

процестерінсіз алтынды толық пирометаллургиялық өңдеу арқылы алтынды және күмісті 95 % жоғары молайту жолымен сульфидті штейн алуға мүмкіндік береді. Негізгі керекті заттармен қамтамасыз ету барысында тауар өнімдері мен балқытуды азайту үшін техника-экономикалық параметрлері қымбат металдар қажеттілігін қалпына келтіру жағдайында коллекторлы алтын құрамды металдық балқымаларын конвертерлеу мен мыс балқыту зауытының мыс штейндерінен құрамында алтыны бар металл қорытпаларын өндіріп беруге болатыны көрсетілді.

Түйін сөздер: алтын құрамдас кендер, балқыту, күйдіру, кокс, штейн, күйінді, қож, металданған құрылым, алтын, күміс.

ABSTRACT

The results of researches on the direct restoring of refractory ores of gold and pyrometallurgy enrichment of the collector mattes of gold have been introduced in the article. The tests for gold containing calcine restoring at the temperature range of 1350-1450 ° C were performed in the laboratory. At the results of testing of temperature effect on the degree of gold containing calcine restoring it became known the process of restoring is much overall at the temperatures of 1400-1450 ° C. At this, the yield of a metalized phase is at 13-15 % range, and iron content is 71 % on the average. The effect of coke consumption on the rate of calcine restoring under the effective temperature of 1400 ° C has been studied. The coke consumption on the calcine restoring rate made by experiment have shown the possibility of regular control of metals content in the metalized alloy by changing its content in the feed stock. The basic parameters of liquid phase gold containing calcine restoring with obtaining copper-ferrous alloy and mattes enriched by gold and silver have been determined. The research results can be applied for the development and creation of the new methods of gold and other metals extraction from a collector sulphide mattes-CPS (contracted pyrometallurgical selection) process consisting of direct melting of ledge ores persistent to opening and gold concentrates. The roasting of collector gold containing sulphide mattes with further separating of gold-copper-iron alloys will enable to create a complete pyrometallurgy technology of processing of refractory ledge gold ores escaping the enrichment processes and cyanidation, with 98-99 % of gold extraction. In case of providing a high-scale of precious metals extraction in finale products and the positive technical and economical characteristics of recovery melting the transfer of collector gold contained metal alloys for the copper mattes converting of copper plants is possible.

Key words: gold, silver, roasting, collector sulphide gold-containing matte, slag, metalized phase, gold-containing ores

Поступила 27.02.2018.

УДК 669.333.4.184

МРНТИ 53.01.91

<https://doi.org/10.31643/2018/6445.6>

Комплексное использование
минерального сырья. № 2. 2018.

Е. А. СИТЬКО¹, Б. М СУКУРОВ^{1}, Г. С. РУЗАХУНОВА^{1,2}, Б. А. ОМИРЗАКОВ¹,
А. Е. БАЙДУИСЕНОВА¹*

¹Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e-mail: bsukurov@gmail.com

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ

Received: 13 March 2018 / Peer reviewed: 27 April 2018 / Accepted: 19 May 2018

Резюме. В настоящее время практически все заводы, перешедшие на автогенную плавку медьсодержащих концентратов, используют флотацию конвертерных шлаков (КШ), оставляя при этом в хвостах 0,55-0,90 % Cu, что превышает содержание меди в промышленной руде. С хвостами флотации теряется большая часть железа, цинка, свинца и силикатная составляющая КШ. Получаемый концентрат из конвертерного шлака (ККШ) содержит магнетит, что отрицательно сказывается на работе плавильной печи, а при магнитной сепарации получаемого концентрата теряется часть меди. Цель работы – разработка пирометаллургического способа переработки КШ с полной его утилизацией. Методология исследований – проведение тигельных плавков для выбора оптимальных параметров восстановительной плавки шихты на основе КШ. Показано технологическое решение двухстадийного процесса: на первой стадии, при температурах 1250-1300 °С, медь выделяют в металлизированный промпродукт и проводят корректировку состава шлака, из которого, на второй стадии, при температурах 1450-1500 °С, восстанавливают железо и переводят его в чугун. Способ позволяет полностью утилизировать все компоненты шлака. Медь на 95 % переходит в металлизированный сплав, а в шлаке второй стадии восстановления остается около 0,02 % Cu, 2–5 % Fe и 0,2 % S. Медьсодержащий сплав поступает на конвертирование, свинец и цинк переходят в возгоны. Получаемый обезметалленный шлак пригоден для использования его в строительных изделиях. Кроме того, горячий шлак II стадии обеднения может служить отличным флюсом конвертирования, что особенно актуально при переработке на черновую медь богатых штейнов, т.к. этот процесс идет с напряженным тепловым балансом.

