-	31,5	4,5	4,5

1.3. Физико-механические свойства медеплавильных шлаков

Охлажденный на воздухе медеплавильный шлак стекловиден и имеет темный цвет. Гранулированный шлак имеет хорошую прочность, а твердость по шкале Мооса составляет 6-7, также гранулированный шлак пористый и имеет высокие абсорбционные свойства. Плотность шлака зависит от содержания железа и составляет примерно 3800 кг/м³, а при низком содержании 2800 кг/м³. Также при увеличении содержания железа в жидком расплаве увеличивается электропроводность [16]. Некоторые физические и механические данные указаны в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Физические и механические свойства медного шлака

Свойства	Характеристика свойств
Внешний вид	Стекловиден, темного цвета
Плотность, (кг/м ³)	2800–3800
Насыпной вес, (кг/м ³)	2306–2594
Электропроводимость Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	0,1–0,6
Твердость (по шкале Мооса)	6–7
Влажность, %	менее 5
Абразивные потери, %	24,1

1.4. Воздействие медеплавильных шлаков на окружающую среду

В отвалах медеплавильных предприятия накоплено огромное количество шлаков, содержащих значительный объём полезных компонентов, что позволяет оценивать их как готовое техногенное сырьё для вторичной переработки с получением готовой продукции. Данное техногенное сырьё накоплено сотнями тысяч тонн, содержащих десятки тысяч тонн цветных и черных металлов, что позволяет считать данные отходы техногенными месторождениями, особенностью которых является нахождение на поверхности ландшафтов. На медных металлургических предприятиях Уральского региона накоплено около 93 млн. т шлаков, в которых содержится 410 тыс. т меди, 2,56 млн. т цинка, 1,09 млн. т серы, 30,8 млн. т железа. В связи с этим отвалы медеплавильных шлаков представляют собой крупный резерв сырья для извлечения ценных компонентов, но одновременно несут и негативное экологическое воздействие на окружающую среду. Формирование шлаковых отвалов нарушает естественные ландшафты, и ухудшает пылевыми частицами состоянии атмосферы, занимает значительные площади сельскохозяйственного оборота. При этом отходы медеплавильного производства являются источниками загрязнения природных вод, почв и растительности за счет выщелачивания тяжёлых элементов водными растворами [17]. Хранение такого рода отходов требует организации специальных сооружений, при этом размещение отходов медеплавильного производства занимает огромные территории [18]. В почвах под отвалами происходят заметные геохимические преобразования. В почвах, погребенных более десятков лет назад, происходит сильное окисление всего объёма профиля (до pH 3,5-4,0), разрушаются почвенные коллоиды, нарушается почвенный поглощающий комплекс, увеличивается подвижность органического вещества [19]. Почвенные горизонты обогащены рудными компонентами, глубина проникновения которых неодинакова для разных химических элементов.

Все это свидетельствует о подвижности химических элементов в отвалах, которые часто практически не изолированы от водных систем и могут оказывать негативное воздействие на подземные воды. Установлено, что вода и окислители

атмосферы повышают миграционную активность тяжелых металлов, особенно меди и цинка [20]. На основании экспериментальных исследований выявлена достаточно высокая миграционная активность тяжелых металлов, входящих в состав «песков», поэтому необходимы дополнительные исследования по разработке способов их извлечения из отходов медеплавильного производства [21-23]. В настоящее время шлаки медеплавильного производства не используются, при том, что такие отходы относят к техногенным материалам, то есть промышленным отходам, наносящим экологический ущерб регионам. Разработка научных основ экологически безопасных схем извлечения цинка, железа и меди из медеплавильных шлаков с утилизацией минеральных отходов остается очень актуальной, так как позволит построить полномасштабную модель трансформации отходов переработки медеплавильных шлаков. А создание глубоких безотходных технологий переработки медеплавильных шлаков поможет решить экологические проблемы (рекультивацию и возврат земель в хозяйственный оборот, захоронение медеплавильных шлаковых отвалов).

1.5. Проблемы переработки медеплавильных шлаков

Исследования проблем утилизации медеплавильных шлаков продолжаются в течение долгого времени, однако до настоящего времени не отработана ни одна принципиальная схема полной утилизации данного вида материала, так как разработанные методы переработки не предусматривают комплексную утилизацию медеплавильных шлаков. Например, пирометаллургические методы направлены на восстановление металлосодержащей части медеплавильных шлаков и не рассматривают утилизацию вторично образованных шлаков, а полученный металл, содержащий медь и серу, является непригодным для дальнейшего использования. Механические методы переработки медеплавильных шлаков не предусматривают извлечение ценных компонентов, таких как железо, цинк, кобальт, медь и другие, суммарное количество которых близко к 50%, а лишь рассматривают использование медеплавильного шлака в качестве сырья для изготовления бетона, дорожно-

го покрытия, керамики и других продуктов. Гидрометаллургические методы переработки и вовсе не являются методами переработки, поскольку рассматривают не утилизацию, а направлены на извлечение меди, суммарное количество, которой не более половины процента.

Таким образом, в мире образовывается огромное количество медеплавильных шлаков с высоким содержанием ценных элементов, что делает целесообразным их извлечение и повторное использование. Разнообразие химического состава исходных компонентов переработки также позволяет получить различные материалы с нужными свойствами. Однако в настоящее время эффективное извлечение ценных металлов из медеплавильных шлаков не обеспечивается, и большая их часть складывается в отвалах [24-25].

1.6. Извлечение металлов

Поскольку комплексная технологическая схема утилизации не разработана, то одним из целесообразных направлений по переработке медеплавильных шлаков является комплексное использование пиromеталлургических, механических и гидрометаллургических методов переработки медеплавильных шлаков.

1.6.1. Использование гидрометаллургических технологий для извлечения цветных металлов

С учетом всех выше отмеченных аспектов о медеплавильных шлаках ценными элементами в медеплавильных шлаках можно считать железо, цинк и медь. Однако следует учитывать суммарное количество этих элементов в шлаке, поскольку для извлечения каждого из этих элементов следует применять разные методы переработки. Рациональным направлением для извлечения меди являются гидрометаллургические методы переработки [26-27], включающие флотацию [28-31] и выщелачивание [32-35]. Основным направлением гидрометаллургического способа переработки медеплавильных шлаков является извлечение цветных металлов, таких как медь, кобальт и никель. Однако содержание этих компонентов в

шлаке несущественно, поэтому можно сделать вывод, что гидрометаллургический способ переработки медеплавильных шлаков не позволяет полностью утилизировать шлак. Однако он является одним из востребованных методов для извлечения таких ценных компонентов как медь, кобальт и никель.

1.6.2. Возможность использования совместных технологий извлечения цинка и железа

Извлечение железа. Помимо цветных металлов, суммарное количество которых не более одного процента, основными ценными ресурсами медеплавильных шлаков являются железо (40%) и цинк (3-5%). Использование пирометаллургических методов позволяет извлечь железо и цинк из этого техногенного отхода [36-40]. Однако даже после гидрометаллургического извлечения меди в медеплавильных шлаках остаётся заметное количество серы и меди, что не позволяет использовать содержащееся в шлаках железо в классической технологии получения стали и чугуна в доменных и конвертерных агрегатах по следующим причинам:

Во-первых, производство чугуна в доменных печах производится на интегрированных заводах, включающих агломерационные, коксохимические, конвертерные цеха. Строительство таких заводов для переработки медеплавильного шлака является нецелесообразно;

Во-вторых, при производстве чугуна в доменных печах особое внимание уделяют качеству шихтового материала, особенно по содержанию цветных металлов, поскольку дальнейшее удаление цветных металлов в данном процессе невозможно. В медеплавильных шлаках даже после флотационного обогащения остается некоторое количество цветных металлов (медь и кобальт), что отрицательно влияет на свойства стальных изделий машиностроительного сортамента.

Исходя из этого, следует сделать заключение, что для извлечения железа из медеплавильных шлаков следует организовать небольшие предприятия (мини-заводы) с так называемым прямым восстановлением железа (DRI) и получением металла ограниченного специального назначения [41-42]. Суть этих методов за-

ключается в том, что из железорудного сырья вследствие высокотемпературного восстановления специальной газовой смесью (чаще всего смесь CO и H₂, полученной в результате разложения метана в специальных аппаратах – реформерах) получается продукт с содержанием 85-90% Fe и выше. Эта технология позволяет регулировать степень восстановления металла, что благоприятно повлияет на избежание попадания серы и меди в металл. Однако полученный металл после пирометаллургического разделение будет содержать медь, что будет усложнять применение этого металла. Однако медь не всегда является вредной примесью в металле. Например, медь является легирующим элементов при изготовлении мелющих тел и вводится для повышения ударной вязкости этих изделий. Поэтому полученное из шлака железо целесообразно использовать в технологиях получения металла, легированного медью.

Одним из недостатков пирометаллургического метода является высокое потребление электроэнергии. В связи с этим предварительное использование твердофазного восстановления и использование шлакового остатка в расплавленном виде в качестве сырья для изготовления клинкера, наполнителя для газифицированного литья, бетона и других подобных целей, возможно, уменьшит потребление электроэнергии и решит проблему переработки медеплавильных шлаков.

Извлечение цинка. Помимо железа и меди шлак содержит также серу, цинк, селен, мышьяк и некоторые другие элементы. Вторым по стоимости компонентом медеплавильных шлаков является цинк. Растущие потребности промышленности России в цинке не обеспечены достаточным количеством сырья. В то же время в медеплавильных шлаках содержится порядка 2,5 % цинка.

В настоящее время примерно половина мирового производства цинка основана на гидрометаллургическом, а другая половина – на пирометаллургическом способах его получения.

Но в любом случае первой стадией процесса его производства является обжиг измельченной и обогащенной руды. В результате обжига образуется оксид цинка и выделяется сернистый газ. Дальнейшая обработка обожженного продукта осуществляется по одному из двух методов. По термическому методу концентрат

оксида цинка, остающийся после обжига руды, смешивают с углем и при температуре 1200-1300°C восстанавливают металл.

При гидрометаллургическом производстве цинка обожженные концентраты обрабатывают горячим раствором серной кислоты в чанах с механическим или пневматическим перемешиванием. При этом в раствор помимо цинка переходят также и другие примеси, поэтому сульфатный раствор подвергают очистке сначала окислением, частичным гидролизом и осаждающими реактивами. Затем раствор подвергают электролизу, в результате чего цинк осаждается в виде металла на алюминиевых катодах. Периодически образовавшийся катодный цинк сдирают, переплавляют в индукционных печах под слоем нашатыря, металл разливают в чушки.

Для рациональной переработки медеплавильных шлаков процесс прямого получения железа и восстановления цинка целесообразно объединить в одну технологическую цепочку. В настоящее время такие технологии существуют, и одна из них основана на восстановительном обжиге в присутствии восстановителя во вращающейся трубчатой печи без доступа воздуха при регулируемом температурном режиме с получением металлизированного железосодержащего продукта и цинкового продукта. Смесь исходного материала и восстановителя предварительно обрабатывают при температуре не менее 400°C до содержания влаги не более 0,05%, после чего подают в печь. Восстановительный обжиг в печи осуществляют за счет бесконтактного нагрева установленным в печи теплообменником путем подачи в него продуктов сгорания топлива. Получают цинковый конденсат, который окисляют и в виде ZnO улавливают с дальнейшим получением цинкового продукта в виде металлического цинка [43-44].

1.7. Утилизация вторичных шлаков

После предварительного восстановительного обжига с целью извлечения цинка и твердофазного восстановления железа будет получен металлизированный полупродукт, который можно пирометаллургическим процессом разделить на ме-

талл и шлак в дуговой электропечи. Полученный шлак после пирометаллургического разделения будет состоять в основном из оксидов кремния, кальция, алюминия. Накоплен уже большой опыт механической переработки таких шлаков [45-48]. Некоторые области утилизации металлургических шлаков представлены ниже.

Производство цемента. Цементная промышленность использует шлак как активную минеральную добавку при производстве шлакопортландцемента – вяжущего вещества, твердеющего в воде и на воздухе. Шлакопортландцемент получают путем измельчения клинкера (обожженной до спекания смеси известняка и глины), гранулированного шлака и гипса ($\text{CaSO}_4\text{--}2\text{H}_2\text{O}$).

Активные вещества, содержащиеся в шлаке, улучшают технические свойства цемента, повышают его качество и прочность изготовленных из него строительных конструкций. Это позволяет сократить расход шлакопортландцемента на 5 % по сравнению с портландцементом при производстве бетона класса В-25, из которого делается до 80 % всех сборных железобетонных конструкций [49-51].

Производство термозита. При производстве легких бетонов и конструкций, а также теплоизоляционных засыпок используют термозит – искусственный пористый наполнитель, получаемый вспучиванием расплавов металлургических шлаков при их быстром охлаждении ограниченным количеством воды с последующей кристаллизацией и отжимом образующейся пористой массы. Средняя плотность термозитного песка не превышает 1200 кг/м. Термозитный щебень выпускается трех марок с плотностью 400, 600 и 800 кг/м.

Использование термозита в качестве наполнителя для изготовления легких бетонов и теплоизоляционных строительных материалов позволяет снизить массу ограждающих конструкций зданий по сравнению с кирпичными на 10–15 % и расход цемента на 15–20 % [52].

Производство щебня. Большинство образующихся шлаков перерабатывается в щебень, который используется для устройства оснований всех видов дорог. Нулевую фракцию размером до 5 мм, которую называют шлаковой мелочью, об-

ладающую вязущими свойствами, используют при изготовлении монолитных шлакобетонных оснований [53].

Производство минераловатных изделий. Metallургические шлаки являются сырьем для производства минеральной ваты. Вата состоит из минеральных волокон диаметром до 1 мкм и длиной 2–10 мм. Высокая пористость минеральной ваты и ее химическая природа обеспечивают ценные эксплуатационные свойства: термо-, водо-, морозостойкость. При объемной массе 50–300 кг/м³ коэффициент ее теплопроводности составляет 0,125–0,209 кДж/(м·ч·°С) [54-55].

Абразивные изделия. Одно из направлений по утилизации шлаков – это использование их в качестве сырья для изготовления абразивных изделий: керамические абразивы, шлифовальные круги, абразивно-струйные материалы, пескоструйные материалы [56-58].

Керамические изделия. Использование шлака в производстве керамики имеет два направления: получение керамических плит и керамики. Способ изготовления керамики следующий: шлак расплавляется и разливается, затем подвергается термообработке в интервале температур 900-1250 °С. Для получения керамических плит шлаки дополнительно перемешиваются с флюсом. С целью повышения механической стойкости плиты подвергаются термообработке при температуре 1100°С. Во время обжига происходит агломерация взаимодействующих частиц. В результате агломерирования количество частиц уменьшается, частицы становятся более крупными и пористыми, вследствие чего повышается прочность. Принцип, лежащий в основе быстрого обжига, в том, что он способствует уплотнению без укрупнения. Это позволяет придать этому материалу механические характеристики, требуемые для использования. В результате получают плиты с прочностью на изгиб 57 МН/м², водопоглощением 2 массовые доли и твердостью по Брюнелю 750 [59].

Стекланные изделия. Известен способ получения витражного стекла из шлаков путем расплавления с добавлением кварцита, извести и соды при температуре 1300°С. Цвет витражного стекла зависит от содержания оксида железа и может быть от ярко зеленого до темно зеленого.

Таким образом, можно сделать вывод, что механическая переработка шлаков заключается в утилизации отходов и рассматривает их как готовое сырье для получения таких материалов как цемент, керамика, стекло и другие. Однако в медеплавильных шлаках содержится около 40 % железа, до 0,6 % меди и другие ценные компоненты. Вследствие наличия этих ценных компонентов медеплавильные шлаки следует рассматривать как техногенное сырье, из которого в первую очередь необходимо извлекать цветные и черные металлы, после чего можно и нужно утилизировать вторично образованные шлаки [60-63].

Заключение по главе 1

К настоящему времени в мире накоплено огромное количество медеплавильных шлаков, содержащих около 40% железа, до 0,5% меди и другие ценные компоненты, что позволяет считать их не только отходами, но и потенциально ценным сырьевым материалом.

Основная классификация медеплавильных шлаков основана на используемых при их образовании агрегатах: шахтные, отражательные, автогенные и конвертерные медеплавильные шлаки. В настоящее время отсутствуют технологические схемы полной утилизации этих шлаков. Рациональным решением проблемы полной утилизации таких шлаков может быть лишь использование комплексного подхода к их переработке. При этом для извлечения меди, кобальта и других цветных металлов целесообразно использовать низкотемпературные процессы флотации и выщелачивания, то есть гидрометаллургические методы. Однако главными ценными продуктами в медеплавильных шлаках являются железо и цинк, извлечение которых возможно лишь пирометаллургическими способами. Для этого можно использовать технологии получения прямого железа и возгонки цинка в одном агрегате. Полученный после прямого восстановления полупродукт следует, по-видимому, разделять в дуговых электропечах на металл и шлак. Из полученного металла можно изготавливать такие изделия как мелющие тела для горнодобывающей индустрии или строительная арматура, в которых попадающая

из медеплавильных шлаков медь не оказывает существенного отрицательного влияния на их служебные свойства. Из конечного шлака после извлечения металлов пиromеталлургическими методами можно получать или изготавливать такие материалы и изделия как портландцемент, строительный песок и оксидная керамика.

В связи с этим **целью работы** является научное обоснование и разработка рациональной технологии полной переработки медеплавильных шлаков с получением востребованных металлических и оксидных изделий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Детально изучить состав и морфологию отвального медеплавильного шлака.
2. Определить термодинамические условия восстановления металлосодержащей части медеплавильных шлаков, обеспечивающие формирование железа в виде металлической фазы и переход цинка в газовую фазу.
3. На основе результатов термодинамического моделирования экспериментально осуществить твердофазное восстановление железа и возгонки цинка с последующим пиromеталлургическим разделением твёрдых продуктов восстановления.
4. Определить актуальное направление использования металлосодержащей части медеплавильных шлаков с получением готовой продукции, соответствующей стандартным требованиям.
5. Определить актуальное направление использования шлаковой части медеплавильных шлаков с получением готовой продукции, соответствующей стандартным требованиям к этой продукции.
6. Выполнить технико-экономическое обоснование возможности использования предварительного восстановления с разработкой технологических рекомендаций переработки медеплавильных шлаков.

ГЛАВА 2. КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

2.1. Объект исследования

Согласно обзору литературных данных медеплавильные шлаки разного генезиса имеют сравнительно близкое содержание железа во всех шлаках. В связи с этим нами для исследования были выбраны шлаки Карабашского медеплавильного комбината. В настоящее время в окрестностях г. Карабаш хранится около 30 млн. т. таких отвальных промышленных отходов. Шлак представляет собой порошок тонкой фракции после флотационного обогащения. Для определения размера частиц медеплавильного шлака был произведён фракционный анализ. Рассев исходного материала на фракции:

фракция 0,3...0,1 мм, доля 10,6%;

фракция 0,1...0,063 мм, 15,18%;

фракция 0,063...0,05 мм 36,12%;

фракция < 0,05 мм 38,1%.

В результате было выяснено, что шлак представлен в виде измельченного материала, основная фракция < 0,3 мм.

Для определения фазового состава исходного шлака провели рентгенофазовый анализ. С учетом данных рентгенофазового анализа определили основные фазы шлака: фаялит $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, магнетит Fe_3O_4 и пироксен $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Для наглядного просмотра фаз в шлаке материал анализировали на микроскопе Jeol JSM7001F с использованием энергодисперсионного детектора Oxford INCA X-max 80. Распределение фаз в шлаке показано на рисунке 2.1 и таблице 2.1, а на рисунке 2.2 приведен рентгеноструктурный фазовый анализ исходного шлака.

По результатам микроспектрального и рентгенофазового анализов можно сделать заключение, что согласно спектру в частице 1 наблюдаются преобладающие фазы магнетита и сульфида железа, о чём можно судить по содержанию железа и серы. В спектре 2 отчетливо наблюдается преобладание фазы фаялита, о

чём свидетельствуют данные анализа по содержанию кремния и железа. На спектре 3 наблюдается равномерное распределение элементов, что позволяет соотнести данный спектр с фазой пироксена.

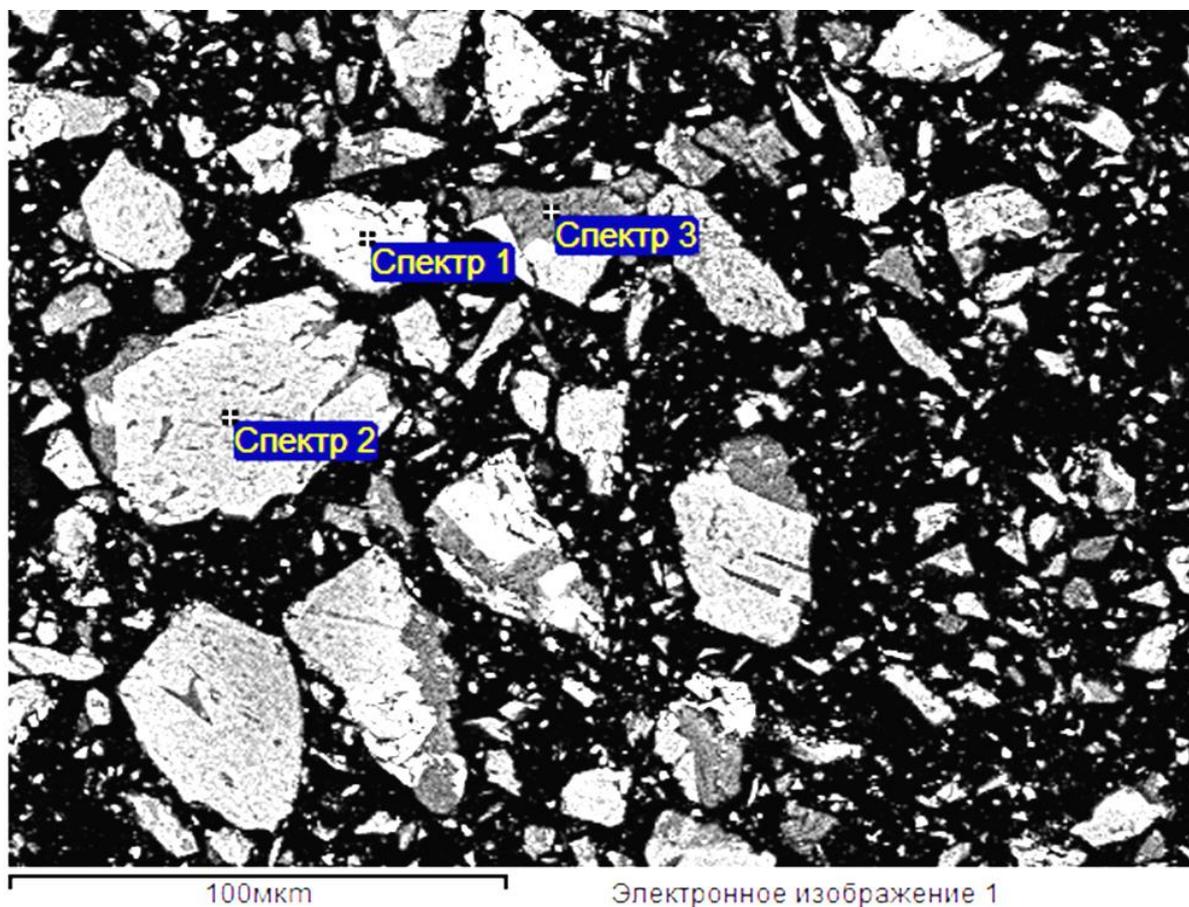


Рисунок 2.1 - Основные фазы исходного шлака.

