

Н.Ф. Якушевич, М.В. Темлянцев, В.В. Павлов, А.А. Абина, О.В. Кузнецова

Сибирский государственный индустриальный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БАРИЙ-СТРОНЦИЕВЫХ КАРБОНАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ЦЕЛЬЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР-МОДИФИКАТОРОВ

В настоящее время для улучшения эксплуатационных характеристик стали и чугуна достаточно широко применяются кремнистые сплавы – лигатуры, содержащие в качестве элементов-модификаторов барий и стронций, которые вводятся в шихтовые смеси в виде баритовых концентратов или руд (80 – 95 % BaSO_4) и целестиновых концентратов (более 85 % SrSO_4) [1].

Использование сульфатных руд и концентратов для получения лигатур связано с повышением содержания серы в лигатуре (до 0,16 – 0,39 %), в шлаках (до 5 %) и в газовой фазе. При выплавке силикобария (содержание примерно 30 % Ba) количество валовых выбросов составляет 682 кг/т сплава. В конденсатах содержится: 61,7 % SiO_2 ; 12,6 % BaO; 4,3 % CaO; 9,5 % MgO; 2,8 % S; 5,8 % C (по массе). При обработке конденсата водой выделяется сероводород (H_2S), следовательно, сера в конденсате присутствует в основном в виде сульфидов (CaS , BaS). В восстановительной атмосфере в присутствии твердого углерода сульфаты бария и стронция разлагаются с выделением в газовую фазу SO_3 и SO_2 , которые при взаимодействии с влагой образуют кислоты. Это значительно сокращает сроки безаварийной работы оборудования, особенно щек и контактных узлов короткой сети. При повышенной концентрации соединений серы в газовой фазе осложняется экологическая обстановка на рабочих площадках, затрудняется работа газоочистных сооружений. Для предотвращения таких отрицательных последствий необходимо использовать сложные многоступенчатые газоочистные сооружения с очисткой газа от конденсата (сухая очистка), от серы (мокрая очистка щелочными растворами) и от выделяющегося

при этом сероводорода, а также предусматривать переработку конденсата (~ 70 % SiO_2) с очисткой от ядовитых примесей (BaO, BaS).

Перспективным источником сырья для получения лигатур, содержащих барий и стронций, являются барий-стронциевые карбонатные руды уникального месторождения, расположенного на северо-востоке Иркутской области. Предприятие поставляет барий-стронциевые концентраты (БСК), содержащие в соответствии с ТУ 1717-001-75073896 – 2005: 13,0 – 18,0 % BaO; 3,5 – 7,5 % SrO; 17,5 – 25,5 % CaO; 19,8 – 29,8 % SiO_2 ; 0,7 – 1,1 % MgO; 2,5 – 3,5 % K_2O ; 1,0 – 2,0 % Na_2O ; 2,4 – 9,3 % Fe_2O_3 ; 0 – 0,4 % MnO; 1,9 – 3,9 % Al_2O_3 ; 0,7 – 1,1 % TiO_2 ; 16,0 – 20,0 % CO_2 ; 0,15, 0,25, 0,5 % P_2O_5 (по группам); 0,1, 0,15, 0,20 % S (по группам).

Концентрат представляет собой плотный кусковой материал типа известняка фракций 60 – 40, 40 – 20 и 20 – 10 мм. Истинная плотность БСК 3,7 г/см³. Визуально кусковой материал – смесь двух, вкрапленных друг в друга, материалов: светлый – карбонаты кальция, бария, стронция; темный – смесь сложных оксидов с меньшим количеством карбонатов (рис. 1). При измельчении кускового концентрата до фракции 3,0 мм светлые и темные материалы (фракции) легко разделяются магнитной сепарацией: светлая, практически немагнитная фракция, обогащенная барием и стронцием; темная, магнитная, в которой, как показал рентгенофазовый анализ, в большом количестве присутствуют минералы авгит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и акмит ($\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), плавящиеся при низких (1150 – 1200 °C) температурах [5].