Ключевые слова: конвертерный шлак, восстановление, обедненный шлак, чугун, медьсодержащий сплав, высокая температура, пирометаллургия, черновая медь

Введение. Проблемам обеднения шлаков медеплавильного производства, в основном отвальных – от плавки шихты, в 70-80-х годах прошлого века было посвящено большое количество статей. В обзорных трудах [1-7] подробно представлены: физические методы обеднения: ликвацией, наложением электрических полей, вибрацией, центрифугированием и т.п., гидрометаллургические и пирометаллургические – обеднение шлаков с помощью восстановителей (углерод, карбид кальция, водород, природный газ и т.п.) или восстановителя и сульфидизатора. При этом КШ I периода переработки штейна на черновую медь являлись оборотным полупродуктом, возвращаемым на плавку. Но при переходе медеплавильных заводов на автогенную плавку шихты от подачи КШ в оборот пришлось отказаться из-за повышения в отвальных шлаках содержания магнетита и меди и нарушений хода печи.

Практически все заводы, перешедшие на автогенную плавку, используют флотацию охлажденных шлаков. Иногда флотируют смесь переплавленных печного и конвертерного шлаков после грануляции [8] или КШ и исходной руды в разных соотношениях [5]. Например, при флотационной переработке КШ, охлажденных в прудках, на Среднеуральском медеплавильном заводе (СУМЗ) [9] измельчение ведется до крупности 90-92 % частиц -74 мкм. Выделяемый медный концентрат содержит не менее 25 % Cu, а в хвостах флотации остаются 0,55-0,65 % Cu, большая часть железа, цинка и мышьяка (около 70 %), половина общего количества свинца и сурьмы.

На Балхашском медеплавильном заводе (БМЗ) были проведены опытные испытания по флотации КШ охлажденных обычным способом (в прудках – 1 сутки) и медленным (в шлаковых чашах ~ 3-4 суток). Измельчение шлака и его переработку проводили по схеме СУМЗа. Содержание меди в хвостах составило 0,57-0,61 %, извлечение в концентрат при изменении термообработки не изменилось – 89,2-89,6 % [10]. По обычной схеме БМЗ, переработка КШ, включает в себя двухстадийную схему измельчения до крупности 60-65 % класса -74 мкм. При этом извлечение меди в ККШ составляет 74,7 %, а с хвостами теряется до 1 % Cu. В отвал уходят измельченные техногенные отходы, содержащие токсичные оксиды свинца и цинка, мышьяк и сурьму, железо, силикатную часть шлака и медь, содержание которой больше, чем в руде, поступающей в медное производство. Поэтому, несмотря на имеющиеся положительные успехи в

доизвлечении меди из конвертерных шлаков флотацией, поиски других решений продолжаются.

В работах [11-13] предлагается подвергать шлак окислительному или сульфидирующему обжигу, с последующим выщелачиванием, а в работе [14] было обнаружено, что выгоднее сначала, на стадии флотации, получить медный концентрат, а затем, после обжига хвостов с пиритом, подвергнуть их выщелачиванию.

Чисто пирометаллургические способы предложены в работах [15, 16] – восстановительная плавка шлаков с переводом меди и сопутствующих металлов в железистый сплав. В первом случае, при переработке отвальных шлаков, в железистом сплаве остается около 2 % меди, во втором, при переработке богатых конвертерных шлаков – 35-45 % Cu.

Получаемый ККШ используют на предприятиях ТОО «Kazakhmys Smelting» – Балхашском и Жезказганском медьзаводах (ЖМЗ). Плавка такого высокожелезистого, магнетитсодержащего концентрата в электропечах ЖМЗ увеличивает содержание меди в шлаке и усложняет ход печи из-за частых случаев коротких замыканий. Подача его в печь Ванюкова (ПВ) на БМЗ увеличивает потери меди за счет дополнительного поступления магнетита в конвертер со штейном и богатой массой ПВ. При дальнейшей переработке такого КШ флотацией происходит циркуляция и накопление магнетита в переделах: флотация – плавка – конвертирование – флотация. Так, в 2014 и за три месяца 2015 года его содержание в конвертерном шлаке составило в среднем 25,5 %, против 20,0 % до подачи ККШ в ПВ, а в начале 2017 г – поднялось до 30,0 %.