Таблица 2.1 -Химический (ат. %) и фазовый состав исходного шлака

Место анализа	O	Mg	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Фаза
Спектр 1	52,6	0,1	0,9	6,7	0,1	36,0	1,5	2,1	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeS}$
Спектр 2	58,7	6,1	13,8	0	0,3	20,3	0,1	0,8	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
Спектр 3	63,1	0,5	8,4	0,3	5,4	7,6	0,1	0,8	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$

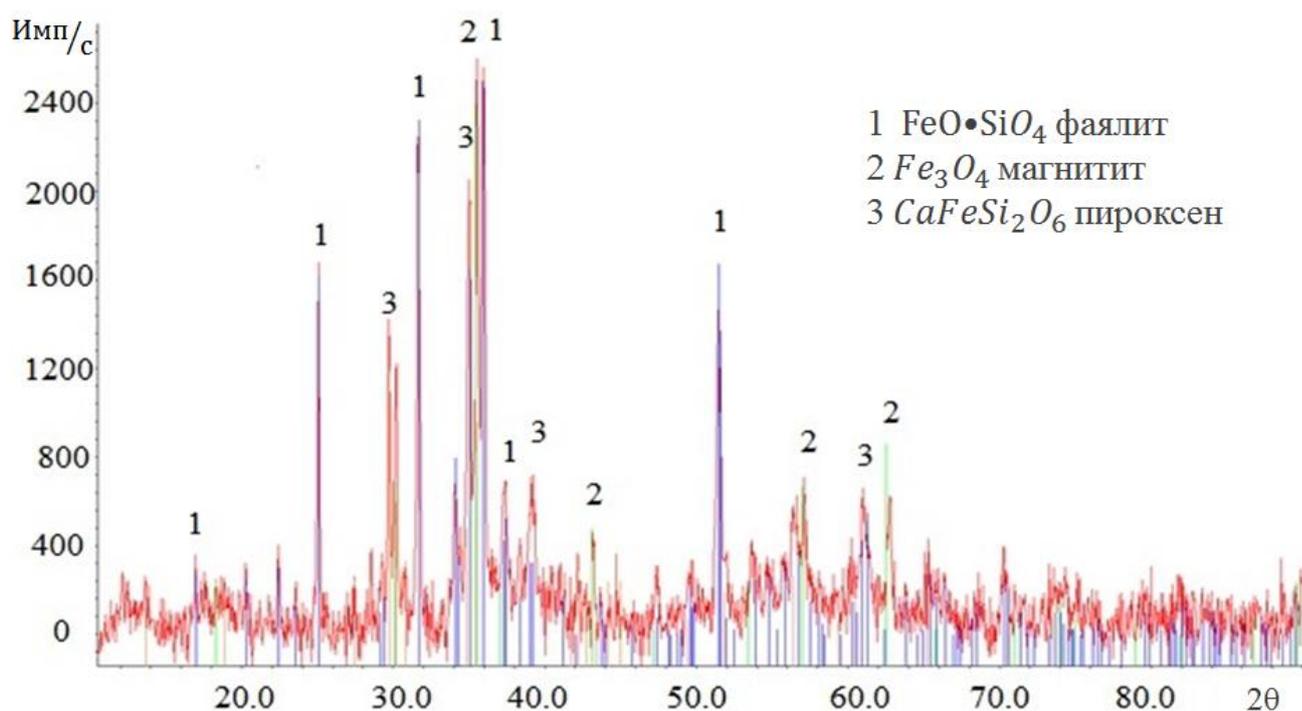


Рисунок 2.2 - Рентгеноструктурный фазовый анализ исходного образца.

Для изучения однородности зерен исходного материала, а также для сопоставления пространственного распределения элементов в объёме частиц материала с рентгенофазовым анализом использовали построение карт распределения элементов с применением комплекса сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-7001F, EDS Oxford INCA X-max 80, WDS Oxford INCA WAVE, EBSD и HKL (рисунок 2.3).

На картах часть элементов (Fe, Si, Mg и Ca) можно соотнести со структурными элементами, представленными на фотографии в отражённых электронах. Так, хорошо выделяются фазы, состоящие преимущественно из оксидов железа. Однако основная часть шлака представлена сложными оксидами в виде фаялита и пироксена. Сера выявляется в виде соединений с железом, медью и цинком. Однако цинк и медь присутствует не только в виде сульфидов, но и в виде оксидов.

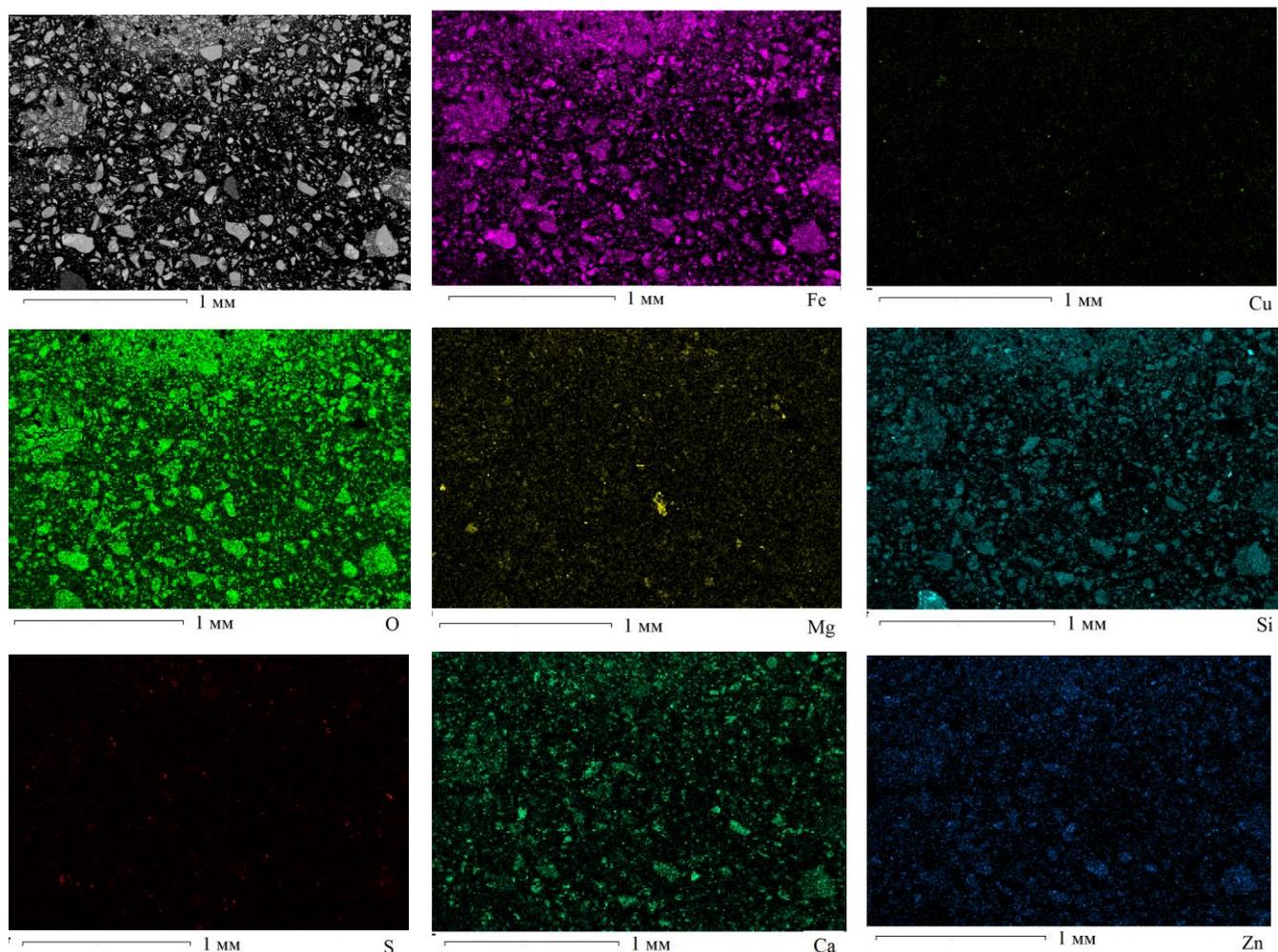


Рисунок 2.3 - Карты распределения элементов.

Для планирования высокотемпературных экспериментов с получением цинка, железа из медеплавильных шлаков следует иметь представление о поведении элементов в процессе высокотемпературного нагрева медеплавильного шлака в смеси с углеродосодержащим восстановителем. В связи с этим нами было спланировано проведение термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «TERRA» [64-66]. В качестве исходного состава принят усредненный химический состав шлака, который был получен после закалки расплавленного шлака. Закаливание шлака производилось с целью усреднения химического состава и определения общего количества содержащегося в нём железа.

Для этого шлак был полностью расплавлен в индукционной печи и разлит в кокиль для ускоренного охлаждения. Полученный материал проанализирован на микроскопе Jeol JSM7001F с использованием для определения элементного состава

ва энергодисперсионного детектора Oxford INCA X-max 80. В результате установлено, что основной составляющей шлака являются оксиды железа, кремния, кальция, алюминия, а также обнаружено присутствие серы, цинка и меди. Суммарное содержание железа составляет порядка 40% масс. (рис. 2.4. табл. 2.2) .

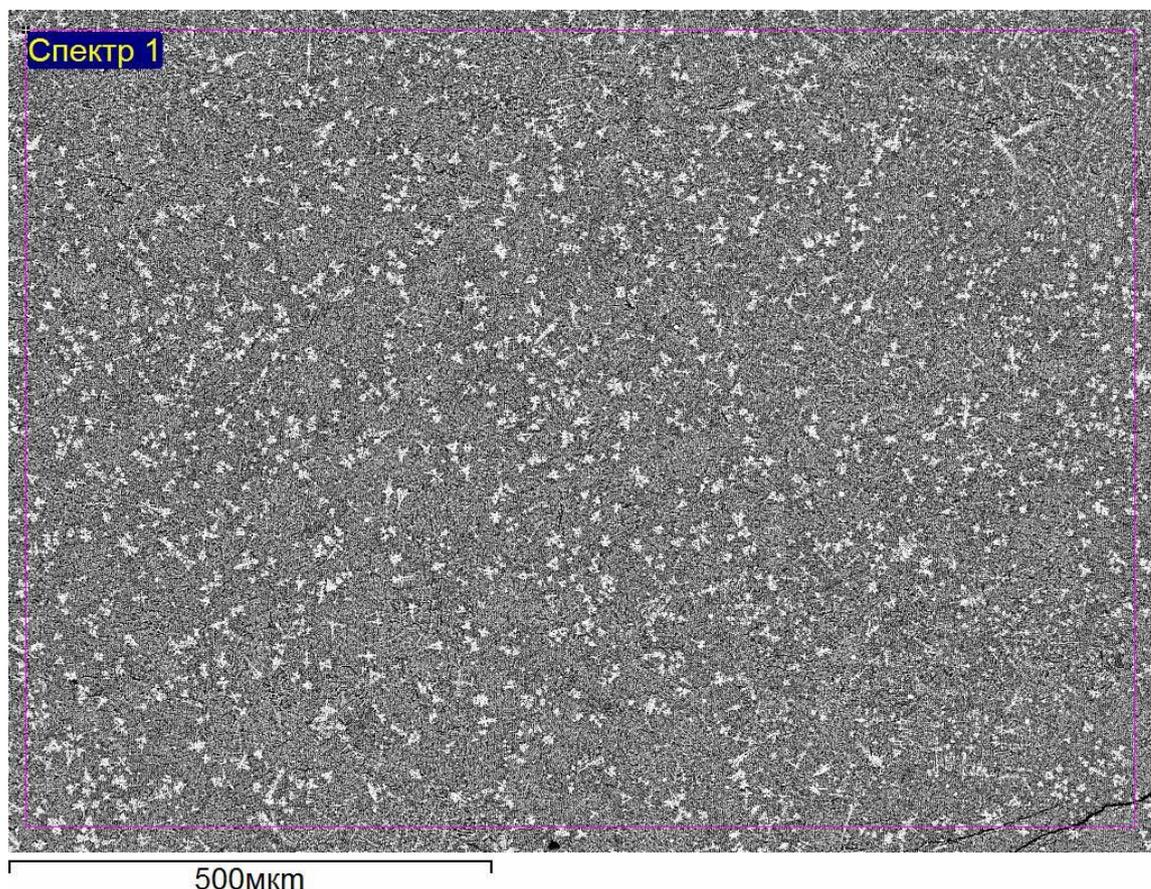


Рисунок 2.4 – Микроструктура и площадь сканирования шлака, после расплавления и закалки.

Таблица 2.2 - Химический состав шлака после усреднения

Спектр 1	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
масс. %	34,1	0,9	1,6	11,6	1,1	1,9	43,6	0,7	3,2	1,3
ат.%	59,7	1,1	1,6	11,6	0,9	1,4	21,8	0,3	1,4	0,2

2.2. Термодинамическое моделирование карботермического восстановления железа, цинка и кремния из шлаков медеплавильного производства

2.2.1. Методика проведения термодинамического моделирования

При выполнении моделирования основными железосодержащими минеральными фазами считали магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, фаялит $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ и пироксен $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$. В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод. Количество углерода в системе задавали исходя из стехиометрии реакций восстановления железа. Для упрощения расчетов состав оксидной фазы описывали в рамках модели ассоциированного раствора. В качестве составляющих раствора оксидной фазы принимали как индивидуальные оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , MgO , CaO), так и ассоциаты (Fe_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , CaSiO_3 , $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Сера в шлаке может присутствовать в виде сульфидов CaS и MnS , которые также были включены в состав исходной оксидной фазы.

Для металлической фазы приняли следующие основные составляющие: Fe, C, Si, FeS. В качестве постоянного параметра системы приняли общее давление 0,1 МПа (1 атм.). Для выполнения расчетов в базу данных термодинамических констант веществ программы TEPRA были введены недостающие данные для фаялита. В расчете использованы данные: $\Delta_f H_{298}^\circ = -118,432$ кДж; $S_{298}^\circ = 349,23$ Дж/моль·К; уравнение теплоемкости $C_p = 176,0 - 8,808 \cdot 10^{-3} - 2,471T - 2 \cdot 10^{-5} - 3,889T^{-2} \cdot 10^{-5}$ в интервале температуры 25 – 1187 °С [52]. Расчет провели с шагом 50 °С до температуры 1750°С.

После ввода исходного состава и двух термодинамических параметров состояния равновесия (давление и температура) программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные вещества, о которых есть сведения в базе данных. Далее программа методом итерационных расчётов определяет вещества и их количество, сумма энтропии которых при заданных термодинамических параметрах обеспечивает максимальное значение энтропии всей системы. Особенностью этой методики моде-

лирования является то, что она не оперирует уравнениями химических реакций. Исходной информацией является химические формулы и количество веществ. При моделировании исходный состав задаётся точно, а какой продукт получится и сколько – заранее предсказать нельзя.

2.2.2. Результаты термодинамического моделирования

При расходе углерода в количестве, соответствующем стехиометрии реакций восстановления железа, в системе в интервале температур 600...1300 °С существуют элементы и соединения C, CO, CO₂, Al₂O₃, Zn, ZnO, ZnS, FeS, Cu, Cu₂S, Fe, MgSiO₃, CaS, CaSiO₃, SiO₂. (рисунок 2.5, а и б).

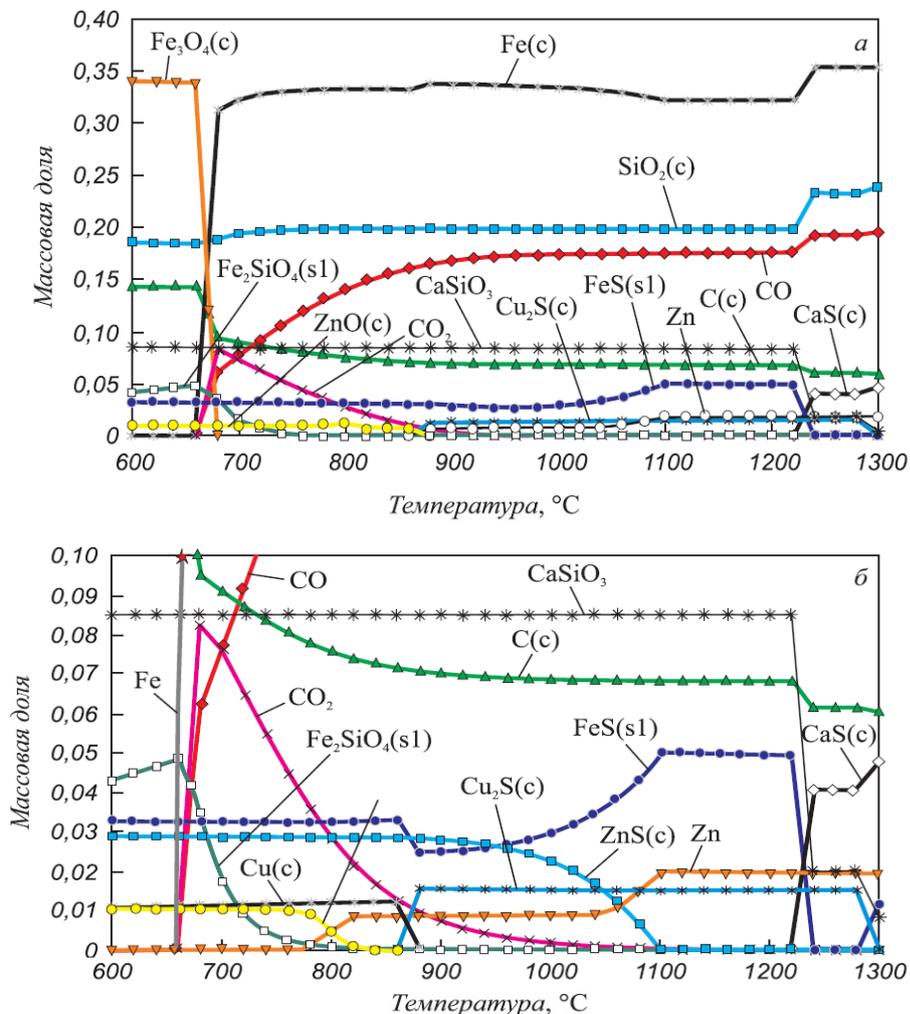


Рисунок 2.5 - Результаты термодинамического расчета при количестве углерода в системе согласно стехиометрии реакций восстановления железа (а и б – разный масштаб отображения массовой доли компонентов).

Возможность появления цинка в газовой фазе системы наблюдается в двух температурных интервалах. В первом температурном интервале (750...810°C) цинк появляется за счёт восстановления его углеродом из оксида цинка. Во втором температурном интервале (1020...1100°C) количество цинка в газовой фазе повышается при уменьшении концентрации сульфида цинка и повышении концентрации сульфида железа и сульфида меди. Это свидетельствует о том, что в этом температурном интервале сульфиды железа и меди являются более устойчивыми по сравнению с сульфидом цинка. Повышение температуры до 1230°C в системе приводит к появлению в системе более устойчивого при высокой температуре сульфида кальция при одновременном уменьшении количества сульфида железа и, соответственно, увеличением количества металлического железа.

В результате анализа данных расчёта можно сделать заключение, что возгонку цинка следует проводить при температуре выше 1250°C для полного удаления цинка или проводить ступенчатое восстановление – на первом этапе получая металлический цинк из оксидов, на втором этапе после расплавления шлака – из сульфидов.

Возможность появления металлического железа в термодинамической системе наблюдается в трех температурных интервалах. В первом температурном интервале 650...670°C железо появляется за счет снижения концентрации магнетита (рисунок 2.6). Во втором температурном интервале 660...850°C наблюдается понижение концентрации фаялита с одновременным повышением доли металлического железа. В третьем температурном интервале 1220...1250°C повышение концентрации металлического железа наблюдается с повышением концентрации сульфида кальция и оксида кремния с одновременным понижением сульфида железа.

По результатам термодинамического моделирования можно сделать вывод, что для твердофазного восстановления железа из медеплавильных шлаков восстановительный обжиг следует проводить в температурном интервале 950...1020 °C. В таком случае будет обеспечено полное восстановление железа с наименьшим

переходом серы в расплав. Дальнейшее повышение температуры приведет к расплавлению шлака и повышению количества серы в металле.

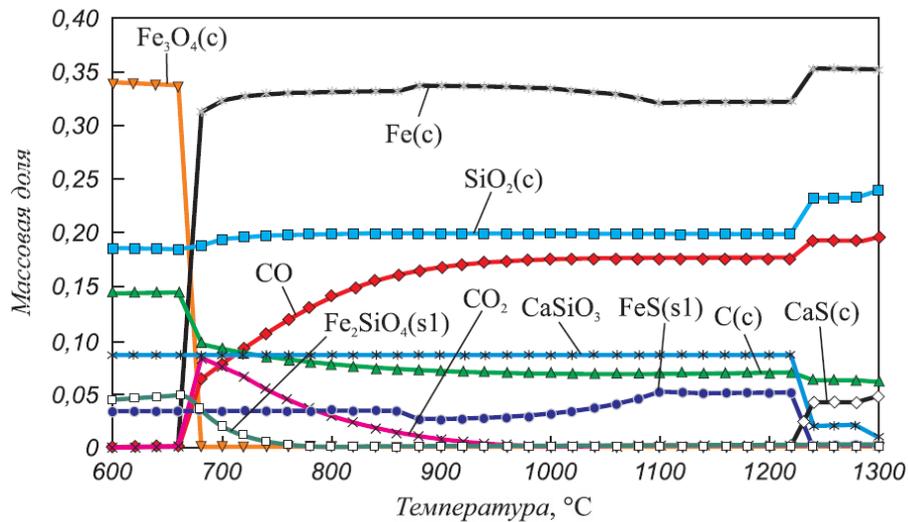


Рисунок 2.6 - Изменения железосодержащих продуктов в моделируемой системе при стехиометрическом количестве углерода.

Возможность появления металлического кремния. При повышенном относительно стехиометрии реакции восстановления железа содержании углерода и повышении температуры выше 1600 °C в системе происходит восстановление кремния с образованием металлического кремния (рисунок 2.7).