Исследованы две партии БСК следующего состава:

Партия	Содержание элемента, % (по массе)										
	SiO ₂	BaO	SrO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂
1	17,24	15,26	5,97	0,77	2,25	0,03	0,52	0,07	2,94	6,16	26,50
2	37,5	7,45	1,88	4,6	1,33	0,74	2,52	0,26	2,31	18,42	7,93



Рис. 1. Образцы барий-стронциевого концентрата

Пробы кусковых концентратов фракций 50 – 100 мм измельчали до фракций 40 – 50, 1 – 3, 1 – 0 и 0,2 – 0 мм, отмагничивали на магнитном сепараторе, далее подвергали химическому рентгенофазовому и термогравиметрическому анализам.

Результаты фракционного и химического анализа измельченных и отмагниченных проб представлены в таблице 1.

По результатам химического анализа видно, что в процессе магнитной сепарации исходные

Т а б л и ц а 1

Фракционный и химический анализ барий-стронциевых концентратов

	Проба, фракция, мм	Выход фракций, %	Содержание, % (по массе)													
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SrO	BaO	CO ₂
Исходный кон- центрат 40 – 50		100	26,36	7,39	11,56	3,09	0,77	0,25	0,22	0,13	2,25	1,81	4,0	5,97	13,98	22,00
Немагнитные	БСК–1–Н 0,2 – 0	6,50	17,30	3,41	16,79	3,66	0,31	1,51	0,37	0,09	2,62	0,81	0,73	8,29	18,84	20,00
	БСК–2–Н 1 – 0	46,40	17,73	2,99	17,04	3,96	0,20	1,03	0,34	0,07	2,63	0,78	0,29	8,48	19,58	23,23
	БСК–3–Н* 3 – 1	47,10	18,27	4,72	16,46	3,88	0,25	0,82	0,29	0,10	2,88	0,80	0,31	8,84	18,01	15,12
Магнитные	БСК–4–М 0,2 – 0	4,76	30,33	13,64	13,77	3,29	1,87	1,10	0,32	0,29	2,06	3,25	0,35	4,14	10,75	13,80
	БСК–5–М 3 – 1	18,37	35,94	23,11	11,24	2,04	3,38	0,53	0,24	0,44	1,22	5,40	0,74	1,11	3,67	13,45
	БСК–6–М* 1 – 0	28,57	32,42	21,14	13,33	2,35	2,73	0,78	0,29	0,41	1,46	4,51	0,60	2,41	6,30	7,66
	БСК–7–М 1 – 0	48,30	27,48	16,08	14,01	2,93	1,60	0,94	0,33	0,30	2,1	2,93	0,43	4,20	10,66	19,91

П р и м е ч а н и е: * – фракции после магнитной сепарации дополнительно отмагничены вручную.

Т а б л и ц а 2

Результаты термогравиметрического анализа немагнитной (НМ) и магнитной (М) фракций барий-стронциевого карбонатного концентрата

Процесс	Превращение	Температура процесса, °С			Тепловой эффект (+) экзотермический и (-) эндотермический	Изменение массы, %
		$t_{\text{нач}}$	t_{max}	$t_{\text{кон}}$		
1 НМ	Дегидратация	20	110	150	–	0,1
1 М		20	100	140	–	0,1
2 НМ	Образование силикатов	130	700	800	+	0
2 М		140	700	800	+	0
3 НМ	Диссоциация карбонатов (MgCO_3)	700	800	900	–	–8,0
3 М		650	750	900	–	–1,1
4 НМ	Диссоциация карбонатов (CaCO_3)	800	990	1060	–	–4,0
4 М		700	770	960	–	–4,0
5 НМ	Образование силикатов	800	990	1060	+	0
5 М		800	1070	1140	+	0
6 НМ	Плавнение эвтектик	1300		1400	–	0
6 М		950		1150	–	0
7 НМ	Диссоциация карбонатов (BaCO_3 , SrCO_3)	1000	1150	1200	–	–8,8
7 М		1100	1200	1300	–	–8,5
НМ	Всего	20		1400		20,8
М		20		1400		13,6