Для снижения потерь меди и сопутствующих металлов и загрязнения окружающей среды предлагается использовать пирометаллургические способы – переработку КШ в специально приспособленных для этого агрегатах: дуговых электропечах, печах постоянного тока, коксовом или карбидотермическом фильтре и т.п. Причем для глубокого обеднения шлакового расплава необходимо провести процесс в две стадии [7]. На первой – преследуется цель максимально выделить медь с возвратом её в металлургический передел, а на второй – получить медистый чугуи и шлак, пригодный для использования его в строительных целях. Для получения такого шлака его состав необходимо скорректировать. Возгоны, содержащие в различном соотношении соединения свинца, цинка, редких и рассеянных элементов, могут быть переработаны известными способами.

Таким образом, пирометаллургический способ переработки КШ позволит осуществить комплексное

использование всех компонентов перерабатываемого материала в отличие от его флотации или гидрометаллургических способов.

Экспериментальная часть. Для исследований были использованы: КШ, отобранные на тарном участке БМЗ, после их охлаждения в прудках, штейн и флюсовая руда БМЗ, кокс и, в качестве корректирующего флюса к шлаку, химически чистые CaCO_3 и CaO .

Для определения оптимального состава шихты были проведены тигельные плавки в алундовых тиглях под графитовой крышкой. Нагрев навески – вместе с печью, в течение 1,5 часа, выдержка – 2 часа. Температура плавки 1250 – 1500 °С.

Плавки с принудительным барботажем расплава аргоном (I стадия восстановления) проводили при температуре 1250 °С в графитовых тиглях с внутренним диаметром 50 мм, с загрузкой 6 % кокса от веса шлака (по 200 г КШ 75 и 87 и 500 г КШ 225). Кокс фракции -7+5 мм загружали на дно тигля, известняк (10 % CaO) перемешивали со шлаком.

Печь перегревали выше заданной температуры на 20-30 °С и быстро опускали, в стоящий в ней алундовый тигель, навеску шихты в графитовом тигле. На нагрев и расплавление шихты во всех опытах отводилось 15 минут, для отстоя расплава перед его выгрузкой – 5-10 минут, дутье проводили в 2 – 4 приема по 5 минут.

Загрузку материала для конвертирования проводили в горячую печь – сначала штейн, или штейн со сплавом, а после 5 минутной выдержки, для расплавления сульфидной шихты – флюс. Температуру экспериментов (1250 °С) контролировали платино-платинородиевой термопарой, помещенной вне тигля с расплавом, но в общем защитном тигле в изотермической зоне печи. После окончания продувки, тигель с расплавом отставали в печи 10 мин и закачивали на воздухе на массивной металлической плите.

Для проведения экспериментов I стадии восстановления шлака и конвертирования штейна расплавы продували: в первом случае – аргоном, во втором – кислородом, со скоростью 0,7-1,1 л/мин.

Восстановление обедненного шлака фракции -5+3 мм. (II стадия) вели в ячейке со сдвоенными тиглями и с отверстиями в их дне. Верхний заполняли обедненным шлаком I стадии (40 г), а нижний – коксом, фракции -5+2 мм и высотой слоя – 25 мм. Тигли устанавливали на алундовое кольцо-подставку, для свободного вытекания шлака из нижнего тигля. Для предохранения шлака от преждевременного просыпания на кокс, донные разрезы закрывали крупными кусочками шлака. Ячейку устанавливали в

защитный графитовый стакан и помещали в печь. Эксперименты проводили при температурах 1350-1500 °С. Нагрев подготовленной пробы осуществляли вместе с печью в течение 2 часов, охлаждение – в печи. Выдержка при заданной температуре – от 10 до 30 мин.

Для проведения экспериментальных плавки использовали шахтную силитовую печь (1350° С) (I стадия восстановления конвертерных шлаков, конвертирование штейнов) и автоматическую электропечь СНОЛ ПТ 200-20 (II стадия восстановления, тигельные плавки).