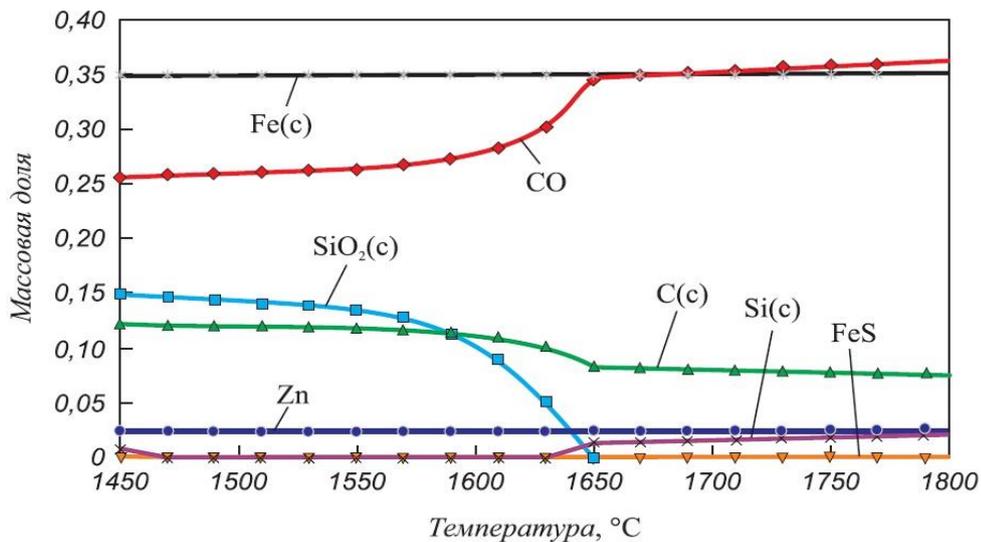


Рисунок 2.7 - Изменения кремнийсодержащих продуктов в моделируемой системе при сверхстехиометрическом количестве углерода на восстановление железа.

Таким образом, для восстановления кремния следует проводить восстановление при температуре 1600 °C. В этих условиях в конденсированном состоянии в

системе должны присутствовать железо, углерод и кремний, то есть это должно вести к образованию сплава железо-углерод-кремний.

2.3. Методики проведения экспериментов по извлечению металлов

На основе результатов термодинамического моделирования были спланированы эксперименты по извлечению из медеплавильных шлаков железа и цинка, включающие:

- возгонку цинка;
- карботермическое твердофазное восстановление железа;
- пирометаллургическое разделение продуктов восстановления;
- получение сплава углерод-железо-кремний (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 - Схема проведения исследований.

Методика возгонки цинка. Согласно результатам термодинамического моделирования полное восстановление цинка происходит при температуре 1200 °С. Поэтому для обеспечения полного извлечения цинка эксперименты проводили в лабораторной дуговой печи в графитовом тигле диаметром 140 мм с графитовым электродом диаметром 75 мм. В качестве шихты использовали оком-

кованные медеплавильные шлаки с энергетическим углем и жидким стеклом. Для зажигания дуги и получение жидкой ванны в пространство печи загружали предварительную засыпку, состоящую из медеплавильного шлака и плавикового шпата, после чего опускали электрод и начинали электрошлаковый процесс.

После образования жидкой ванны порционно загружали окатыши до полного расплавления всей порции шлака. Для осаждения оксида во время плавки в качестве затравки использовали электрод печи. В результате одновременно с оксидом цинка на электроде в ванне печи получали расплавленный материал, который сливали в изложницу. Полученный материал остывал до комнатной температуры, после чего его механически разделяли на шлак и металл. Образцы шлака и металла заливали эпоксидной смолой, изготавливали шлифы и изучали на оптическом и электронном микроскопах.

Методика карботермического твердофазного восстановления железа. Эксперименты по твердофазному восстановлению проводили в герметизированной печи Таммана с графитовым нагревателем (рисунок 2.9). Целью экспериментов было достижение максимального восстановления железа с минимальным переходом в металл вредных примесей. Для достижения этой цели опирались на результаты термодинамического моделирования – эксперименты были проведены в интервале температуры 950-1020 °С с выдержками от 60 до 120 минут. Для сравнения полученных результатов эксперименты проводили по двум вариантам.

В первом варианте проводили карботермическое восстановление без добавления флюсующих материалов. Исходные материалы, состоящие из смеси медеплавильного шлака и восстановителя (фракции меньше 0,63 мм), взвешивали, перемешивали для получения однородной смеси, засыпали в графитовый тигель и помещали в рабочую зону печи. Печь нагревали до заданной температуры и при этой температуре выдерживали определенное время.

Во втором варианте из смеси медеплавильного шлаков и восстановителя (уголь, 19 масс.%) готовили окатыши с добавлением связки. В качестве связки использовали жидкое стекло (около 7%). При этом окатыши были приготовлены следующим образом: уголь смешивали со шлаком с добавлением связки (жидкое

стекло). Это при перемешивании приводило к слипанию механической смеси. Изготовленные окатыши сушили без нагревания в течение 24 часов, после чего высушенные окатыши подвергали восстановительному обжигу аналогично первому варианту.

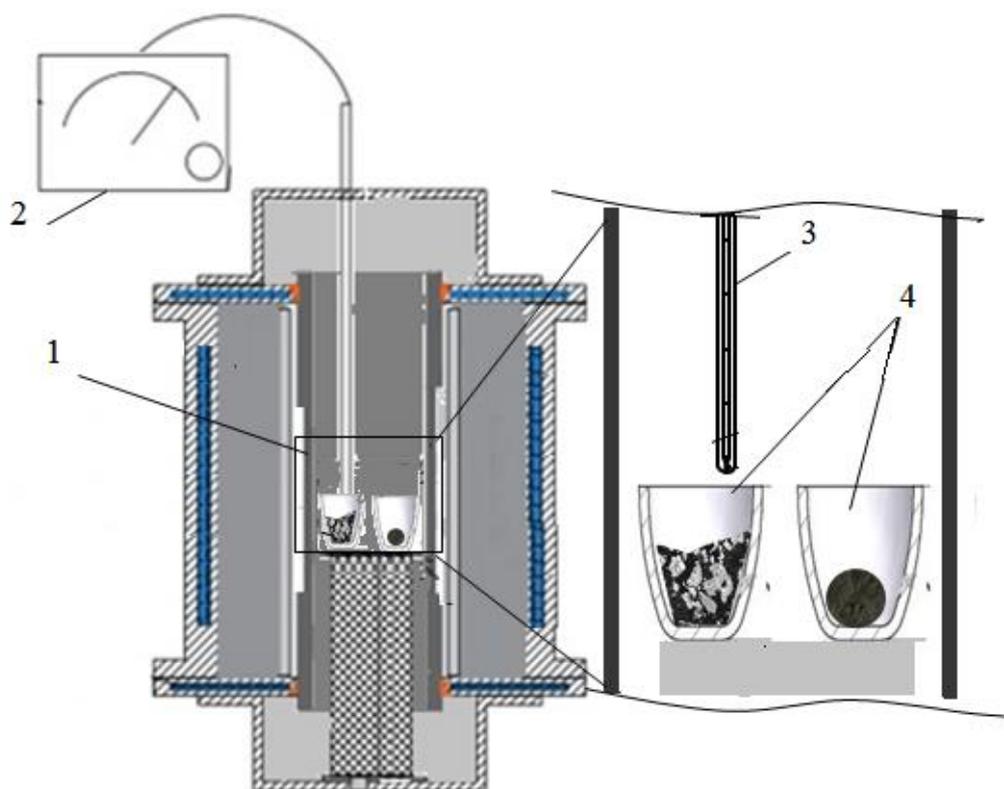


Рисунок 2.9 - Схема экспериментов в печи Таммана: 1 – графитовый нагреватель, 2 – мультиметр, 3 – термопара, 4 – исследуемый материал.

После каждой выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. После эксперимента охлажденные с печью образцы заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и электронном микроскопах.

Методика пирометаллургического разделения продуктов восстановления. Для извлечения восстановленного из медеплавильного шлака железа проводили эксперименты по пирометаллургическому разделению продуктов восстановления. Целью экспериментов было получить сплавы углерод-железо и углерод-железо-кремний (ферросилиций).

Для получения чугуна из металлизированных окатышей эксперименты проводили в лабораторной вертикальной печи сопротивления с использованием ко-

рундового тигля. Исходные материалы взвешивали, засыпали в корундовый тигель и помещали в рабочую зону печи. Печь нагревали до расплавления материала (печь нагревалась 5 часов), после чего извлекали тигель и сливали содержимое в изложницу.

Для получения расплава углерод-железо-кремний из металлизированных окатышей эксперименты проводили в лабораторной индукционной печи с использованием графитового тигля. Исходные материалы взвешивали, засыпали в графитовый тигель и помещали в рабочую зону печи. Печь нагревали до полного расплавления материала, после чего измеряли температуру и расплав сливали в изложницу.

Охлажденные в изложнице продукты механически разделяли на шлак и металл. Образцы шлака и металла заливали эпоксидной смолой, из них изготавливали шлифы, которые исследовали на оптическом и электронном микроскопах.

2.4. Результаты возгонки цинка

Температуру материала в дуговой печи вследствие технических затруднений измеряли лишь перед сливом расплава, и в среднем она находилась на уровне примерно 1600°C. С учетом разведения процесса плавка продолжалась не более 60 минут. В результате экспериментов получали три продукта:

- конденсат оксида цинка, осаждённый на электроде (рисунок 2.10);
- слиток металла (рисунок 2.11, а);
- шлак (рисунок 2.11, б).

Полученные металлические слитки были хрупкими и раскалывались при ударе молотом, в изломе металл имеет белый цвет. По химическому составу металл сопоставим с чугуном, содержание серы и меди суммарно чуть более 2 масс.% (рис. 2.11, а; табл. 2.3). Однако следует учитывать тот факт, что при изготовлении окатышей для дуговой печи используемый медеплавильный шлак не подвергался восстановительному обжигу, поскольку основной задачей эксперимента было извлечение цинка, а восстановительный обжиг мог бы привести к по-

тери данного материала. Поэтому сера выявляется как отдельная фаза в виде сульфида FeS или окисульфида.



Рисунок 2.10 - Фотография конденсата оксида цинка, осаждённого на электроде.

Полученный шлак после плавки в дуговой печи в основном состоит из оксидов кремния и алюминия. Также в шлаке (рисунок 2.11б, таблица 2.3) присутствуют оксиды железа, поскольку основной задачей было извлечение цинка и предварительного восстановительного обжига в этом случае не проводилось.

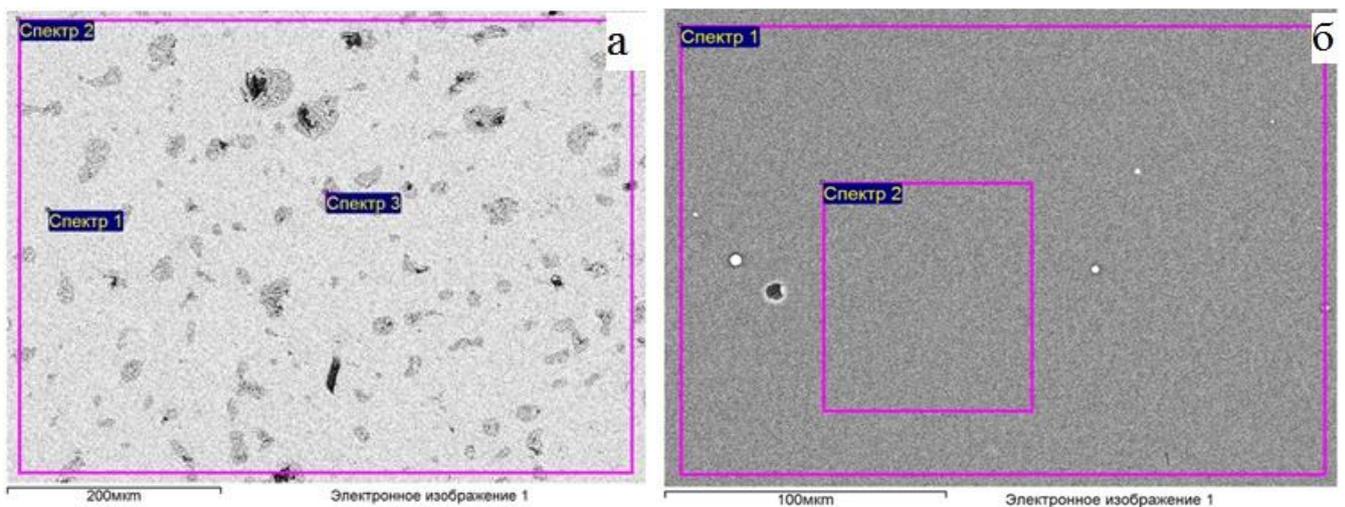


Рисунок 2.11 - Металл (а) и шлак (б) после плавки в дуговой печи.

Таблица 2.3 -Химические составы металла и шлака

Химический состав металла (рисунок 2.11а), ат.%								
Место анализа	C	Si	S	Fe	Cu			
Спектр 1	0	0,1	0,1	99,2	0,5			
Спектр 2	0	0,7	3,1	94,8	1,4			
Спектр 3	5	0,2	32,6	58,2	3,7			
Химический состав шлака (рисунок 2.11б), ат.%								
Место анализа	O	Mg	Na	Al	Si	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	59,5	2,0	1,4	3,6	17,1	3,9	12,0	0,16
Спектр 2	59,6	1,9	1,3	3,7	17,3	3,8	11,9	0,1

Оксид цинка осаждается на электроде в виде сыпучего порошка бело-серого цвета. При контакте с рукой смазывается в виде геля. По химическому составу в основном состоит из оксида цинка, однако содержит также оксиды железа и кремния (рисунок 2.12, таблица 2.4).

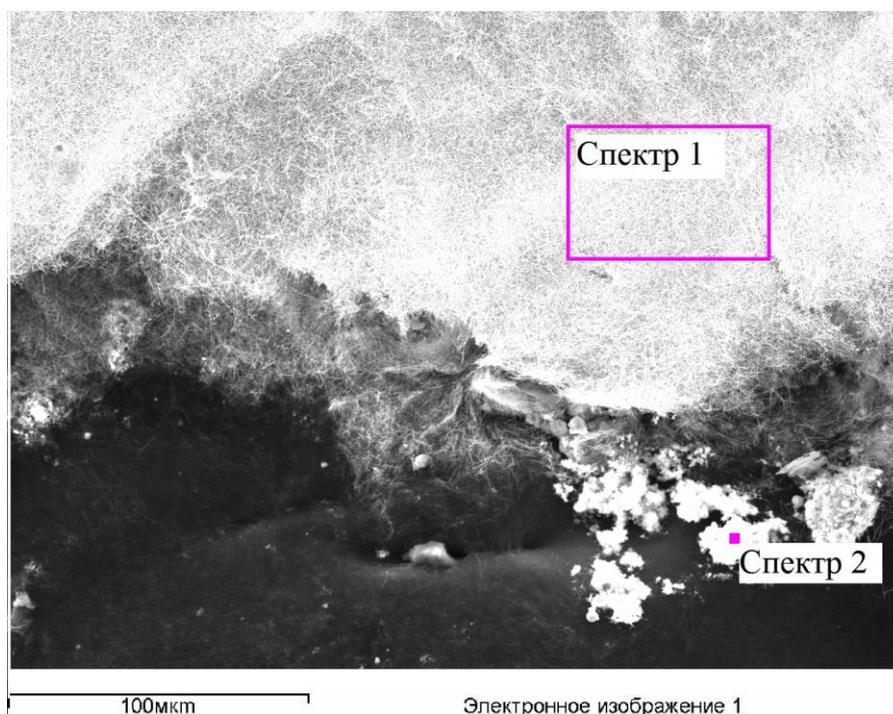


Рисунок 2.12 – Вид и площадь сканирования конденсата оксида цинка.

Таблица 2.4 -Химический состав оксида цинка (рисунок 2.12), ат.%

	O	Si	S	Fe	Zn
Спектр 1	50,2	0,6	0,1	0,3	48,6
Спектр 2	54,5	9,2	0,1	0,3	35,7

2.5. Результаты карботермического твердофазного восстановления железа и пирометаллургического разделения

Твердофазное восстановление металлов с целью селективного восстановления железа из медеплавильных шлаков проводили в печи Таммана. При этом стремились минимизировать переход серы и других элементов в металл.

Результаты твердофазного восстановления шлака и углерода в смеси порошков. Восстановительный обжиг смеси шлака с углем проводили в герметизированной печи Таммана согласно приведенной выше методике. Температуру эксперимента по восстановлению железа выбирали, опираясь на результаты термодинамического моделирования. В результате экспериментов установили, что наиболее высокая степень восстановления при температуре 980°C получается после выдержки в печи Таммана в течение 2 часов. В результате появились корольки железа размером 5-20 мкм (рисунок 2.13 и таблица 2.5) с примесью 2 ат.% меди, но чистых по сере (<0.05 ат.%). Фаза магнетита в шлаке исчезла.

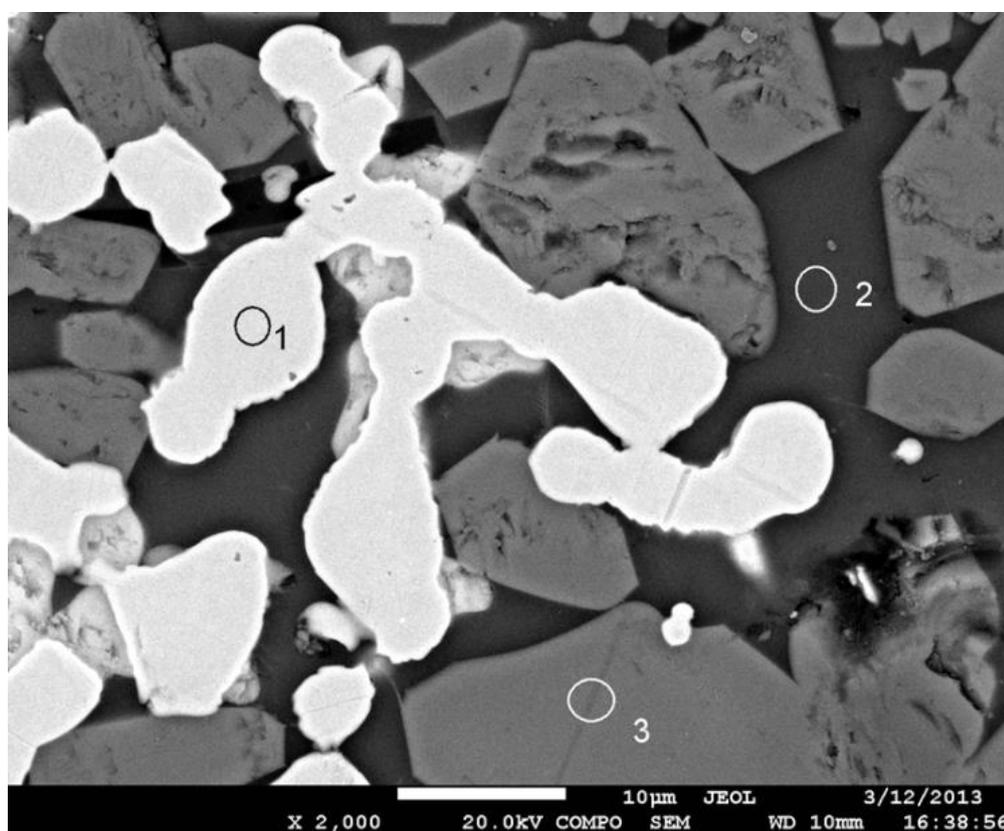


Рисунок 2.13 - Шлак после твердофазного восстановления в при 980°C в течение 2 часов.

Таблица 2.5 - Химический и фазовый состав продуктов после твердофазного восстановления шлака при 980°C в течение 2 часов (рисунок 2.13)

Атом. %	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe	Cu	Zn	Фаза
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	0,30	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	2FeO·SiO ₂

Таким образом, для полного восстановления железа из шлака следовало бы повышать температуру восстановительного обжига, однако повышение температуры ведет к расплавлению шлака, а увеличение продолжительности выдержки не приводит к повышению степени восстановления металла. Поэтому с целью повышения степени восстановления металла из шлака было произведено окомкование смеси шлака с восстановителем.

Результаты восстановления в окомкованном материале. В целях удаления влаги из окомкованного материала во всех экспериментах окатыши подвергали сушке. Скорость восстановления железа в окатышах (рисунок 2.14 и таблица 2.6) оказалась в 3-4 раза выше, чем в механической смеси порошков шлака и восстановителя.

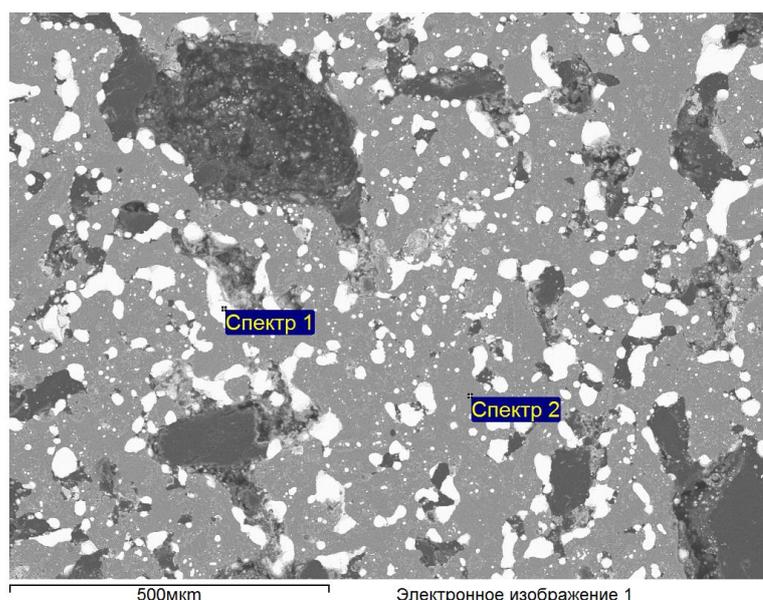


Рисунок 2.14 - Окатыш после восстановления железа при 1020°C в течение 1 часа.

Таблица 2.6 - Состав (атом.%) фаз после восстановительного обжига при 1020°C в течение 1 часа (рисунок 2.14)

	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	0	0	0	0	0	0	98,5	1,5
Спектр 2	61,4	0,3	5,7	24,8	0	4,6	3,1	0

Так, при выдержке 1 час при температуре 1020°C содержание железа уменьшилось до 10%, а размер королек увеличился. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки и увеличение температуры приводит к расплавлению шлака.

Результаты пирометаллургического разделения продуктов восстановления. Плавление продуктов восстановления с целью разделения на металл и шлак проводили в вертикальной печи сопротивления в корундовом тигле согласно методике, изложенной выше. В результате плавления получали металл и шлак (рисунок 2.15).