концентраты магнитной и немагнитной фракций разделяются примерно в равных массовых соотношениях, при этом в немагнитных фракциях по сравнению с магнитными содержание оксидов BaO и SrO, а также K_2O и CO_2 увеличивается примерно в 1,5 – 2,0 раза (оксида BaO – с 5 – 10 до 18,0 – 19,5 %; оксида SrO ~ с 1 – 4 до 6 – 9 %; K_2O ~ с 1,2 – 2,1 до 2,6 – 2,9 %; CO_2 с 15 до 23 %), а содержания SiO_2 и Fe_2O_3 уменьшаются (примерно с 27,5 – 36 до 17,3 – 18,3 % и с 16 – 23 до 3 – 7 % соответственно).

Таким образом, методом магнитной сепарации исходные концентраты БСК, содержащие в соответствии с ТУ 13 – 18 % BaO и 3,5 – 7,5 % SrO, могут быть обогащены с получением товарного продукта (с содержанием 28 % BaO, 8 – 10 % SrO, 2,7 % K_2O , 22 % CO_2) и попутного продукта с пониженным содержанием BaO и SrO (4 – 10 и 1 – 4 % и повышенным содержанием SiO_2 и Fe_2O_3 до 36 и 23 % соответственно).

Содержание полезных оксидов (BaO, SrO и др.) может быть дополнительно повышено при обжиге концентратов за счет разложения карбонатов (CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3).

Результаты термогравиметрического анализа немагнитной и магнитной фракций барий-стронциевого карбонатного концентрата представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Явно выраженные эндотермические эффекты диссоциации карбонатов (3, 4, 7) поглощаются экзотермическими эффектами образования силикатов (2), в основном из образовавшихся в процессе разложения карбонатов основных оксидов (CaO , Na_2O , SrO) и SiO_2 , в результате

суммарные дериватограммы имеют сложный вид (кривые НМ и М).

Термогравиметрический анализ показал, что при нагревании до 1000 и 1500 °С в окислительной атмосфере (воздух) измельченного немагнитного образца (НМ) (< 100 мкм) со скоростью 10 %/мин потери массы образца составляют 5,3 и 20 %, что соответствует 100 % улета CO_2 ; при нагревании магнитного (М) образца потери массы составляют 9 и 13,5 % соответственно. При температурах выше 1000 °С наблюдается плавление легкоплавких эвтектик с образованием авгита и акмита, что сопровождается «кипением» с выделением пузырьков CO_2 (рис. 2, табл. 2).

Магнитные фракции, содержащие достаточно большое количество оксидов BaO, SrO, Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , можно использовать при изготовлении стекол, керамики, утяжелителей растворов в нефтеперерабатывающей промышленности, добавок в сварочные флюсы или покрытия электродов и др.

Выводы. Показана возможность и целесообразность использования барий-стронциевых концентратов для получения лигатур на основе кремнистых сплавов, используемых для модифицирования стали и чугуна. Изучена возможность обогащения барий-стронциевых концентратов методом магнитной сепарации с получением немагнитных товарных фракций, содержащих до 28 % BaO и до 10 % SrO, обедненных оксидами железа и кремния (уменьшение концентраций Fe_2O_3 с 16 – 23 до 3 – 7 %, SiO_2 с 27 – 36 до 17 – 18 % (по массе)), и магнитных фракций, обедненных оксидами бария и стронция (примерно 4 – 10 % BaO, 1 – 4 % SrO), обога-