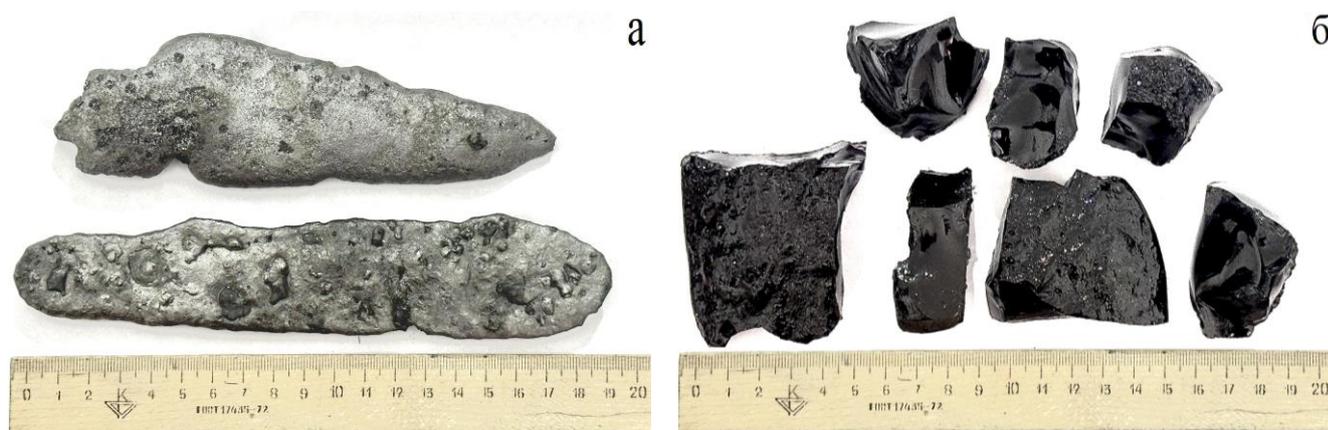


Рисунок 2.15 - Фотографии металла (а) и шлака (б).

Металлические слитки были белыми в изломе, но для раскалывания слитков приходилось подпиливать. По химическому составу металл более близок к стали, однако с повышенным (около 0,1 ат.%) содержанием серы (рисунок 2.16, а; таблица 2.7, а). Возможно, чистые по содержанию серы корольки твёрдого металла, образующиеся при твёрдофазном восстановлении, при плавлении вобрали в себя серу из остаточного шлака и золы угля.

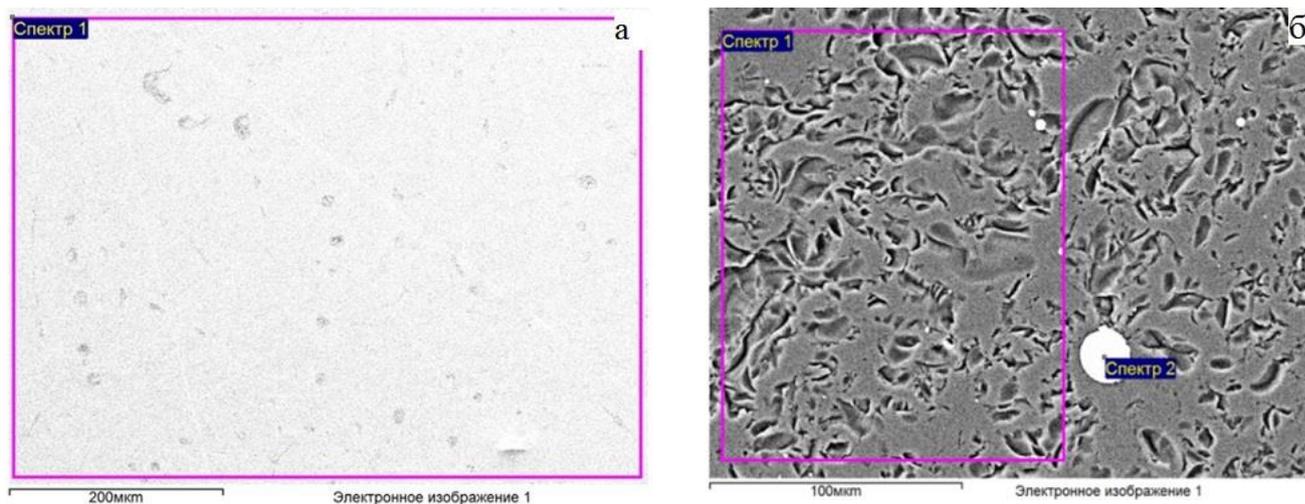


Рисунок 2.16 - Металл (а) и шлак (б) после пирометаллургического разделения корундовом тигле.

Таблица 2.7 -Химический составы металла и шлака после пирометаллургического разделения в корундовом тигле

Химический составы металла после переплава в корундовом тигле(рисунок 2.16а), ат.%								
Место анализа	C	Si	S	Fe	Cu			
Спектр 1	1	2,1	0,1	96,3	0,4			
Химический состав шлака после переплава в корундовом тигле(рисунок 2.16б), ат.%. О								
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	58,1	2,6	6,7	20,6	0,1	11,2	0,7	0,1
Спектр 2	0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	98,9	0,5

Полученный после расплавления шлак стекловиден и имеет черный цвет. По химическому составу этот вторичный шлак аналогичен доменному шлаку, но с более низким содержанием оксида кальция (рисунок 2.16, б; таблицы 2.7, б).

Получение сплава железо-кремний-углерод проводили согласно методике, описанной выше. В результате полученный металлический слиток имел белый цвет в изломе и оказался хрупким при ударе молотом. По химическому составу металл сопоставим с чугуном, содержание серы и меди суммарно чуть менее 1 ат.% (рисунок 2.17, б; таблицы 2.8, а). Полученный вторичный шлак состоит в основном из оксидов кремния, алюминия и магния, в шлаке обнаруживаются также корольки металла (рисунок 2.17, а; таблицы 2.8, б).

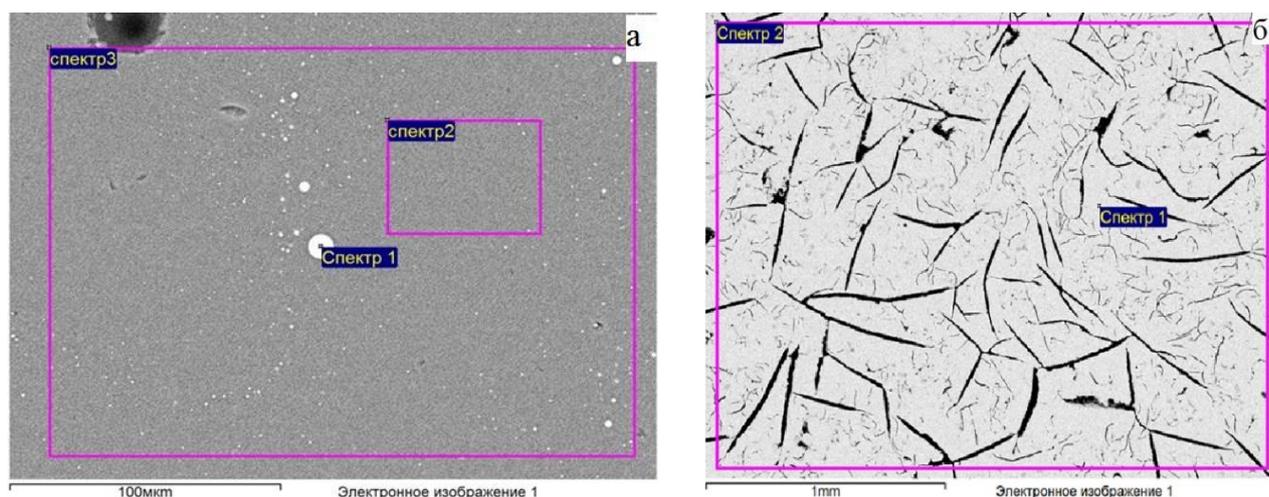


Рисунок 2.17 - Металл (а) и шлак (б) после расплавления продуктов восстановления в графитовом тигле индукционной печи.

Таблица 2.8 -Химические составы металла и шлака

Химический состав шлака (рисунок 2.17а), ат.%								
Место анализа	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	0	0	0	0	0,3	0	99,2	0,4
Спектр 2	62,6	2,8	5,2	22,5	0	5,8	0,6	0,15
Спектр 3	62,5	2,7	5,1	22,5	0	5,5	1,2	0
Химический состав металла (рисунок 2.17б), ат.%								
Место анализа	C	Si	S	Fe	Cu			
Спектр 1	1	0,6	0,7	96,7	0,9			
Спектр 2	5	0,8	0	92,9	1,2			

Для увеличения содержания кремния в металлическом сплаве после расплавления металлизированных полупродуктов в графитовом тигле сплав дополнительно выдерживали 10-15 минут, что сопровождалось восстановлением кремния. В результате после разделения полученный металлический слиток имел серый цвет в изломе и относительно легко раскалывался молотом. По химическому составу полученный металл сопоставим со сталью с высоким содержанием кремния и практически не содержит серы (рисунок 2.18, а; таблица 2.9, а). Высокое содержание кремния объясняется тем, что графитовый тигель печи и остаточный уголь после твердофазного восстановления способствуют дополнительному его

восстановлению после расплавления. Полученный шлак (рисунок 2.18, б; таблица 2.9, б) после расплавления в графитовом тигле состоит из оксидов кремния, алюминия.

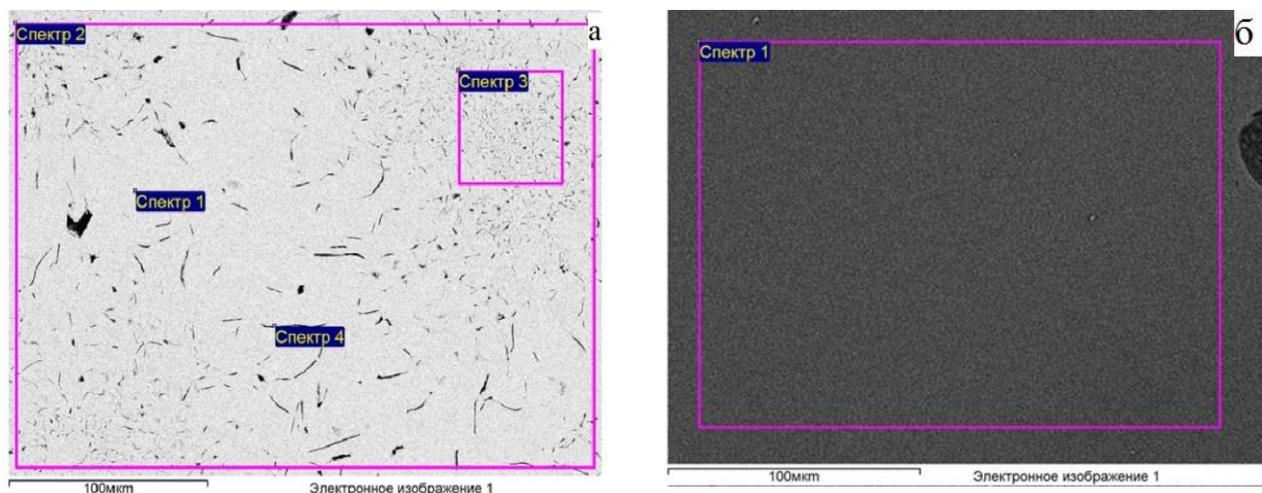


Рисунок 2.18 - Металл (а) и шлак (б) после индукционного переплава в графитовом тигле.

Таблица 2.9 - Химические составы металла и шлака

Химический состав металла (рисунок 2.18а), ат.%								
Место анализа	C	Si	S	Fe	Cu			
Спектр 1	0	11,4	0	87,6	0,9			
Спектр 2	2	11,2	0	85,4	1,2			
Спектр 3	2	11,9	0,1	85,0	0,9			
Спектр 4	16	9,5	0	73,1	1,4			
Химический состав шлака (рисунок 2.18б), ат.%								
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	65,7	2,7	4,5	21,1	0	5,9	0	0

Таким образом, опираясь на результаты термодинамического моделирования в лабораторных условиях осуществлены процессы селективного твердофазного восстановления железа и возгонки цинка из медеплавильного шлака, а также получения металла и шлака путем пирометаллургического разделения продуктов восстановления. Полученные при этом экспериментальные результаты в общем согласуются с данными термодинамического моделирования.

Однако термодинамическое моделирование показывает возможность восстановления железа при температуре ниже 1000 °С, в то время как в эксперименте восстановление наблюдается лишь при более высоких значениях температуры. Поскольку термодинамический расчёт не учитывает механизм твёрдофазных процессов, то при анализе результатов эксперимента необходимо рассматривать не только термодинамику, но также механизм и кинетику процессов.

Согласно электронно-вакансионной теории восстановления, разработанной на кафедре пиromеталлургических и литейных технологий Южно-Уральского государственного университета [67], в рабочем пространстве печи образуется низкотемпературная плазма, в которой часть молекул восстановителя дислоцирована на атомы, а часть атомов находится в ионизированном или возбужденном состоянии. Особенностью плазмы является электромагнитное взаимодействие заряженных частиц на некотором расстоянии. При относительно небольшом зазоре между твёрдыми частицами восстановителя и оксидов эмитированные восстановителем электроны притягиваются более электроположительными катионами металлов и связываются катионами оксидной фазы, заменяя менее прочные связи катион–анион в оксиде и облегчая удаление аниона кислорода из решётки оксида по реакции:



Согласно этой реакции расходуются твёрдый углерод восстановителя и кислород оксида, а продуктами являются газообразный монооксид углерода и заряженные анионные вакансии в твёрдом оксиде. Монооксид углерода уходит из зоны реакции вместе с другими газами, а анионные вакансии с «лишними» электронами поглощаются кристаллической решёткой оксида. При накоплении в оксиде вакансий и «лишних» электронов до некоторой концентрации вакансии сливаются у катионов с наиболее высоким сродством к электрону и образуют анионную пустоту, в которой находятся «лишние» электроны. Если химический потенциал электронов достигает уровня Ферми атомов того или иного металла, то катионы этого металла захватывают «лишние» электроны вакансий, объединяются

металлической связью и выделяются в виде самостоятельной металлической фазы [68-76].

С точки зрения электронно-вакансионной теории восстановление и окисление цинка в дуговой электропечи происходят по одному и тому же механизму. При нагревании окатышей в дуговой электропечи за счет тепла электрической дуги и теплоты горения угля в окатышах образуется низкотемпературная плазма. В результате появляются эмитированные электроны углерода, которые притягиваются более электроположительными катионами железа и цинка и захватываются ими, заменяя менее прочные связи катион-анион в оксиде и облегчая удаления аниона кислорода из решетки оксидов. В результате получивший электроны цинк восстанавливается, высвобождается из окатышей, испаряется и покидает горячую зону печи. В окислительной атмосфере верхней части печи валентные электроны атомов цинка, находящиеся в возбужденном состоянии, захватываются атомами кислорода. В результате атом цинка превращается в катион, а атом кислорода – в анион и образуется оксид цинка. Оксид цинка конденсируется и осаждается на самом холодном предмете в верхней части печи, каким в наших экспериментах был электрод дуговой печи.

При восстановлении при 980 °С и выдержке 2 часа восстановление железа наблюдали в фазе магнетита, который полностью исчезает в продукте восстановления. Восстановление при 1020 °С и окомкование шлака с добавлением жидкого стекла приводят к ускорению процесса восстановления за счет понижения температуры плавления шлака, что сопровождается увеличением количества термических дефектов в оксидной фазе.

Выводы по главе 2

1. В результате термодинамического моделирования показана возможность получения пирометаллургическим процессом из медеплавильного шлака трех продуктов: оксида цинка, сплавов железа с углеродом и кремнием и шлакового продукта, состоящего из оксидов кремния, алюминия и магния.
2. Экспериментально подтверждена возможность селективного карботермического восстановления железа внутри объёма твёрдой оксидной фазы медеплавильного шлака с образованием безуглеродистого металла, а не на поверхности фаз медеплавильного шлака. Однако при плавлении продукта твёрдофазного восстановления с целью разделения металла и шлака происходит науглероживание металла, а также переход из шлака в металл меди и серы.
3. Сравнение результатов восстановления железа в составе механической смеси шлака и углеродистого восстановителя и в окомкованном материале смеси показало, что скорость восстановления железа в окомкованном материале в 3-4 раза больше, чем в механической смеси вследствие подплавления окомкованного материала при температуре ниже 1000 °С.
4. Экспериментально подтверждена возможность получения оксида цинка, образовавшегося при окислении цинка в атмосфере воздуха, чугуна, стали и сплава железа с кремнием, а также шлака с низким содержанием железа.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЯ ВОСТРЕБОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕЙ ЧАСТИ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

3.1. Перспективное направления использование металлосодержащей части медеплавильных шлаков

Полученный в результате пирометаллургического разделения продукта твердофазного восстановления железа в медеплавильном шлаке металл содержит медь, что не позволяет использовать этот металл для изготовления стали многих марок. В связи с этим, по нашему мнению, одним из перспективных направлений утилизации медеплавильных шлаков является использование восстановленного металла в качестве исходного сырья для получения мелющих тел для горнорудной промышленности. Такое использование целесообразно по ряду причин.

Во-первых, известно, что присутствие меди в подавляющем большинстве сортов стали и чугуна, производимых в «большой» металлургии, ограничено содержанием 0,3%. Однако, при производстве чугуновых мелющих тел для получения в изделиях необходимых эксплуатационных свойств в металл вводят различные легирующие добавки, изменяющие структуру и улучшающие показатели износостойкости и ударостойкости металла. Одной из применяемых легирующих добавок является медь. Известно, что медь повышает пластичность металла, и это положительно сказывается на показателях износостойкости. Если меди содержится более 0,3%, то после закалки и отпуска при температуре 400 - 600 °С в стали происходит дисперсионное твердение. Предельное упрочнение наблюдается, если в металле содержится более 1,0 - 1,5% меди [77].

Во-вторых, мелющие тела являются расходным материалом, они быстро изнашиваются (износ до 0,5–2,0 кг/т) вследствие абразивного действия размалываемого материала. Расходы на их приобретение составляют по разным оценкам от 15 до 35% от общих технологических затрат соответствующих производств. При затратах на переработку сырья возрастает уровень потребления мелющих тел. Это приводит к снижению показателей эффективности работы размольного оборудования, а также ведет к ухудшению качества производимой продукции. Поэтому

необходимо повышение стойкости мелющих тел при сохранении низкого уровня их стоимости.

Кроме того, в настоящее время нет дешевых и эффективных способов удаления меди из расплавов железа, поэтому некоторые природные и техногенные источники получения железа в металлургии не используются. Значительной сырьевой базой черной металлургии могли бы быть отходы медной промышленности, а именно шлаки, которые в зависимости от принятой на медеплавильных заводах технологии содержат до 40% железа и от 0,3 до 1% меди. При этом в отвалах медеплавильных предприятий содержатся шлаки с различным содержанием меди: гранулированные, произведенные по устаревшей технологии, и шламы, полученные из молотых шлаков и подвергнутые пенной флотации для максимально возможного извлечения меди. Эти шлаки миллионами тонн складываются в отвалах, которые занимают большие площади и создают экологические проблемы.

В дополнение к вышесказанному в настоящее время добыча угля и сырья для цементной промышленности, цветной и черной металлургии требует операций измельчения добываемых материалов. Размол сырья проводится обычно в шаровых мельницах с использованием мелющих тел в виде шаров. Принцип действия шаровых мельниц заключается в измельчении материала посредством удара с частичным истиранием свободно падающих мелющих тел и руды во вращающемся барабане [78]. При вращении барабана мелющие тела благодаря силе трения, возникающей под действием центробежных сил, поднимаются по стенкам барабана на некоторую высоту. После достижения этой высоты, мелющие тела падают вниз и при ударах измельчают загруженный в мельницу рудный материал. Длительность измельчения для получения порошка требуемой дисперсности определяют экспериментально.

Использующиеся в настоящее время в мире мелющие шары делятся на две группы: стальные катаные и чугунные литые. Катаные стальные шары получают в основном пластической деформацией на станах поперечно-винтовой прокатки, а также методом штамповки [79-82]. Чугунные шары производят методами литья в кокиль по технологии безопочного литья в песок, разработанной в Дании

(DISAMATIC), методом центробежного литья или на наклонно-поворотных разливочных машинах [83-84].

К мелющим шарам предъявляют следующие требования:

- шары изготовляют в соответствии с требованиями существующего стандарта по технологической документации, утвержденной в установленном порядке;
- шары должны иметь высокую ударо- и износостойкость;
- твердость шаров должна соответствовать принятым нормам;
- на поверхности шаров не допускают дефекты, изменяющие размеры шаров за заданные пределы .

Твердость мелющих шаров, согласно этим требованиям, контролируется только на поверхности. Шары по твердости подразделяют на четыре группы:

1. нормальной твердости общего назначения;
2. повышенной твердости общего назначения;
3. высокой твердости для измельчения руд черных металлов;
4. особо высокой твердости для измельчения руд цветных металлов, цемента и огнеупоров [85-88].

Таким образом, можно сделать заключение, что при производстве чугунных мелющих тел для получения необходимых эксплуатационных свойств рабочих тел в металл необходимо вводить различные легирующие добавки, изменяющие структуру металла и улучшающие показатели износостойкости и ударостойкости изделий. Введение этих добавок усложняет технологию и удорожает продукцию. Одной из применяемых легирующих добавок является медь, которая повышает пластичность металла, что положительно сказывается на показателях износостойкости рабочих тел [89]. Однако содержание меди в подавляющем большинстве сортов стали, производимых на заводах «большой» металлургии, ограничено 0,3%, что ограничивает возможности использования железосодержащих медеплавильных шлаков в традиционных металлургических технологиях. В связи с этим отходы медной промышленности можно считать потенциальной сырьевой

базой металлургии, но не востребованной в традиционных технологических схемах заводов чёрной металлургии.

В зависимости от принятой на медеплавильных заводах технологии образующиеся шлаки содержат от 0,3 до 1% меди и порядка 40% железа. При этом, как правило, в отвалах предприятий содержатся шлаки с различным содержанием меди: гранулированные, произведенные по устаревшей технологии, и шламы, полученные из молотых шлаков и подвергнутые пенной флотации для максимально возможного извлечения меди. При этом после извлечения металла из медеплавильных шлаков металлическая фаза, как было показано в главе 2, содержит не только железо и медь, но ещё углерод и кремний. Структурными составляющими такого металла будут фазы, содержащие не только железо и углерод, но также кремний и медь, что необходимо учитывать при изготовлении изделий.

3.2. Термодинамический анализ влияния меди и кремния на фазовые превращения в системе железо-углерод

3.2.1. Методика проведения термодинамического анализа

Для оценки фазовых и структурных превращений в изделиях, изготавливаемых из чугуна с повышенным содержанием меди и кремния, который получается при извлечении железа из медеплавильных шлаков, рассчитали фазовые равновесия в системе железо-углерод при добавлении меди и кремния в различных концентрациях. Расчёт проводили с использованием программного комплекса ThermoCalc. Для построения диаграммы состояния железо-углерод в присутствии примесей меди и кремния использовали метод Calphad в программном комплексе ThermoCalc с базой данных TC BIN: TC Binary Solutions v1.1[4]. Метод Calphad в программном комплексе ThermoCalc основан на выводе термодинамических функций системы из всех доступных экспериментальных данных, где термодинамические функции представлены в виде полиномов химического состава и температуры. В результате значения полиномиальных коэффициентов получают с использованием методов численной оптимизации.

Для определения фазовых превращений на диаграмме состояния «железо-углерод» при расчетах в систему добавляли медь в количестве от 0 до 1,5% и кремний в пределах 0-3,5%. При этом давление принимали равным 1,0 атм., а температурные диапазоны определялись автоматически.

3.2.2. Результаты термодинамического анализа

Как известно, в системе железо-углерод возможно образование пяти фаз: одной жидкой и четырёх твердых – феррита (Ф), аустенита (А), цементита (Ц) и графита. Расчёты показали, что присутствие примесей меди и кремния в указанных выше пределах приводит к изменению растворимости углерода в фазах системы железо-углерод. Медь в количестве от 0 до 1,5% незначительно уменьшает растворимость углерода в аустените с 2,14% до 2,0%. При добавлении кремния от 0 до 3,5% на вертикальном разрезе системы железо-углерод-медь (1%) происходит понижение растворимости углерода в ГЦК решетке аустенита с 2,14% до 1,5%. Также наблюдается расширение области существования феррита и смещение эвтектической точки до концентрации углерода 3,2% (рисунок 3.1).

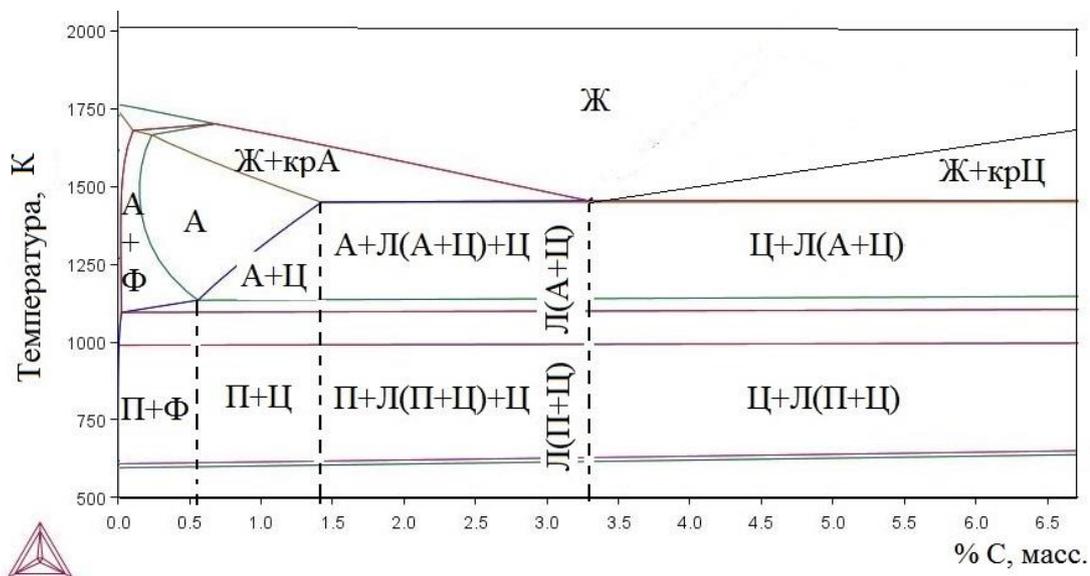


Рисунок 3.1 - Вертикальный разрез диаграммы системы железо-углерод-медь (1%).

Таким образом, для получения белого износостойкого чугуна эвтектического состава, годного для изготовления мелющих тел с высокими эксплуатационными

характеристиками, согласно проведенным расчетам необходимо в материале переработки шлаков иметь меди около 1%, кремния около 3,5% при содержании углерода около 3,5%.

3.3. Получение и методика испытания мелющих тел

С целью получения мелющих тел нами выбран метод литья в кокиль. Для определения химического и структурного состава из полученного после разделительной плавки металла изготавливали шлиф для исследования на оптическом и электронном микроскопах. Далее при необходимости рассчитывали предварительный состав металла для получения прочного мелющего тела. Металл загружали в тигель индукционной печи. Печь нагревали до полного расплавления загруженного материала, после расплавления в металл при недостатке легирующих элементов добавляли ферросилиций и углерод в виде боя графитированных электродов. Полностью расплавленный чугун нагревали до температуры разливки и разливали в специально подготовленный кокиль для быстрого охлаждения (рисунок 3.2).

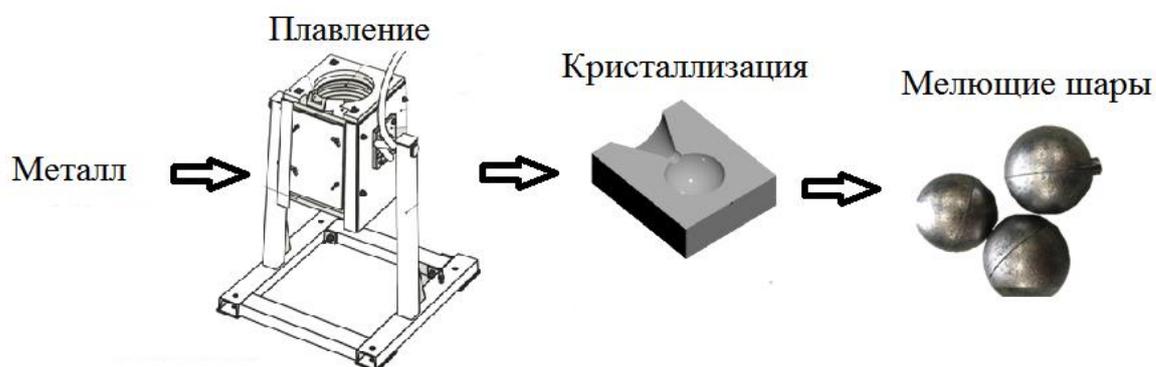


Рисунок 3.2 - Схема экспериментов по получению мелющих шаров из медьсодержащего металла, извлечённого из медеплавильного шлака.

Методика определения характеристик мелющих тел. Для определения механических свойств шаров использовали методики ГОСТ 7524 «Шары стальные (чугунные) мелющие для шаровых мельниц». Размеры шаров проверяли штангенциркулем по ГОСТ 166, обеспечивающим необходимую точность. Твердость шаров измеряли по методу Роквелла (ГОСТ 9013). Твердость поверхности шара определяли на двух диаметрально противоположных площадках. Кроме то-

го, твердость на глубине $\frac{1}{2}$ радиуса шара определяли на одной площадке на плоской поверхности, подготовленной в соответствии с требованиями ГОСТ 9013 и ГОСТ 9012. Для проверки внутренних дефектов мелющих шаров был использован дефектоскоп ультразвуковой УД2В-П.

3.4. Результаты испытания мелющих тел

В результате экспериментальных плавов по описанной методике были получены образцы мелющих шаров (рисунок 3.3) разного диаметра 40, 60 и 80 мм.



Рисунок 3.3 - Мелющие тела.

3.4.1. Твердость металла для мелющих шаров

Твердость мелющих шаров из чугуна зависит от скорости охлаждения заготовки и химического состава металла. Так как нами был использован метод изготовления мелющих шаров литьем в кокиль, скорость охлаждения мелющих шаров не фиксировали, поскольку во всех случаях она была приблизительно одинаковой. Принятый метод является одним из наиболее эффективных методов изготовления чугунных мелющих шаров.

Согласно проведенному термодинамическому анализу химический состав мелющих тел должен быть следующего состава: углерод 3,2%, кремний 3,5%, медь 1,0% и остальное железо. Однако при изготовлении мелющих тел из металла такого состава по выше описанной методике твердость мелющих тел соответство-

вала требованиям стандарта лишь на поверхности шара, а в глубине была заметно меньше. При этом следует принимать во внимание, что достижение требуемых свойств из металла моделируемого состава возможно лишь при получении белого чугуна, а для этого металл необходимо дополнительно легировать отбеливающими элементами, такими как хром, марганец и другие.

Однако использование таких отбеливающих элементов значительно влияет на стоимость изделий. Поэтому чтобы не повышать стоимость мелющих тел, в качестве отбеливающих целесообразно использовать элементы, которые присутствуют в медеплавильном шлаке. И одним из таких элементов является сера, на удаление которой требуются дополнительные затраты. Из проведенного нами литературного анализа по влиянию серы на твердость металла следует, что не обнаружено ни отечественных, ни зарубежных работ по положительному или отрицательному влиянию серы на твердость металла. Однако в ряде литературных источников [91-94] отмечается положительное влияние серы на отбеливание отливаемой заготовки, что косвенно должно привести к повышению твердости мелющих шаров

Легирование серой. Для определения влияния серы на отбеливание чугуновых заготовок для мелющих шаров были проведены специальные эксперименты. В качестве исходного образца был выбран чугун марки МС-140 500. Исходный состав был проверен по содержанию кремния, углерода и меди. Для изучения влияния серы на отбел чугунов предварительно приготовили специальную формовочную оснастку для получения отливок из расплавленного чугуна. Чугун расплавляли в корундовом тигле в печи Таммана. Серу в виде пирита присаживали перед заливкой чугуна в формы.

Полученные при разливке клиноблоки исследовали на электронном микроскопе для проверки влияния серы на преобразование структуры чугуна. Также была определена твердость полученных образцов в соответствии со стандартной методикой.

В результате экспериментальных плавов было подтверждено, что сера повышает отбел заготовки с 2% до 95% при повышении содержания серы в металле

с 0% до 1.0% (рисунок 3.4), при этом с увеличением степени отбела твердость в области белого чугуна не изменяется и варьируется в пределах исходного металла, однако твердость области серого чугуна из-за появления цементита в этой части, значительно изменяется и возрастает с 15 до 32 HRC

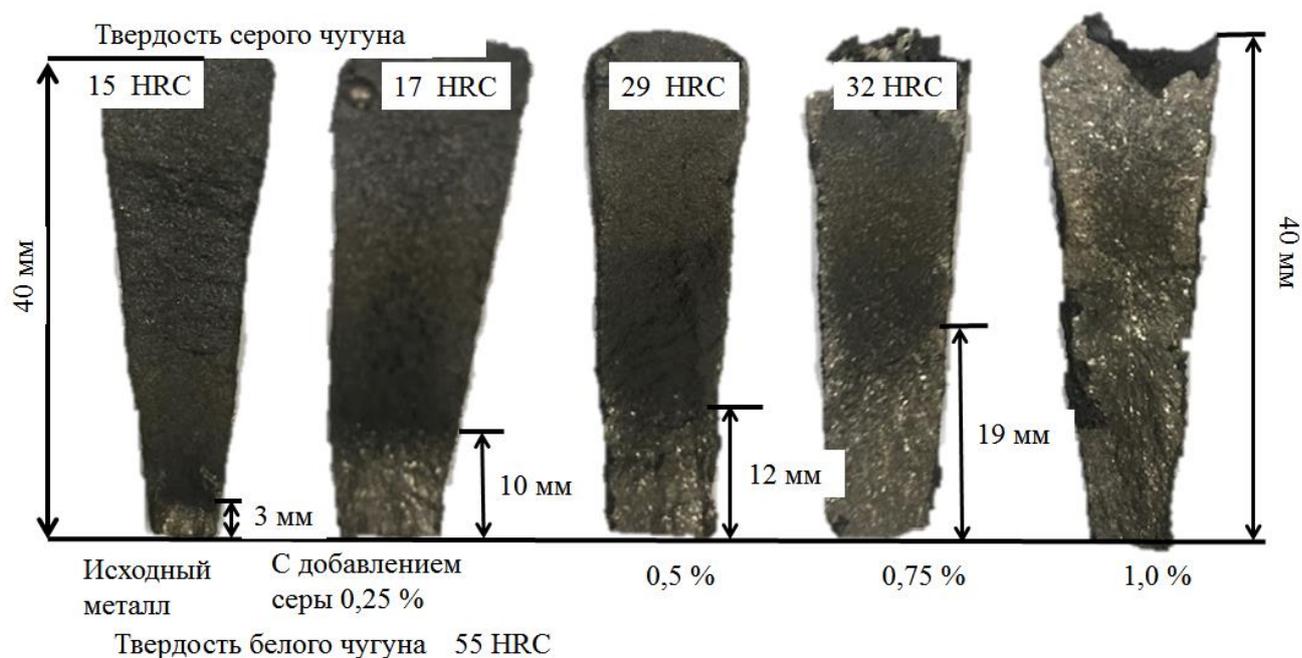
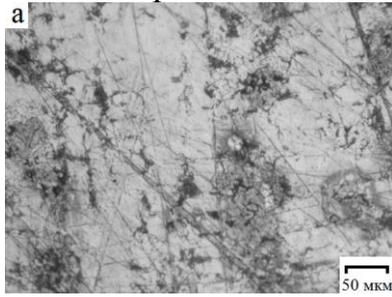


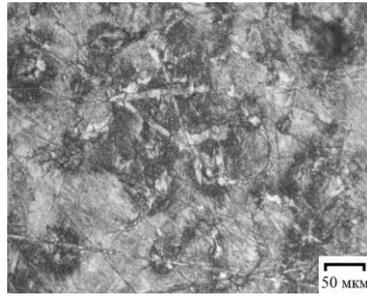
Рисунок 3.4 - Влияние добавок серы на глубину отбела чугуна.

Исследование модельных образцов под оптическим микроскопом показывает влияние серы на изменение структуры чугунов (рисунок 3.5). Добавление 0.25% серы в чугун при кристаллизации приводит к образованию ледебуритной структуры в зоне быстрого охлаждения и появлению цементита в участках с более медленным охлаждением, положительно влияющего на повышение твердости. В образующейся ледебуритной структуре присутствуют два вида цементита: сотовый и пластинчатый. Дополнительное добавление серы приводит к росту ледебуритной структуры вдоль образца и исчезновению сотового цементита в эвтектике. Однако сотовый цементит наблюдается в образце, в котором отбел проходит почти по всему объему. Образцы г и д значительно отличаются по содержанию цементита в ледебуритной эвтектике. Связано это с увеличением центров кристаллизации, что приводит к более равномерному распределению углерода в образце.

Тонкий край



На половине высоты



Широкий край

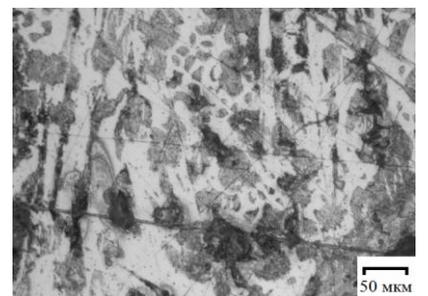
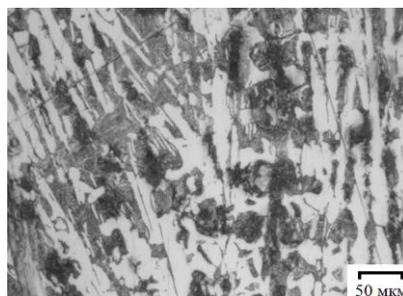
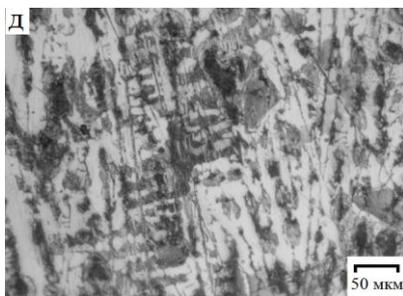
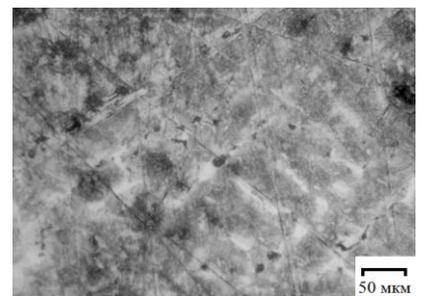
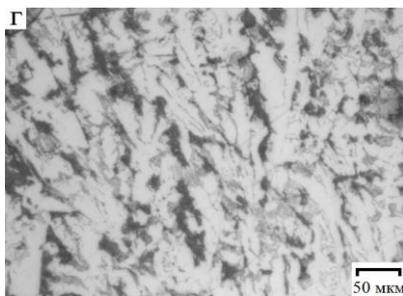
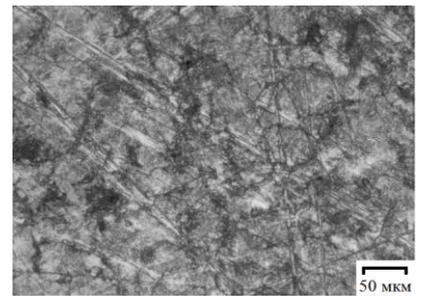
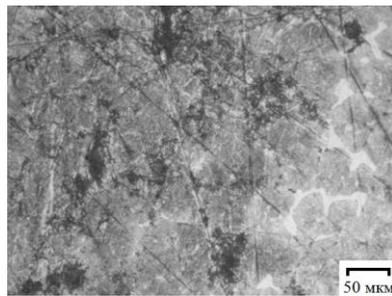
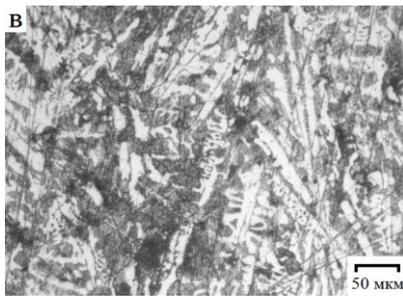
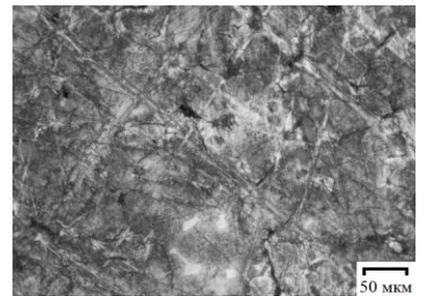
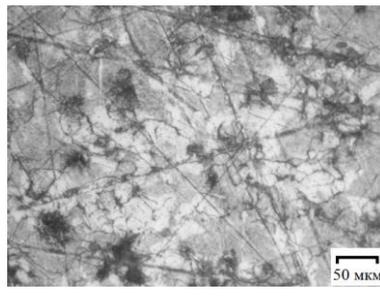
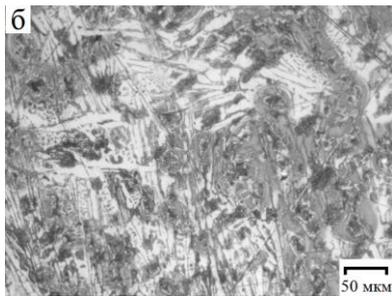
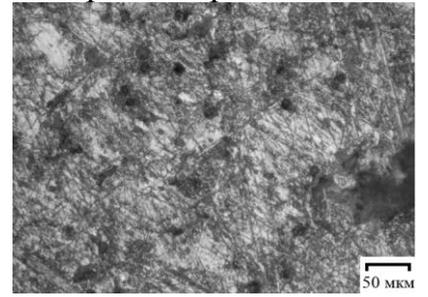


Рисунок 3.5 - Микроструктура чугунов: (а) исходного, с добавлением серы (б) 0,25%, (в) 0,5% , (г) 0,75%, (д) 1,0%.

3.4.2. Экспериментальное подтверждение результатов термодинамического моделирования

Влияние меди. Положительное влияние меди на износостойкость шаров описано в ряде работ [95-98]. Показано положительное влияние меди на ударную вязкость сталей и структурные изменения чугунов. Нами исследовано совместное влияние меди и серы на свойства чугуна. Существенных изменений твердости при дополнительном добавлении меди (до 1,5%) не обнаружено. Результаты изучения макроструктуры модельных сплавов с добавлением меди под оптическим микроскопом показало, что повышение содержания меди способствует увеличению концентрации остаточного перлита в модельных чугунах.

Влияние углерода и кремния на твердость шаров изучено, например в работах [99-102], однако не изучено влияние углерода и кремния при отбеливании металла серой. В связи с этим были проведены дополнительные эксперименты. Поскольку сера увеличивает зону белого чугуна, эксперименты проводили с суммарным содержанием серы и меди в металле около 2 % (масс.). Поэтому в качестве образца была взята сталь, полученная при восстановлении железа из медеплавильного шлака. После расплавления стали в индукционной печи в расплав добавляли ферросилиций и (или) углерод в количествах, обеспечивающих получение металла нужного состава. Состав полученного металла проверялся. Далее измерялась твердость образцов из приготовленного металла. Твердость измеряли для определения:

- влияния углерода на твердость металла;
- влияния кремния на твердость металла.

В результате повышения концентрации кремния до 4 масс. % в сплаве наблюдается повышение твердости мелющих шаров с 45 до 60 HRC, дальнейшее повышение концентрации кремния приводит к образованию серого чугуна и резкому падению твердости (рисунок 3.6,а). При изменении концентрации углерода (рисунок 3.6,б) высокие показатели твердости наблюдаются при концентрации

2 - 3 масс. %. Дальнейшее повышение приводит к понижению твердости металла вследствие образованию серого чугуна.

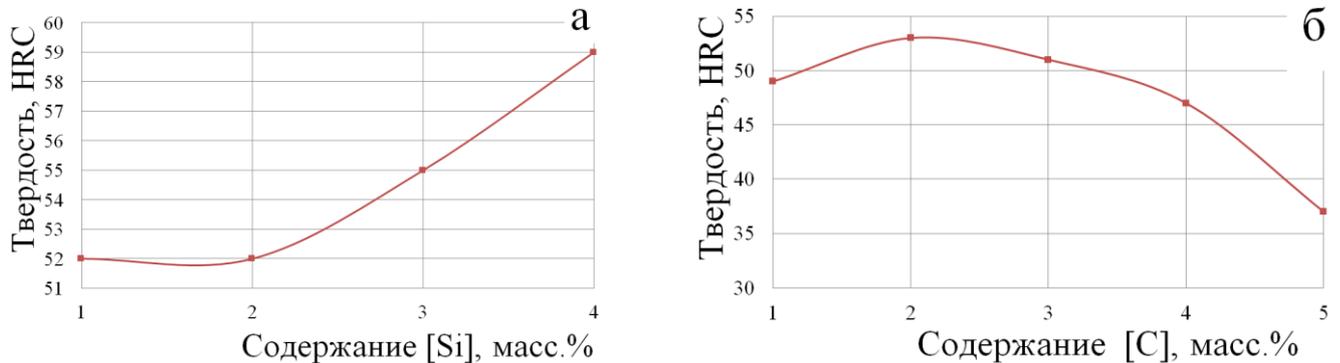


Рисунок 3.6 – Влияния концентраций кремния (а) и углерода (б) на твердость чугуна для мелющих шаров.

3.5. Результаты испытания мелющих тел на ударо- и износостойкость

Ударостойкость. Испытание по контролю ударостойкости мелющих тел проводили путем сбрасывания мелющего шара с высоты 4 м на металлическую пластину. В результате этого испытания полученных чугунных мелющих тел внешних, а также при проверке ультразвуком внутренних дефектов не обнаружено.

Износостойкость. Испытания по контролю износостойкости проводили на лабораторной мельнице по сравнительной методике потери массы во время эксплуатации. В качестве эталонных образцов были выбраны стальные мелющие тела 4 группы твердости. В результате 20 часов эксплуатации полученных чугунных и эталонных стальных мелющих шаров износ по массе обоих видов шаров составил не более 0,08%.

Выводы по главе 3

1. Для использования медьсодержащего металла, полученного из медеплавильного шлака, целесообразно изготавливать мелющие тела, что способствует улучшению служебных характеристик мелющих тел и позволяет предотвратить попадание меди в металлолом, вследствие отсутствия рециклинга мелющих тел.
2. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что твердость и прочность мелющих шаров зависят от содержания в металле углерода, кремния, меди и серы. При этом показано, что углерод является основным структурообразующим элементом, кремний повышает содержания феррита в перлите, сера увеличивает содержание ледебуритной эвтектики в сером чугуна, медь повышает содержание аустенита.
3. Металл для производства мелющих шаров из медеплавильных шлаков с целью получения белого износостойкого чугуна эвтектического состава, пригодного для изготовления мелющих шаров с высокими эксплуатационными характеристиками, должен содержать около 1% меди, примерно 3,5% кремния при содержании углерода около 3,5%.
4. Установлено, что для увеличения отбела чугуна мелющих шаров, получаемых методом литья в кокиль из металла медеплавильных шлаков, проводить десульфурацию металла не требуется.