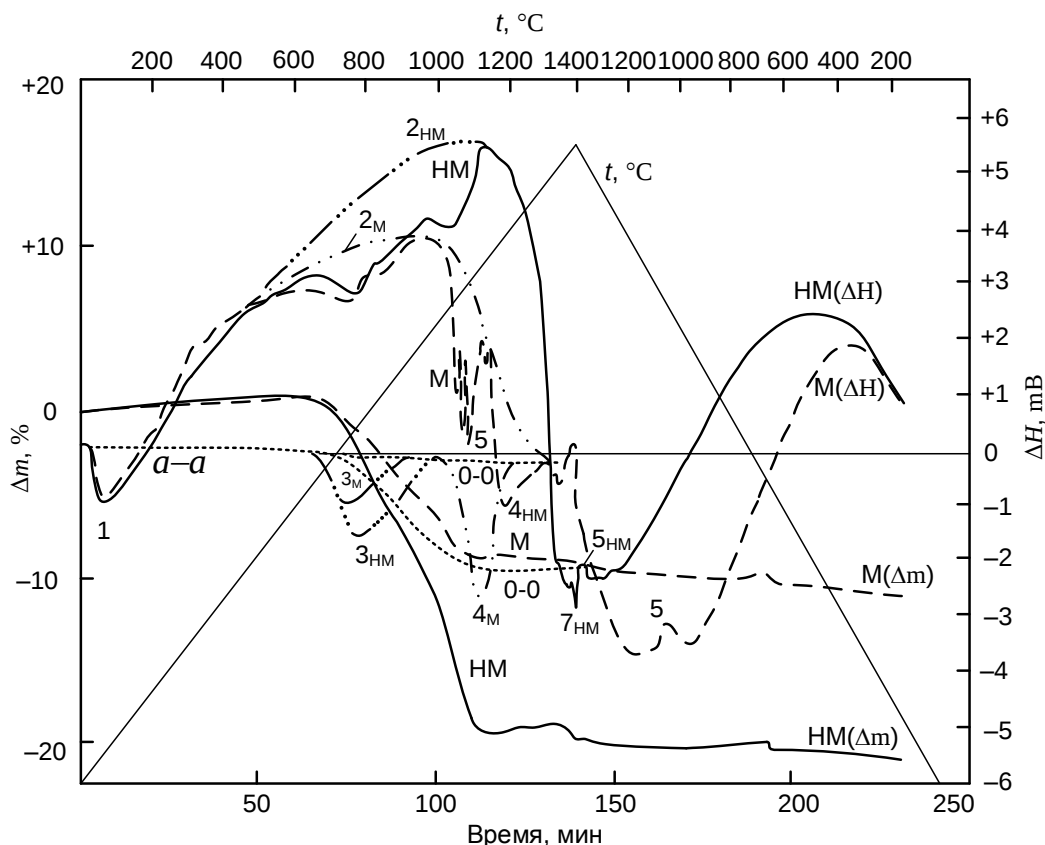


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа магнитной (---) и немагнитной (—) фракций барий-стронциевого концентрата

щенных оксидами железа (до 23 % Fe_2O_3) и кремния (до 36 % SiO_2). Методом термогравиметрического анализа изучено поведение немагнитных и магнитных фракций БСК. Показано, что диссоциация карбонатов бария протекает в интервале температур 1000 – 1200 °С, диссоциация карбоната стронция – при температурах 1200 – 1400 °С. В интервале температур 1100 – 1200 °С образуются легкоплавкие авгито-акмитовые эвтектики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кожевников Г.Н., Зайко В.П., Рысс М.А. Электротермия лигатур щелочно-земельных металлов с кремнием. – М.: Наука, 1978. – 224 с.
2. Рябчиков И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. – М.: Экомет, 2008. – 400 с.
3. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. – Челябинск: Изд-во Челябинского государственного университета, 2015. – 295 с.
4. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 2. Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования. – М.: Наука, 1974. – 490 с.
5. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Ленинград: Недра, Ленингр. отд-ние, 1974. – 399 с.

© 2019 г. Н.Ф. Якушевич, М.В. Темлянец,
В.В. Павлов, А.А. Абина, О.В. Кузнецова
Поступила 18 мая 2019 г.