ГЛАВА 4. УТИЛИЗАЦИИ ШЛАКОВОГО ОСТАТКА

4.1. Перспективное направление утилизации шлакового остатка

Использование металлосодержащей части медеплавильных шлаков в качестве металла для изготовления мелющих шаров не решает проблему их комплексной утилизации. В связи с этим для более полной утилизации медеплавильных шлаков нами предлагается использование вторичного медеплавильного шлака в качестве сырья для изготовления расклинивающего агента (пропанта). Пропант в переводе с английского «gropping agent» — расклинивающий агент — материал в виде мелких гранул, который используется для повышения дебета скважин при операции гидроразрыва пласта (ГРП) в нефтедобывающей промышленности. Он служит для заполнения и предотвращения смыкания трещин [103]. Пропанты также могут быть использованы в других отраслях, таких как фильтрация воды, производство стекла и керамики, а также в строительстве.

Гидравлический разрыв пласта (ГРП) – это расклинивающее воздействие на нефтеносный пласт, вследствие которого порода разрушается по плоскостям минимальной прочности под действием давления, создаваемого при наполнении трещины разрыва жидкостью. Благодаря давлению жидкости трещина раздвигается, соприкасается с местами повышенной проницаемости и с естественными трещинами, не достигнутыми скважиной. В появившиеся трещины разрыва подают гранулированный расклинивающий агент (пропант), заполняющий трещины в раскрытом состоянии после снятия давления.

Согласно данным [104] рынок ГРП в России развивается стремительными темпами – если в 2000 г. в России было проведено 2170 операций ГРП, то в 2015-2018 гг. число операций ГРП составляло порядка 14-15 тыс./год. Увеличение числа проводимых гидроразрывов пласта, а также проведение многостадийных и повторных ГРП требует все большего количества пропантов, что стимулирует рост производственных мощностей по выпуску этой продукции. В связи с растущим спросом на пропанты в последние годы на рынке появились новые производители данной продукции. В 2018 г. емкость российского рынка пропантов превысила 1,5

млн т. Основными производителями пропантов являются Боровичский комбинат огнеупоров (Новгородская обл.), «Форэс» (Свердловская обл.), «Трехгорный керамический завод» (Челябинская обл.), «Карбо Керамикс (Евразия)» (Челябинская обл.). Эти компании занимаются производством и поставкой пропантов для гидроразрыва пласта в нефтегазовой промышленности.

Применяемые в настоящее время пропанты можно разделить на следующие группы [105]:

– природный кварцевый песок на основе отсортированного силикатного песка SiO_2 . В настоящее время является наиболее экономичным и преобладающим пропантом, однако его эффективность ограничена вследствие низкой сопротивляемости раздавливанию;

– алюмосиликатные керамические пропанты на основе бокситов, каолинов и их смесей. Используются в глубоко залегающих пластах с высоким давлением. Однако металлокерамический боксит как пропант состоит из высококачественной обожженной бокситной руды и имеет высокую стоимость.

– магнезиально-силикатные пропанты на основе серпентинитов, оливинитов и их природных смесей. Более дешевый и менее прочный вариант пропантов по сравнению с алюмосиликатными керамическими пропантами;

– пропанты с полимерным покрытием могут быть как на керамической основе, так и на основе кварцевого песка. В качестве покрытия применяются термоактивные феноловые пластмассы, которые оседают в скважине. Эти пластиковые покрытия улучшают прочность и проницаемость песка при более высоком напряжении закрытия. Пример фенолформальдегидной смолы - бакелит. Данное покрытие обеспечивает более простое применение и лучшее качество чем смола, способная к затвердеванию.

По физико-химическим и физико-механическим показателям, гранулометрическому составу и форме пропанты должны соответствовать требованиям согласно ГОСТ Р 54571-2011 Пропанты магнезиально-кварцевые [106,107], приведенным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Технические требования к пропантам

Наименования показателя	Норма для фракции	
Массовая доля, %, не менее		
MgO	8	
SiO ₂	50	
Массовая доля гранул основной фракции, %, не менее	90,0	
Сферичность, условные единицы, не менее	0,7	
Округлость, условные единицы, не менее	0,7	
Растворимость в смеси кислот, %, не более	10,0	
Растворимость в соляной кислоте, %, не более	1,0	
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	1,75	
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не более	3,10	
Абсолютная (истинная) плотность, г/см ³ , не более	3,10	
Сопротивление раздавливанию, %, не более при давлении, МПа:	Фракции, мм	
	0,6...1,0	1,0...1,6
	34,5	15
	51,7	20
	68,9	25
Потеря массы при прокаливании, %, не более	4,0	

При этом следует отметить, что основными требованиями являются сопротивление раздавливанию и растворимость в смеси кислот.

Сопротивление раздавливанию. Метод оценки основан на определении массовой доли гранул, разрушенных заданной сжимающей нагрузкой. Высокое сопротивление раздавливанию пропанта обеспечивает сохранение трещины открытой длительное время. По глубине скважин пропанты имеют следующие области применения: кварцевые пески - до 2500 м; пропанты средней прочности

(как правило, крупная фракция) - до 3500 м; пропанты высокой прочности - выше 3500 м.

Растворимость в смеси кислот. Метод оценки растворимости основан на гравиметрическом определении изменения массы навески пропантов после обработки рабочими растворами кислот (1% соляной кислоты и 10% фтористоводородной кислоты). Высокая кислотостойкость пропантов также требуется для сохранения трещины открытой длительное время, поскольку во время работы с ГРП скважину обрабатывают соляной и фтористоводородной кислотами.

Технологический процесс получения искусственных пропантов из природных материалов имеет семь стадий: кальцинирование, измельчение, тонкий помол, грануляция, обжиг, рассеивание по фракциям и упаковка. Этот технологический процесс изготовления пропантов использует операции измельчения и дробления сырьевого материала, что значительно усложняет технологический процесс и удорожает продукцию. Операции измельчения и дробления при изготовлении пропантов наиболее затратны. В связи с этим нами рассматривается процесс получения пропантов из расплавленного шлака путем распыления на вращающемся диске. Такой метод изготовления пропантов помимо исключения операций помола имеет ещё преимущества:

во-первых, использование вторичного шлака в качестве сырья для изготовления пропантов может положительно влиять на рациональное использование тепла, поскольку шлак после пирометаллургического разделения продуктов восстановления будет в расплавленном виде. Известно, что использование грануляции вращающимся диском приводит к получению гранул со структурой стекла и отходящего пара, который в свою очередь можно будет использовать для подогрева шихты и подогрева пропантов для последующей термообработки;

во-вторых, добыча нефти развивается огромными темпами, чему может быть свидетельством автомобили, марок которых с каждым днем все больше и больше. Однако запасы нефти истощаются, и использование гидроразрыва пласта становится всё более востребованным, что увеличивает спрос на эту продукцию.

4.2. Методика получения пропантов из расплава

Пропанты получали из шлака, образующегося в процессе разделения продуктов восстановления цинка и железа в медеплавильных шлаках. Шлак следующего химического состава (масс. %) O–58,1, Mg–2,6, Al–6,7, Si–20,6, S–0,1, Ca–11,2, Fe–0,7, Cu–0,1. расплавляли в графитовом тигле в индукционной печи. После полного расплавления шлака, расплав выдерживали для гомогенизации 10 минут и разливали на вращающийся диск, где материал гранулируется в результате центробежного распыления (рисунок 4.1). Из полученного материала отбирали сферичные гранулы. При этом оставшиеся гранулы подвергали повторному переплаву, а сферичные гранулы разделяли на фракции 0,63–1,0 мм, 1,0–1,6 мм, 1,6–2,5 мм и 2,5–4 мм и каждую фракцию испытывали согласно требованиям стандарта ГОСТ Р. 54571-2011 «Пропанты магнезиально-кварцевые», приведенным в таблице 4.1.

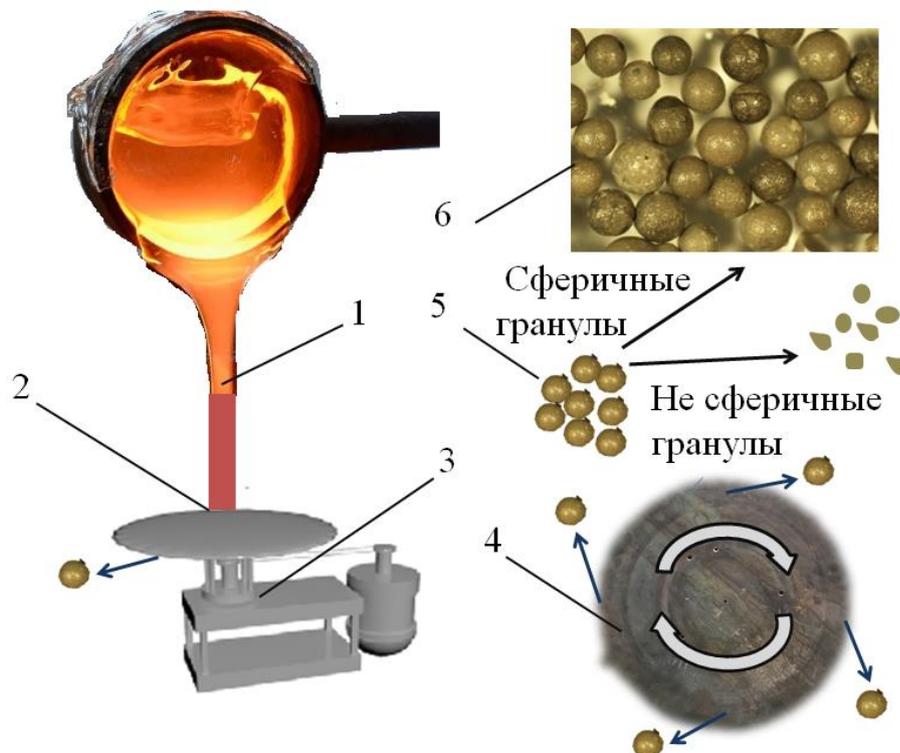


Рисунок 4.1 – Схема получения пропантов: 1 – расплавленный шлак, 2 – вращающийся диск, 3 – двигатель, 4 – вращающийся диск (вид сверху), 5 – продукты гранулирования, 6 – пропанты.

4.3. Результаты испытаний пропантов на основе медеплавильных шлаков

Испытания пропантов проводили совместно с Российским государственным университетом нефти и газа имени И.М. Губкина по следующим параметрам: округленности и сферичности, плотности, сопротивлению раздавливанию, кислотостойкости в смеси соляной и фтористоводородной кислот.

4.3.1. Испытания пропантов на сопротивление раздавливанию

Суть метода определения устойчивости к раздавливанию заключается в том, что сопротивление разрушению определяется массовой долей гранул, разрушенных сжимающей нагрузкой заданной величины. Устойчивость к раздавливанию является прочностной характеристикой пропанта.

Методика испытания. Испытание на сопротивление раздавливанию проводили согласно ГОСТ 54571-2011. Навеску пропантов перед нагружением просеивали на лабораторном вибраторе в течение 10 минут через два сита для получения определённой фракции. Пропанты, не соответствующие размерам требуемой фракции (оставшиеся на верхнем сите и прошедшие через нижнее сито), отбрасывали. Испытания на сопротивление раздавливанию проводили согласно ГОСТ 54571-2011 при четырех значениях давления – 34,5; 51,7; 68,9 и 86,1 МПа.

Приготовленные пропанты нагружали прессом равномерно в течение 1 минуты с заданным удельным давлением и поддерживали нагрузку в течение 2-х минут. Затем нагрузку снимали и пропанты просеивали через сита. В результате просеивания разрушившиеся гранулы пропанта проходили сито, попадали в поддон и взвешивались с точностью до 0,1 г. Долю раздавленных гранул определяли по формуле:

$$f = \frac{m_2}{m_1} 100\%$$

m_2 – масса разрушенных гранул, г;

m_1 – масса гранул до испытания, г;

Результат испытаний принимали равным среднему арифметическому результатов двух параллельных определений при заданном удельном давлении.

В результате испытания пропантов фракций 0,63–1,0 мм (рисунок 4.2) при давлении 34,5 МПа показали неудовлетворительные результаты – доля разрушенных пропантов составила 70 %. Для выяснения причин неудовлетворительной прочности на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием программы Match! 3 исследовали структуру пропантов. Установлено, что структура изготовленных по опробованной технологии пропантов аморфная. Известно [10, 11], что значительно повысить прочность стекловидных пропантов может термообработка. Для повышения прочности пропантов путем формирования кристаллических фаз провели их термообработку. Для кристаллизации пропанты нагревали со скоростью 1 град. в минуту и выдерживали в муфельной печи в течение 10 минут в интервале температуры от 300 до 1100 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к расплавлению шлака.

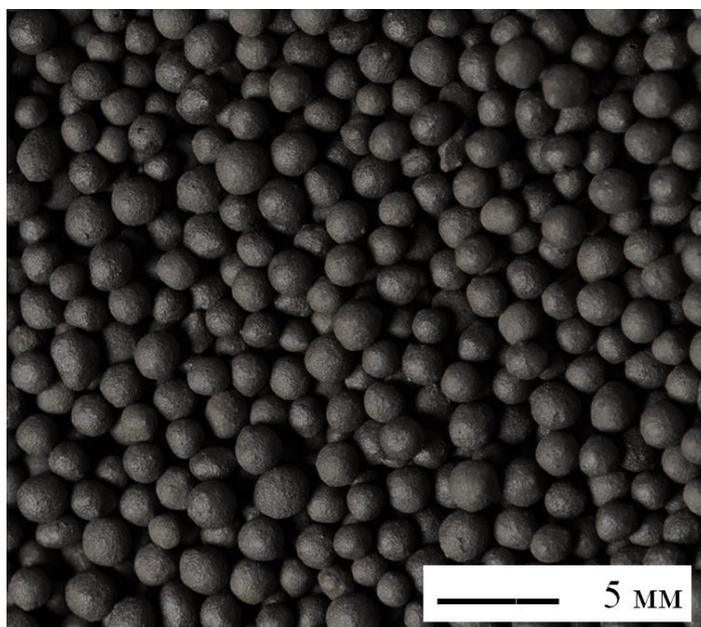


Рисунок 4.2 – Опытные образцы пропантов.

Установлено, что кристаллизация пропантов начинается при температуре 300 °С с появления фаз SiO_2 , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. При дальнейшем повышении температуры происходит рост кристаллов этих фаз. При температуре 800 °С

наблюдается резкий рост кристаллов и появление новых фаз Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и MgO . Полная кристаллизация наблюдается лишь при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$, дальнейшее повышение температуры до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к частичному плавлению и слипанию частиц (рисунок 4.3).

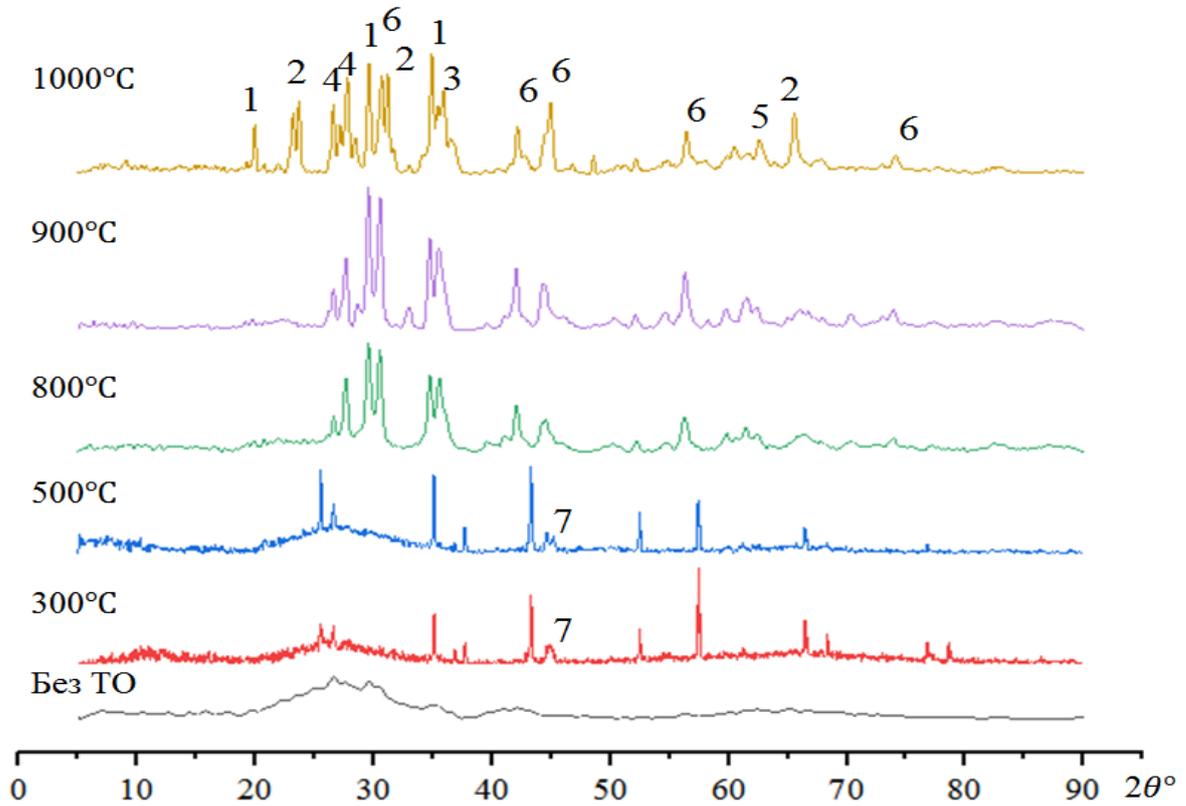


Рисунок 4.3 - Дифрактограммы образцов и состав фаз до и после термообработки: 1 – SiO_2 , 2 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 3 – Al_2O_3 , 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 5 – MgO , 6 – $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, 7 – Fe .

Прочность пропантов до 30% разрушенных при давлении $34,5\text{ МПа}$ возросла при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$, при дальнейшем повышении температуры прочность пропантов не повышалась. По этой причине было решено увеличить продолжительность выдержки пропантов при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку при $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит зарождение новых фаз, а при $800\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизация завершается. В результате выдержки 60 мин при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит полное завершения кристаллизации и прочность пропантов фракции $0,63\text{--}1,0\text{ мм}$ повышается до 10 % разрушенных при давлении $34,5\text{ МПа}$.

Полученные результаты сопротивления раздавливанию пропантов соответствуют требованиям ГОСТ Р 54571-2011 по сопротивлению раздавливанию, од-

нако пропанты не соответствовали требованиям по химическому составу (содержание MgO не менее 8 %, а в нашем случае получалось всего лишь 5 %). В связи с этим изучено влияние концентрации MgO на прочность пропантов.

Установлено, что повышение концентрации MgO с 5 до 16 масс. % повышает прочность пропантов фракции 0,63–1,0 при давлении 34,5 МПа до 3 % разрушенных при испытании на раздавливание (табл. 4.2). При этом установлено, что повышение прочности пропантов происходит вследствие измельчения микроструктуры пропантов: при повышенной концентрации MgO с 5 масс.% до 11 масс.% средний размер зерен уменьшается с 1 мкм до 0,5 мкм, а при повышении концентрации до 16 масс.% – до 0,2 мкм (рис. 4.3).

Таблица 4.2 - Результаты испытания пропантов на раздавливание

Давление, МПа	Фракция, мм	Допустимая доля разрушенных гранул по ГОСТ, %	Доля разрушенных гранул после термообработки, %
34,5	0,63 ... 1,0	10	3
	1,0 ... 1,6	15	4
51,7	0,63 ... 1,0	15	9
	1,0 ... 1,6	20	11
68,9	0,63 ... 1,0	20	10
	1,0 ... 1,6	25	19
86,1	0,63 ... 1,0		20

Полученные результаты сопротивления раздавливанию пропантов соответствуют требованиям по сопротивлению раздавливанию согласно ГОСТ Р 54571-2011 Пропанты магнизиально-кварцевые при давлении 34,5 МПа, однако согласно выше указанным требованиям по химическому составу (MgO не менее 8%, в нашем случае 5%) пропанты не проходили. По этой причине изучено влияние повышения концентрации MgO. Проведены дополнительные эксперименты в индукционной печи с добавлением MgO в виде порошка фракции 0,5-1,0 мм.

В результате этих экспериментов установлено, что повышение концентрации MgO с 5 до 16 масс. % повышает прочность пропантов фракции 0,63-1.0 при давлении 34,5 МПа до 3% разрушенных при испытании на раздавливание (табл.4.2). При изучении образцов пропантов с добавлением MgO на электронном микроскопе установлено, что повышения прочности пропантов происходит вследствие измельчения микроструктуры пропантов, так при повышении концентрации MgO с 5 до 11 масс. % размер зерен уменьшается с 1 микрона до 0,5 микрон, а при повышении концентрации до 16 масс. % уменьшается до 0,2 микрон (рисунок 4.3).

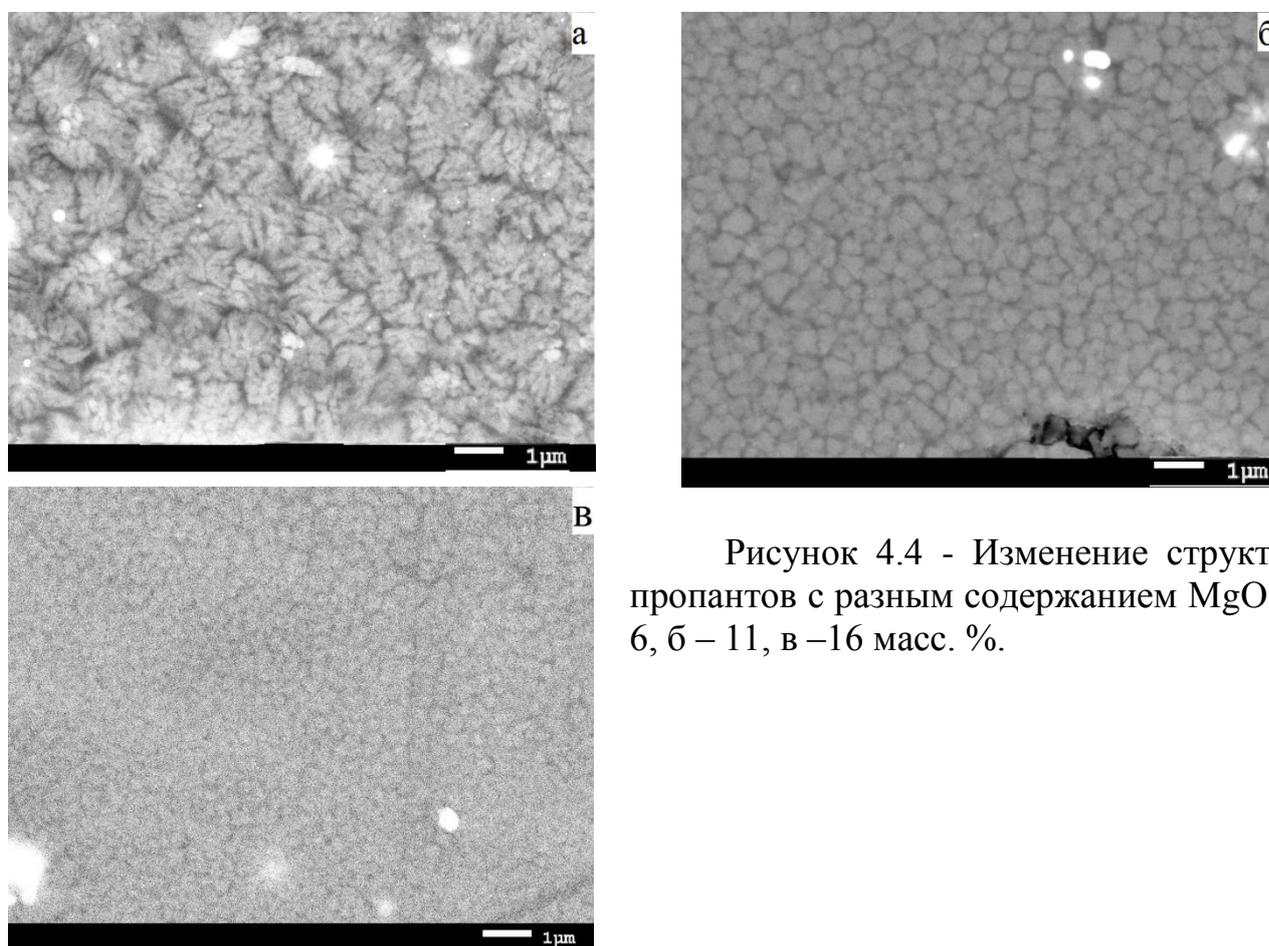


Рисунок 4.4 - Изменение структуры пропантов с разным содержанием MgO: а – 5, б – 11, в – 16 масс. %.

Дополнительно при исследовании прочностных характеристик пропантов установлено, что прочность пропантов при раздавливании незначительно понижается в присутствии в материале пропантов королек железа и внутренних дефектов (рисунок 4.4). Возможно, это обусловлено тем, что корольки железа при

термической обработке пропантов, имея более высокий коэффициент термического расширения, создают дополнительные напряжения в керамических пропантах.

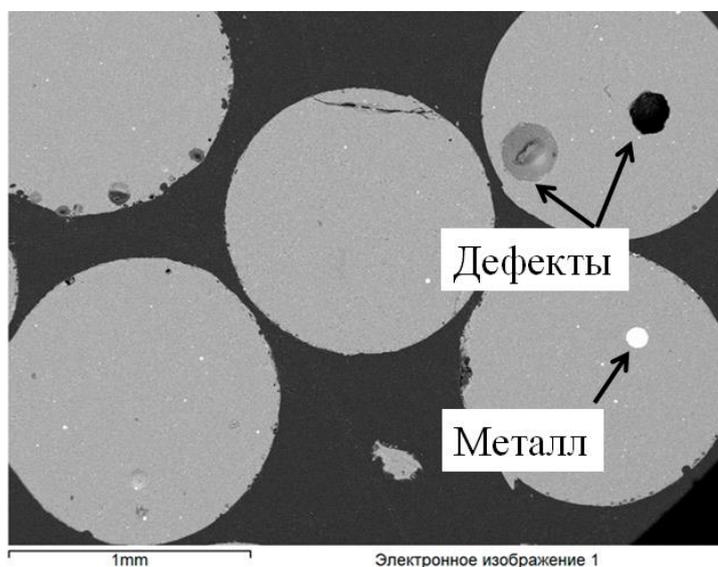


Рисунок 4.5 - Вид пропантов в разрезе на шлифе.

4.3.2. Результаты испытания пропантов на кислотостойкость

Согласно ГОСТ Р 54571-2011 одной из важнейших характеристик керамических пропантов является устойчивость (нерастворимость) пропантов в смеси кислот. Поэтому получение высоких результатов по кислотостойкости является одним из важнейших аспектов при изготовлении керамических пропантов на основе металлургических шлаков. При этом в качестве показателей устойчивости (нерастворимости) пропантов в смеси кислот с изменением массы. Например для масса пропанта не должна уменьшится более чем, на 1% от исходной массы.

Результаты определения кислотостойкости пропантов. Кислотостойкость определяли по изменению массы пропантов фракции 0,63–1,0 и 1,0–1,6 мм в смеси соляной и фтористоводородной кислот с соотношением концентраций 4:1 по методике стандарта ГОСТ Р 54571-2011. Потеря массы образцов составила 14,8 и 19,4 %, что выше максимально допустимого значения (не более 10 %) для магниально-кварцевых пропантов. Таким образом, результаты определения кислотостойкости оказались также неудовлетворительными.

Для повышения кислотостойкости пропантов было принято решение нанести на их поверхность защитный слой фенолформальдегидной смолы – бакелита. С целью повышения жидкотекучести бакелита и лучшего смачивания пропантов смолу растворяли в техническом спирте в соотношении 1:6. Полученный раствор помещали в емкость, которую обдували высокотемпературным феном с температурой 200 °С, а для предотвращения слипания частиц пропанты с раствором перемешивали до полного завершения процесса. В результате нагрева спирт испарялся, а бакелит покрывал поверхность пропантов (рисунок 4.6). В результате нанесения бакелитового покрытия растворимость пропантов существенно уменьшилась (таблица 4.3).

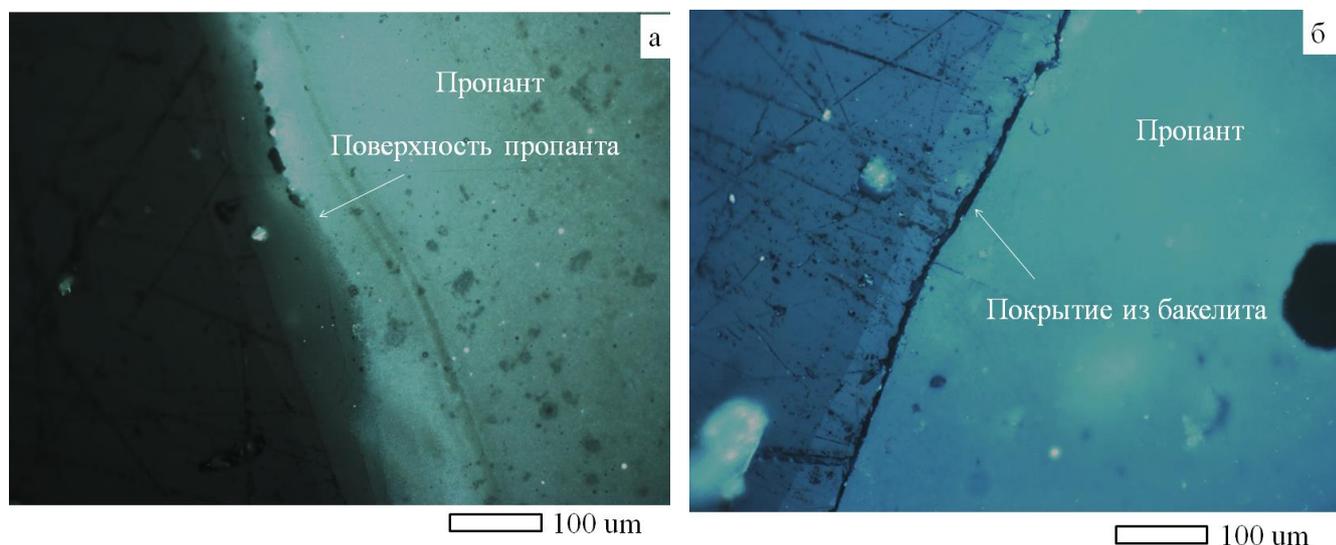


Рисунок 4.6 - Вид поверхности пропантов в разрезе без защитного покрытия (а) и с покрытием в три слоя (б).

По результатам проведенного исследования установлено, что наилучшие показатели наблюдаются в образцах № 3 и 4, неудовлетворительные показатели наблюдали в образце № 1. Показатели растворимости образцов № 2, 5 и 6 отличаются незначительно, так как при нанесении одного защитного слоя покрытия пропантов получаются не монолитными, а это обуславливает растворимость при наличии дефектов в покрытиях пропанта. Более высокие показатели устойчивости к растворению в кислотной среде показали образцы с двумя и тремя слоями покрытия.

Таблица 4.3 – Результаты испытания пропантов на кислотостойкость

№	Масса пропантов до нанесения покрытия, г	Количество добавленного бакелита, мл	Количество слоев защитного покрытия	Масса пропантов после нанесения покрытия, г	Растворимость, (% потери массы)
1	50	0	0	50	19
2	50	1	1	51	9
3	50	2	2	52	4
4	50	3	3	53	2
5	50	2	1	52	8
6	50	3	1	53	7

Результаты определения насыпной и абсолютной (истинной) плотности. Насыпную плотность определяли взвешиванием пропантов в калиброванном цилиндре после определения его вместимости с использованием специального устройства. Она составила $1,70 \text{ г/см}^3$, что соответствует требованиям ГОСТ Р. 54571-2011 «Пропанты магнезиально-кварцевые».

Абсолютную плотность определяли путем установления объема пробы пропантов с учетом имеющихся в них открытых и закрытых пор с помощью гелиевого пикнометра. Она составила $2,9 \text{ г/см}^3$, что соответствует требованиям ГОСТ Р. 54571-2011 «Пропанты магнезиально-кварцевые».

Результаты исследования сферичности и округленности пропантов. Одними из важных показателей пропантов согласно стандарту ГОСТ 54571 – 2011 «Пропанты магнезиально-кварцевые» являются сферичность и округлость. Сферичность и округлость гранул определяли визуальной оценкой пропантов в соответствии с диаграммой Крумбьена – Шлосса. В результате визуальной оценки пропантов сферичность и округленность оцениваются баллами 0,9 и 0,9, что является максимальным показателем для такой продукции (рисунок 4.7).

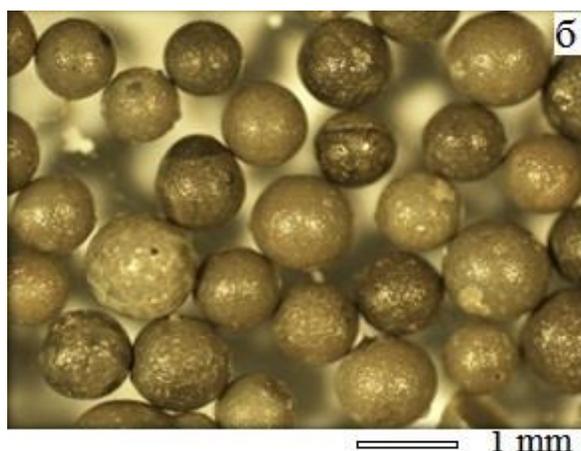
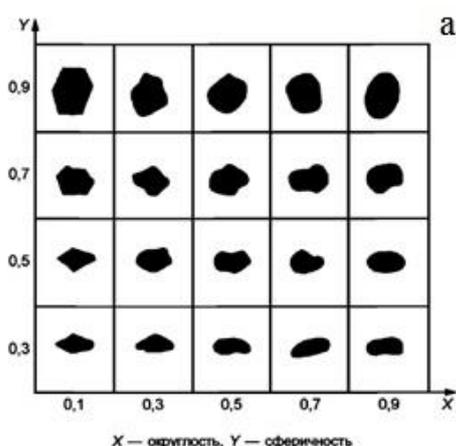


Рисунок 4.7 - Диаграмма Крумбьена – Шлосса (а) и вид полученных пропантов (б).

В результате испытания пропантов совместно с Российским государственным университетом нефти и газа имени И.М. Губкина по следующим параметрам: округленности и сферичности, плотности, сопротивлению раздавливанию, кислотостойкости в смеси соляной и фтористоводородной кислот получили следующие результаты (таблице 4.4).

Таблица 4.4 - Результаты испытания пропантов согласно ГОСТ Р 54571-2011
Пропанты магнизиально-кварцевые

Наименования показателя	Полученные результат
Массовая доля, %, MgO	11
SiO ₂	55
Массовая доля гранул основной фракции, %	100
Сферичность, условные единицы	0,9
Округлость, условные единицы,	0,9
Растворимость в смеси кислот, %	2
Растворимость в соляной кислоте, %	0
Насыпная плотность, г/см ³ ,	1,70
Кажущаяся плотность, г/см ³ ,	2,9

Продолжения таблицы 4.4

Абсолютная (истинная) плотность, г/см ³ ,	2,9	
Сопротивление раздавливанию, %, при давлении, МПа: 34,5 51,7 68,9	Фракции, мм	
	0,6...1,0	1,0...1,6
	3	4
	9	11
	10	19
Потеря массы при прокаливании, %,	0	

Выводы по главе 4

1. Показана возможность получения высококачественного востребованного продукта из вторично образующихся шлаков медеплавильного производства после пиromеталлургического извлечения железа.
2. Прочность пропантов, получаемых методом центробежного гранулирования в стекловидном состоянии, повышается в результате кристаллизации при термической обработке.
3. Увеличение в составе пропантов MgO с 5 до 16 масс. % повышает прочность пропантов. Количество разрушенных при давлении 34 МПа пропантов уменьшается с 10 % до 3 % .
4. Благодаря нанесению защитного бакелитового покрытия растворимость пропантов в смеси кислот снизилась с 19 до 2 %.

Глава 5. РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

5.1. Расчет экономического эффекта при использовании продукта металлизации в качестве сырья для производства мелющих тел и пропантов

Для расчета экономического эффекта рассчитаны тепловые балансы металлизации окатышей и разделительной плавки продуктов металлизации (таблицы 5.1 и 5.2). Для упрощения расчетов приняли, что из 100 кг медеплавильного шлака усредненного состава получается 60 кг шлаковой фазы и 40 кг металлического сплава. Для металлизации 1 т окатышей во вращающейся печи расходуется примерно 3766 МДж энергии. При этом тепло раходуется направлен на нагрев брикетов, затраты на восстановление, потери тепла корпусом печи и отходящими газами.

Таблица 5.1 -Тепловой баланс процесса металлизации 1 т окомкованного материала

Приход тепла			Расход тепла		
Статья прихода	МДж	%	Статья расхода	МДж	%
Энтальпия шихты	146	3,89	Нагрев брикетов	1134	30,14
Тепло от нагретого дутья и природного газа	1335	35,48	Затраты на восстановление	666	17,71
			Потери тепла корпусом печи	50	1,3
Тепло от неполного сжигания природного газа	2285	60,62	Потери тепла с отходящими газами	1961	52,7,14
Итого	3766	100	Итого	3766	100

Таблица 5.2 -Тепловой баланс процесса плавления на 1 т металлizedированного продукта

Приход тепла			Расход тепла		
Статья прихода	МДж	%	Статья расхода	МДж	%
Энтальпия шихты, нагретой до 900°C	1068	31,49	Физическое тепло шлака	1323	46,40
Электроэнергия	1781	62,50	Физическое тепло металла	1344	47,17
			Потери тепла с отходящими газами	183	6,42
Итого	2850	100	Итого	2850	100

Для расчета рентабельности переработки медеплавильных шлаков принято, что при ежедневной выплавке 100 т шлака будет производиться 40 т шаров, 2,5 т оксида цинка и 57,5 т пропантов. С учетом стоимости 1 т шаров 25 тыс. руб, 1 т оксид цинка 33 тыс. руб. и 1 т пропантов 24,5 тыс. руб. ежемесячная прибыль будет составлять 74 млн. руб., а расходы 44 млн. руб., основная доля которых будет расходоваться на электроэнергию (таблица 5.3).

Таблица 5.3 - Экономический баланс переработки медеплавильных шлаков

Затраты за 1 месяц			Прибыль за 1 месяц,		
Статьи расхода	руб.	%	Статьи прихода	руб.	%
Уголь	3 000 000	6,79	Шары	30000000	40,14
Электроды	3 862 500	8,74	Оксид цинка	2475000	3,31
Электроэнергия	31 035 000	70,22	Пропанты	42262500	56,54
Зарплата персонала	2 300 000	5,20			
Прочие расходы	4 000 000	9,05			
Всего	44 197 500	100		74737500	100
Чистая прибыль				30 540000	

5.2. Рекомендации по организации технологической схемы переработки медеплавильных шлаков

С учетом рассчитанного экономического эффекта предложена технологическая схема переработки медеплавильных шлаков путем извлечения железа с получением востребованных металлических изделий и попутным извлечением цинка, а также глубокой переработки шлаков с получением пропантов для нефтегазовой индустрии (рисунок 5.1).

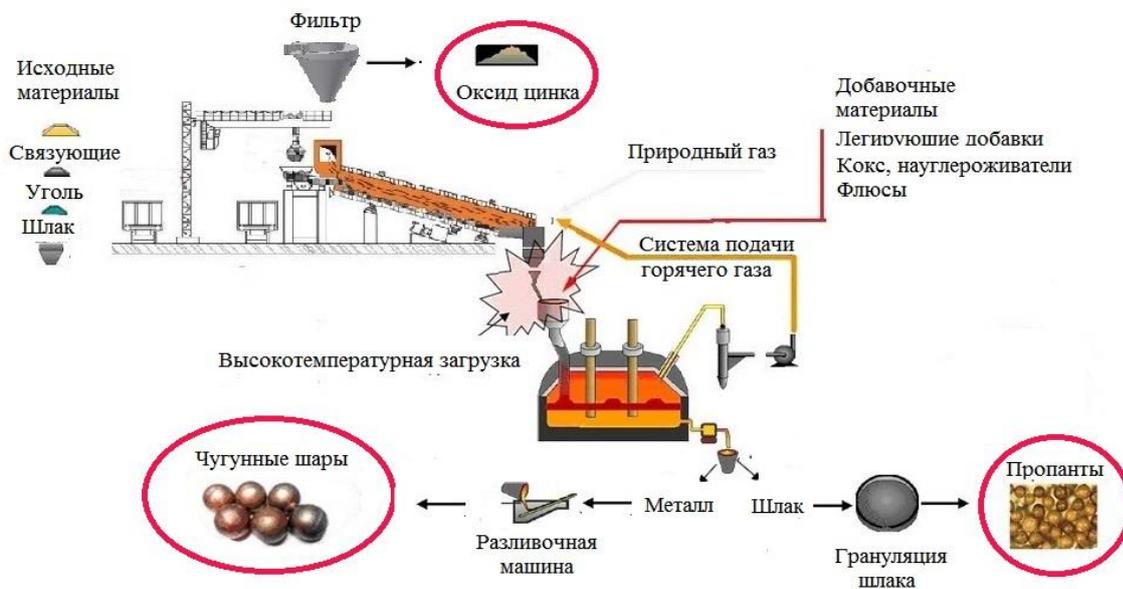


Рисунок 5.1 - Технологическая схема утилизации медеплавильного шлака.

Согласно схеме исходный шлак подвергается сушке и смешивается с предварительно измельченным восстановителем. Полученная смесь брикетируется. Брикетты высушиваются и подаются во вращающуюся трубчатую печь, где в восстановительной среде нагреваются при температурных режимах, обеспечивающих максимальное восстановление железа. Из отходящих из печи газов осаживается оксид цинка. Горячие продукты восстановления направляются в дуговую печь. В дуговой печи из продуктов восстановления производится чугун для отливки чугунных мелющих тел. Чугунный полупродукт после дуговой печи направляется в агрегат ковш-печь для внепечной обработки и доведения до требуемого химического состава. Далее металл поступает на разливочную машину для получения мелющих тел.

Расплавленный сталеплавильный шлак в дуговой печи корректируется по химическому составу и распыляется с получением гранул, предназначенных для использования в качестве пропантов. Охлаждённые пропанты, получаемые при распылении шлака в стекловидном состоянии, подвергаются термообработке по заранее определённым режимам, обеспечивающим полную кристаллизацию стеклообразного продукта. После этого остывшие пропанты покрываются фенолформальдегидной смолой.

Выводы по главе 5

1. На основе результатов исследования предложена схема безотходной переработки медеплавильных шлаков, включающая предварительное твердофазное восстановления железа с одновременной возгонкой цинка во вращающейся печи и пирометаллургического разделения продуктов восстановления в дуговой печи, что в результате приводит к получения трех востребованных продуктов: оксида цинка, мелющих тел, пропантов.

2. Рассчитана ежемесячная прибыль при переработки медеплавильных шлаков с получением оксида цинка, мелющих тел и пропантов для нефтедобывающей промышленности.

Основные выводы по диссертации

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения из медеплавильных шлаков оксида цинка, образовавшегося при окислении цинка в атмосфере воздуха, чугуна, стали или сплава железа с кремнием, а также шлака с низким содержанием железа.

2. Обосновано и подтверждено целесообразность получение из металлосодержащей части медеплавильных шлаков мелющих тел методом литья в кокиль без добавления легирующих элементов.

3. Показано, что твердость и прочность мелющих шаров зависят от содержания в металле углерода, кремния, меди и серы. Углерод является основным структурообразующим элементом, присутствие кремния повышает содержание феррита в перлите, сера увеличивает содержание ледебуритной эвтектики в сером чугуне, медь повышает содержание аустенита.

4. Показана возможность получения высококачественного продукта для нефтедобывающей промышленности из вторично образующихся шлаков медеплавильного производства.

5. Показано, что прочность стекловидных пропантов, полученных методом центробежного гранулирования, повышается при проведение высокотемпературного обжига. Также установлено, что повышение концентрации MgO от 5 масс.% до 16 масс.% повышает прочность пропантов с 10% разрушенных до 3% при давлении 34 МПа.

6. Установлено, что нанесение бакелитового защитного покрытия на поверхность пропантов повышает кислотостойкость, при этом растворимость пропантов в смеси кислот снижается с 19 до 2%.

7. На основе результатов исследования предложена схема безотходной переработки медеплавильных шлаков, включающая предварительное твердофазное восстановление железа с одновременной возгонкой цинка во вращающейся печи и пирометаллургическое разделение продуктов восстановления в дуговой печи, что позволяет получить три востребованных продукта: оксид цинка, мелющие тела и пропанты.

Библиографический список

1. Блоков И. П., Таргулян О. Ю., Усов Е. И. Накопленный вред окружающей среде: разрушение здоровья и бюджетов //Режим доступа: <https://clck.ru/PhLuw> (Дата обращения 05.12. 2021). – 2020.
2. Лыкасов, А.А. *Металлургия цветных металлов: учебное пособие* / А.А. Лыкасов, Г.М. Рысс. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2017. – 197 с.
3. Купряков, Ю.П. *Шлаки медеплавильного производства и их переработка: учебник* / Ю.Н. Купряков. – М.: Metallurgy, 1987. – 201 с
4. Guan, Y. Dynamic analysis of industrial solid waste metabolism at aggregated and disaggregated levels / Y. Guan, G. Huang, L. Liu, M. Zhai, B.Zheng, // *Clean. Prod.* – 2019, № 221, – P. 817–827. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.271>.
5. ICSG, 2015: *The World Copper Factbook 2015.* / International Copper Study Group, –Lisbon–Portugal, 2015. 64 pp.
6. *Sustainable Construction Materials: Copper Slag.* Official URL:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100986-4.00001-8>/Copyright© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved (дата обращения: 29.11.2020).
7. Дмитрак, Ю. В. Минеральная-сырьевая база цветной металлургии России/ Ю. В. Дмитрак,. Б. С. Цидаев, В. Х. Дзапаров, Г. З. Херебов // *Геология, поиски и разведка твердых ископаемых минерагения, Вектор ГеоНаук.* 2019. № 2. С. 9– 18
8. *Металлургический комплекс: официальный сайт* / [Электронный ресурс] URL: <http://www.grandars.ru/> (дата обращения: 28.11.2020).
9. Хакимов К.Ж, Хасанов А.С., Каюмов О.А, Шукуров А.Ю, Соатов Б.Ш // *Изучение химического вещественного состава шлаков медеплавильного производства, кеков, клинкеров и других отходов металлургических производств* // *UNIVERSUM: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ* - Москва, 2021. № 2(83) С. 73-81.

10. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Исмаилов Ж.Б. Изучение свойства шлаков медеплавильных заводов // Высокие технологии, наука и образование: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей II Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 28 – 30.
11. Хорошун, С.П. Рентгенорадиометрическая сортировка отвальных медных шлаков шахтной плавки / С.П. Хорошун, П.А. Черепанов, Е.А. Черепанов // материалы XXIV Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVII Уральской горнопромышленной декады. 2019 С. 410-415.
12. Соколовская, Л. В.. Влияние восстановителя на структуру и термические свойства шлаков автогенной плавки медных сульфидных концентратов / Л. В. Соколовская, С. А. Квятковский, С. М. Кожухметов, А. С. Семенова, Р. С. Сейсембаев // *Металлург*. 2021. № 5. С. 45-51. ISSN: 0026-0827
13. Каримова Т.П., Самадов А.У., Саидова М.С., Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т. Разработка эффективной технологии снижения потери меди со шлаками методом автоматизации процесса разлива конвертерных шлаков при сливе// *Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference “Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development”* (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). *Ajman*, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 40 – 43.
14. Сабанова, М.Н. Перспективы применения флотации для переработки экологически опасных лежалых шлаков медной плавки / М.Н. Сабанова, Н.Н. Орехова // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2017. № 2. С. 336–343.
15. Горлова О. Е., Синянская, О. М., Тусупбекова, Т. Ш., др. Интенсификация флотационного обогащения медеплавильных шлаков при ударном способе их дробления // *Цветные металлы*. – 2023. – №. 1. – С. 7-16.

16. Vipra, G. Characteristics and utilisation of copper slag: review. / G. Vipra, R.K. Jana, Premchand. // Resources, Conservation and Recycling – 2003. №39. – P. 299-313.
17. Котельникова А. Л. Экспериментальное изучение подвижности некоторых минералообразующих и примесных элементов при кислотном выщелачивании хвостов переработки медеплавильных шлаков // Инженерная экология. 2006. № 1. С. 54-62.
18. Кориневская Г.Г., Муфтахов В.А., Котельникова А.Л., Халезов Б.Д., Реутов Д.С. Медеплавильные шлаки и вопросы утилизации минеральных отходов//Минералогия техногенеза. 2014. №15. С. 244-250.
19. Котельникова А. Л., Рябинин В. Ф., Халезв Б. Д. О поведении цинка в техногенных системах // Ежегодник-2012. Труды ИГГ УрО РАН. 2013. Вып. 160. С. 104-106.
20. Котельникова А. Л. О подвижных формах тяжелых металлов медеплавильных шлаков // Ежегодник-2011. 2012. Вып. 159. 2012. С. 96-98.
21. Макаров А. Б., Талалай А. Г. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль // Литосфера. 2012. № 1. С. 172-176.
22. Гуман О. М., Долинина И. А., Макаров А. Б., Рудой А. Г. Использование отходов переработки отвальных шлаков для рекультивации нарушенных земель горнодобывающего комплекса //Известия вузов. Горный журнал. - 2010. - № 4. С.43-49.
23. Халезов Б. Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд. Екатеринбург, 2013. 320 с.
24. Ахметов Р. М. Проблемы утилизации техногенно-минеральных образований и их вторичного использования на Южном Урале // Гидрогеология, экология. № 5. С. 249-251. ([http://ig.ufaras.ru /File/conf2010/81_10.pdf](http://ig.ufaras.ru/File/conf2010/81_10.pdf)).
25. Котельникова А.Л., Рябинин И.Ф., Кориневская Г.Г., Халезов Б.Д., Реутов Д.С., Муфтахов В.А. К вопросу рационального использования отходов переработки медеплавильных шлаков//Недропользование XXI век. 2014. №6(50). С. 14-19.

26. Газалеева, Г.И. Методы повышения технологических показателей обогащения при переработке техногенных медных шлаков УГМК / Г.И. Газалеева, С.В. Мамонов, О.В. Киреева, М.М. Сладков, А.В. Кутепов. // Цветные металлы. – 2014. – № 10 (862). – С. 26–29.
27. Санакулов, К.С. Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства: учебное пособие / К.С. Санакулов, А.С. Хасанов – Ташкент: Фан, 2007. – 238 с.
28. Дресвянкина, Т.П. Исследование извлечения меди из шлаков медеплавильных производств с использованием сверхтонкого измельчения. / Т.П. Дресвянкина, З.Х. Щербакова, О.В. Киреева, С.Л. Орлов // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов: тр. межд. конгр. – Екатеринбург: 2012. – С. 298–301.
29. Roy, S. Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures / S. Roy, A. Datta, S. Rehani // Min. Proc. – 2015, – № 143, – P. 43–49.
30. Сабанова, М.Н. Влияния способа кондиционирования вод на флотацию пиритсодержащих шлаков медной плавки/ М.Н. Сабанова, И.В. Шадрунова, Н.Н. Орехова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015, – № 5 (специальный выпуск 19), – С. 55–57.
31. Antonijevic, M.M. Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching / M.M. Antonijevic, M.D. Dimitrijevic, Z.O. Stevanovic, S.M. Serbula, G.D. Bogdanovic // Journal of Hazardous Materials – 2008, – № 158, – P. 23–34.
32. Dimitrijević, M. Copper extraction from copper smelter slag with pyrite or flotation tailings followed by water leaching/ M.Dimitrijević, D.. Urošević, S. Milić, T. Urošević // Min. Met. Eng. Bor – 2014, – № 4, – P. 157–72.
33. Kaksonen, A. H. Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry / A. H. Kaksonen, L. Lavonen, M. Kuusenaho, A. Kolli, H. Närhi, E.Vestola, J. A. Puhakka, O. H. Tuovinen // Minerals Engineering – 2011, – № 24, – P. 1113–1121.

34. Gargul, K. Ammonia leaching of slag from direct-to-blister copper smelting technology // *AIMS Materials Science* – 2020, – № 7 (5), – P. 565–580.
35. Фомченко, Н.В. Выщелачивание цветных металлов из металлургическим шлаком серноокислыми растворами трехвалентного железа полученные путем биоокисления / Н.В. Фомченко, А.А. Кайнова, М.И. Муравьев // *Изв.МГТУ «МАМИ»*, – 2013, – № 1 (15),– С. 119–123.
36. Лыкасов, А.А. Извлечение железа из отвального шлака медеплавильного производства / А.А. Лыкасов, Г.М. Рысс, Д.Г. Шарафутдинов, А.Ю. Погодин // *Изв. выс. уч. зав. Чер. Мет.* – 2016, – Т. 59, – № 9,– С. 597–602
37. Zander, M. Improving copper recovery from production slags by advanced stirring methods / M. Zander, B. Friedrich R. Degel, G. Kleinschmidt, M. Hoppe, J. Schmidl // *Proceedings of EMC* – 2011,– P. 1–17.
38. Рябинин, В. А. Извлечение меди из шлаков медеплавильного производства при использовании процессов ДШП и ЭШП / В. А. Рябинин, Ю. С. Гришко, В. Я. Саенко, В. А. Зайцев, В. М. Журавель, В. М. Ярош // *Современная электрометаллургия*. – 2009. №2. – С. 9–12.
39. Zuo, Z.L. Direct reduction of copper slag-carbon composite pellets by coal and biochar. / Z.L. Zuo, Q.B. Yu, H.Q. Xie, F.Yang, Z.C. Han, Q. Qin. // *Environ. Technol.* – 2020 – № 41 (17), – P. 2240–2252.
40. 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
41. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Ходосов И.Е. Прямое получение железа: состояние вопроса, тенденции // *Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XX Междунар. научно-практич. конф. (г. Новокузнецк, 2017 г.)*. —Новокузнецк, 2017 Ч. 1 С. 130–134.
42. Роцин В.Е., Роцин А.В., Роцин Е.В. Способ селективного извлечения металлов из комплексных руд. Патент РФ № 2460813

43. Переработка пылей электросталеплавильного производства с целью извлечения цинка и железа / Н. В. Немчинова [и др.] // Сталь. – 2016 – № 5 – С.68–72.
44. Журавлев, В. В. Анализ существующих технологий переработки сталеплавильной цинксодержащей пыли и направления дальнейших исследований / В. В. Журавлев, В. А. Кобелев // Черная металлургия. – 2012 – № 10 – С.80–83.
45. Боброва З. М., Ильина О. Ю., Хохряков А. В., Цейтлин Е. М. Применение отходов горнометаллургических и металлургических производств в целях рационального природопользования / З. М. Боброва, О. Ю. Ильина, А. В. Хохряков, Е. М. Цейтлин. // Известия Уральского государственного горного университета. – 2015. – № 4(40). – С. 16-26
46. Zhou, W. Extraction and separation of copper and iron from copper smelting slag: A review /W. Zhou, X. Liu, X.Lyu, W. Gao, H.Su, Ch. Li // Journal of Cleaner Production – 2020, – № 368, – P. 1–16.
47. Шешуков, О. Ю. Технологические особенности комплексной переработки шлаков сталеплавильной отрасли в товарные продукты / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, Д.К. Егиазарьян, Д.А. Лобанов, Л.А. Овчинникова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2017. – Т. 1. – С. 87-90.
48. Шешуков, О. Ю. Совместная переработка ковшевого и электропечного шлака: основы безотходной технологии / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, Д.К. Егиазарьян, Д.А. Лобанов // Сборник статей VII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации», 18-22 мая, 2020. – Екатеринбург, 2020. – С. 173-184.
49. Gökalp, İ. Technical and environmental evaluation of metallurgical slags as aggregate for sustainable pavement layer applications./ İ. Gökalp, V. E. Uz, M. Saltan, E. Tutumluer. // Transportation Geotechnics, – 2018, – V. 14, – P. 61-69.
50. Zuo, Z.L. Mechanical and reduction characteristics of cold-pressed copper slag pellets composited within biomass and lignite. / Z.L. Zuo, Q.B. Yu, H.Q. Xie, K.

- Wang, S.H. Liu, F. Yang, Q. Qin. // *Renew. Energy* – 2018, – V. 125, – P. 206–224.
51. Brito, J. The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials / J.Brito, R.Kurda // *Journal of Cleaner Production*, – 2021, – V. 281, – P. 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123558>
52. Гончарова М.А. Использование конвертерных шлаков в производстве материалов для дорожного строительства // *Строит. материалы*. 2009. № 7. С. 26-28. EDN: KUUCIJ
53. Chandru, P. Performance evaluation between ternary blended SCC mixes containing induction furnace slag and crushed stone as coarse aggregate / P. Chandru, J. Karthikeyan, Amit Kumar Sahu, Ketan Sharma, C. Natarajan // *Construction and Building Materials* – 2021, №267. – P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120953>
54. Захарченко А. Н. Совершенствование технологии производства минераловатных изделий из шлаков переработки сульфидных медно-никелевых руд вв.: дис.... канд. ист. наук / А. Н. Захарченко. – М.: 2004. – 24 с.
55. Murari, K., Siddique, R. Jain, K.K. Use of waste copper slag, a sustainable material. / K. Murari, R. Siddique, K.K.Jain, // *J Mater Cycles Waste Manag* –2015, – V 17, – P. 13–26. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0254-x>
56. Patnaik, P.K., Swain, P.T.R. and Biswas, S. (2019), Investigation of mechanical and abrasive wear behavior of blast furnace slag-filled needle-punched nonwoven viscose fabric epoxy hybrid composites. *Polym. Compos.*, 40: 2335-2345. <https://doi.org/10.1002/pc.25090>
57. Барсуков, Г.В. Разработка технологии модификации вторичных техногенных абразивных материалов для гидроабразивного резания / Г.В. Барсуков, А.А. Александров, К.Ю. Фроленков // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. - № 3-2. - 2013. - С. 82 - 90.
58. Кожус, О. Г. Исследование режущей способности наномодифицированного абразива из отходов цветного производства для гидроабразивного резания

- материалов / О.Г. Кожус, Г.В. Барсуков // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии.* – 2016. – Т. 1. – №. 2. – С. 48-54.
59. Маткаримов, З. Т. Получение качественных керамических изделий из шлака металлургического комбината / З. Т. Маткаримов // *Химическая технология и техника : материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием), Минск, 03-14 февраля 2020 г. - Минск : БГТУ, 2020.* – С. 112-113
60. Довженко И.Г. Исследование свойств керамического кирпича с применением основных сталеплавильных шлаков / Г.И. Довженко, А.П. Зубехин // *Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: Междунар. конф.: сборник докл. – Белгород, 2010.* – С. 73–75
61. Анашкин Н.С. Переработка и использование мартеновских шлаков в металлургии и других отраслях / Н.С. Анашкин, М.А. Усов, С.И. Павленко // *Сотрудничество для решения проблемы отходов: V Междунар. конф., 2–3 апреля 2008 г.: материалы конф. – Х., 2008.* – С. 85–86
62. Порошина. Ю.С. Получение цветного стекла с использованием мелкодисперсной пыли металлургических производств / Порошина Ю.С., Шулакова Е.С., Земцова Е.А // *Химия экология. урбанистика, 2021* – С. 197-201
63. Сычева Г.А., Полякова И.Г. Поверхностная кристаллизация стекол на основе доменных шлаков // *Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 4. С. 512-520.*
64. Kosdauletov N., Roshchin V. E. Determining the Conditions for Selective Iron Recovery by Iron-Manganese Ore Reduction // *Steel in Translation.* – 2020. – Т. 50. – №. 12. – С. 870-876.
65. Тюшняков С. Н., Селиванов Е. Н. Термодинамическое моделирование восстановления цинка из медеплавильного шлака // *Бутлеровские сообщения.* – 2015. – Т. 43. – №. 9. – С. 108-115.
66. Hucn Sr. C. O'Nnrr.r. Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite and magnetite // *Ameican Mineralogist, Volume 72, pages 67-75, 1987*

67. Роцин, В.Е. Физика пирометаллургических процессов: учебник / В.Е. Роцин, А. В. Роцин. – Москва; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 304 с. : ил., табл ISBN 978-5-9729-0701-4
68. Роцин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2013, – № 2. – С. 12–20.
69. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2015, – № 3. – С. 19–25.
70. Роцин, В.Е. Физическая интерпретация теории восстановления окисления металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 29–39.
71. Роцин, В.Е. Общая электронная теория восстановления и окисления металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин; под ред. В.Е. Роцина // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVII Международной конференции: в 2 ч. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – Ч. 1. – С. 13–24.
72. Роцин В.Е. Электрометаллургия и металлургия стали: учебник для ВУЗов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2013. –572 с.
73. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2015. – № 3. – С. 19–25. 47.
74. Роцин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 2013. – № 5. – С. 44– 54.
75. Роцин В.Е., Гамов П.А., Роцин А.В., Салихов С.П. Перспективы освоения водородных технологий в отечественной металлургии. черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2023;79(2):144-153. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2023-2-144-153>
76. Электронная теория восстановления: следствия для теории и практики извлечения металлов из руд / В.Е. Роцин, П.А. Гамов, А.В. Роцин, С.П. Сали-

- хов // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 2019. – Т. 62, № 5 – С. 407–417.
77. Чиж Е.В., Абенова М.Б. Выбор и анализ технологии изготовления мелющих тел // Теория и технология металлургического производства. 2016. № 2 С. 26-33. EDN: YGWXEZ
78. Шведов К.Н., Галимьянов И.К., Казаковцев М.А. Получение мелющих шаров с высокой поверхностной и нормированной объемной твердостью // Металлург. 2020 № 6 С. 16-22.
79. Несвижский О.А. Производство мелющих тел для шаровых мельниц. М.: Машгиз, 1961. 151 с.
80. Выбор базового состава чугуна для изготовления литых мелющих тел / К.Н. Вдовин, Е. В. Сеницкий, С. Ю. Волков. И др. // Теория и технология металлургического производства. 2013. № 1 С.42-45.
81. Садоха М.А. Об особенностях технологии литья в кокиль// Литейное производство. 2019. №12. С.21-25
82. Экономические предпосылки использования мелющих тел повышенного качества и технологические аспекты их производства / В. Г. Ефременко, Ф. К. Ткаченко, А. В. Вознюк, Е. С. Танчак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2007. № 1/1 (25). С. 22–26.
83. Нетребко В. В. Особенности легирования белых износостойких чугунов // Литье и металлургия. 2014. № 2 (75). С. 37-41
84. А. Б. Стеблов, Литые чугунные шары для помола материалов / А. Б. Стеблов, С. Н. Березов, А. А. Козлов. // ООО «Литон технология», ECF Consalting MBH УДК 669
85. ГОСТ 7524-89. Шары стальные мелющие для шаровых мельниц. Межгосударственный стандарт. – М.: Изд-во стандартов, 2009. – 6 с.
86. Harast, A. I. The Casting Technologies Focused on the Use of Industrial Waste and Semiprocessed Products Related to Engineering Industries/A. I.Harast // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST), ISSN: 3159-0040. –2015. –Vol. 2, issue 5.– P. 914–918.

87. Технология литейного производства [Электронный ресурс]: учебник / Ю. И. Категоренко [и др.]; под ред. Ю. И. Категоренко, В. М. Миляева. 2-е изд., перераб. и доп. Екатеринбург: Изд-во Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2018 684 с. Режим доступа: <http://elar.rsvpu.ru/handle/978-5-8050-0641-9>. ISBN 978-5-8050-0641-9
88. Карева, Н.Т. Чугуны и их термическая обработка : учебное пособие / Н.Т. Карева; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. агентство по образованию, Юж.-Урал. гос. ун-т, Каф. физ. металловедения и физики твердого тела. - Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. - 45, [1] с. : ил.; 20.; ISBN 5-696-03240-0 : 100
89. Гарбер М. Е. Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация. - М.: Машиностроение, 2010. - 280 с.
90. Nofal Cmrđi Adel. Металлургические аспекты белых чугунов с высоким содержанием хрома // Литейщик России. 2017. № 11. С. 26-32
91. Yoganandh J., Natarjan S., Kumaresh Babu S. P. Erosive Wear Behavior of Nickel-Based High Alloy White Cast Iron Under Mining Conditions Using Orthogonal Array // Journal of Materials Engineering and Performance. 2013. Vol. 22, Iss. 9. P. 2534-2540.
92. Stepanova N.V., Razumakov A.A. The effect of doping with copper and aluminium on structure, mechanical and friction properties of steel // Proceedings of the 8th International Forum on Strategic Technology (IFOST–2013), 28 June–1 July, Mongolian University of Science and Technology. – Ulaanbaator, Mongolia: IEEE organized, 2013. – Vol. 2. – P. 240–242.
93. Тихомиров В. П. Трение при граничной смазке [Текст] / В. П. Тихомиров, Л. А. Шахнюк, П. В. Тихомиров // 5-я Международная научно–техническая конференция «Новые материалы и технологии в машиностроении». – 2006. С. 163 – 169.
94. San X.Y., Zhang B., Wu B. et al. Investigating the effect of Cu-rich phase on the corrosion behavior of Super 304H austenitic stainless steel by TEM. Corros. Sci.,

- 2018, vol. 130, no. 1, pp. 143–152, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.001>.
95. Shubhank K., Kang Y. Critical evaluation and the thermodynamic optimization of Fe–Cu, Cu–C, Fe–C binary systems and Fe–Cu–C ternary system // *Calphad*. – 2014. – Vol. 45. – P. 127–137. – doi: 10.1016/j.calphad.2013.12.002
96. Филиппов А.В., Шамарин Н.Н., Тарасов С.Ю., Фортуна С.В., Утяганова В.Р. Шероховатость поверхности после точения аустенитной стали 08X18H10, легированной медью и марганцем, в зависимости от структуры и свойств, сформированных интенсивной пластической деформацией. Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2023, № 4, с. 10–20, doi: 10.18698/0536-1044-2023-4-10-20
97. Cao L., Wu S., Liu B. On the Cu precipitation behavior in thermo-mechanically embrittlement processed low copper reactor pressure vessel model steel // *Materials & Design*. – 2013. – Vol. 47. – P. 551–556. – doi: 10.1016/j.matdes.2012.12.055
98. Влияние меди на антифрикционные свойства серых чугунов / Е.Д. Головин, В.А. Кузнецов, В. Кумар, П.А. Попелюх, Н.В. Степанова // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2012. – № 1 (54). – С. 81–84
99. Гарост, А. И. Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства / А. И. Гарост. - Минск: Беларус. навука, 2010. - 252 с.
100. Худоков, Д. Н. Ещё раз о модифицирующем действии кремния на чугун / Д. Н. Худоков, Д. А. Худоков // *Литье и металлургия*. -2007. -№ 1. -с. 104-05.
101. Тэн Э. Б., Коль О. А. Зависимость отбела чугуна от его углеродного эквивалента // *Изв. высш. учеб. завед.* 2020. Т. 63. № 1. С. 57–62.
102. Давыдов С.В. Диаграмма состояния сплавов системы "железо-карбид -Fe₂C" - Москва-Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. - 280 с

103. Потапова, А.П. Алюмосиликатные керамические пропанты на основе огнеупорного глиносодержащего сырья: дипломный проект / А. П. Потапова. – Томск, 2016. – 77 с
104. Информайн обзор рынка пропантов: неофициальный сайт // URL: <http://www.infomine.ru/research/28/277> (дата обращения: 20.02.2020).
105. Студенческая библиотека онлайн: неофициальный сайт // URL: https://studbooks.net/805124/geografiya/rasklinivayuschiy_agent_naznachenie_poranta (дата обращения: 20.02.2020).
106. ГОСТ Р 54571-2011. Пропанты магнизиально-кварцевые. Технические условия. – М: Стандартинформ, 2013. – 46 с.
107. ГОСТ Р 51761–2005. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. – М: Стандартинформ, 2006. – 31 с.
108. Изучение процесса кристаллизации стекол и свойства ситаллов на основе цинкалюмооборотных фторсодержащих систем Г. Г. Манукян, Е. В. Кумкумаджян, Л. А. Гаспарян, А. Б. Матевосян, Н. Б. Князян
109. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и фазообразование при получении стронций-анортитовых и цельзиановых ситаллов / П. Д. Саркисов и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2011. С. 13–17.
110. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе / В. Н. Пак, Ю. Ю. Гавронская, Т. М. Буркат. Санкт-Петербург, 2013, 129