Для изучения исходного шлака и полученных продуктов были использованы методы: рентгеноспектрального микроанализа с растровой электронной микроскопией – (РЭМ-РСМА) на приборе JEOL JXA-8230; рентгенофазовый полуколичественный (D8 ADVANCE «BRUKER»); рентгенофлуоресцентный (Venus 200 PANalytical B.V.) и химический анализы.

Обсуждение результатов. Для полной утилизации КШ необходимо не только извлечь из него цветные металлы и железо, но и использовать силикатную часть расплава, например для производства таких строительных материалов как минеральная вата, шлакоситаллы, щебень и т.п. Предпочтительное содержание оксида кальция в таком сырье должно составлять 4-24, а для производства щебня – около 50 %.

Известно, что ввод оксида кальция в шлак, не только снижает растворимость цветных металлов в нем, но и вязкость силикатных и железосиликатных расплавов, расширяя область гомогенности расплава, содержащего трехвалентное железо [17–19], поэтому, в качестве корректирующего флюса к конвертерному шлаку, было принято использовать известняк.

Для выявления оптимального состава шихты были проведены тигельные плавки с тремя составами КШ с химически чистым CaCO_3 или CaO и коксом, химический состав которых приведен в таблице 1.

Рентгенофазовым анализом, с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$, в шлаке 75 выявлены фазы: магнезиального фаялита $\text{Mg}_{0,26}\text{Fe}_{1,74}\text{SiO}_4$ – 68,3 %; маггемита $\text{C-Fe}_2\text{O}_3$ – 17,7 %; феррита $\text{Zn}(\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{1,5})\text{O}_4$ – 14,0 %.

Фазовый состав шлака 87: магнезиальный фаялит $\text{Mg}_{0,347}\text{Fe}_{1,548}\text{Mn}_{0,105}\text{SiO}_4$ – 80,4 %; магнетит Fe_3O_4 – 19,6 %.

Фазовый состав шлака 225: фаялит Fe_2SiO_4 – 31,6 %; шпинель $(\text{Mg}_{0,374}\text{Al}_{0,626}) \times \text{x}(\text{Al}_{1,782}\text{Mg}_{0,012})\text{O}_4$ – 20,8 %; магнетит Fe_3O_4 – 18,0 %; ганит $(\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_{0,7})\text{Al}_{1,7}\text{O}_4$ – 7,3 %; авгит $\text{Ca}_{0,61}\text{Mg}_{0,76}\text{Fe}_{0,49}(\text{SiO}_3)_2$ – 7,3 %; медь Cu – 5,7 %; свинец Pb – 1,3 %.

Таблица 1 – Химический состав КШ БМЗ

№ шлака	Содержание компонентов, %									
	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	Fe ₃ O ₄ *
75	1,90	2,74	5,70	39,70	26,5	0,13	4,60	3,20	0,76	13,0
87	3,78	4,01	4,37	42,36	21,86	0,32	4,11	5,12	0,99	28,5
225	6,75	3,80	5,60	41,45	17,0	2,47	3,08	5,73	1,40	н.д.

Примечание: * Анализ проводился на приборе АМИ-3. Версия ПО1.2-13

На рисунке 1 представлена микроструктура КШ, в пробах которых отмечается присутствие королек белого матта и металлических сплавов на основе меди, а иногда и свинца, в широком диапазоне составов, сульфид цинка, содержащий медь и т.п. (по данным РСМА).

Из рисунка 1 видно, что, несмотря на значительные расхождения в химическом составе шлаков, структура их имеет один и тот же вид и представлена зернисто-полосчатыми кристаллами фаялитовой фазы (темные полосы) и длиннопризматическими – силикатно-железистой шлаковой фазы с оксидом свинца (светлые полосы) на фоне которых, в виде идиоморфных зерен присутствует магнетитовая фаза.

Тигельные плавки для выбора оптимальных составов и режимов восстановления КШ проводили в спокойной ванне, без перемешивания. Во всех экспериментах отмечалось четкое расслаивание расплава на два отдельных слоя.

Так, при общей высоте 23-27 мм (в зависимости от количества добавленного CaO) нижний слой составлял около 15 мм, содержал более плотный шлак, металлические и сульфидные корольки.

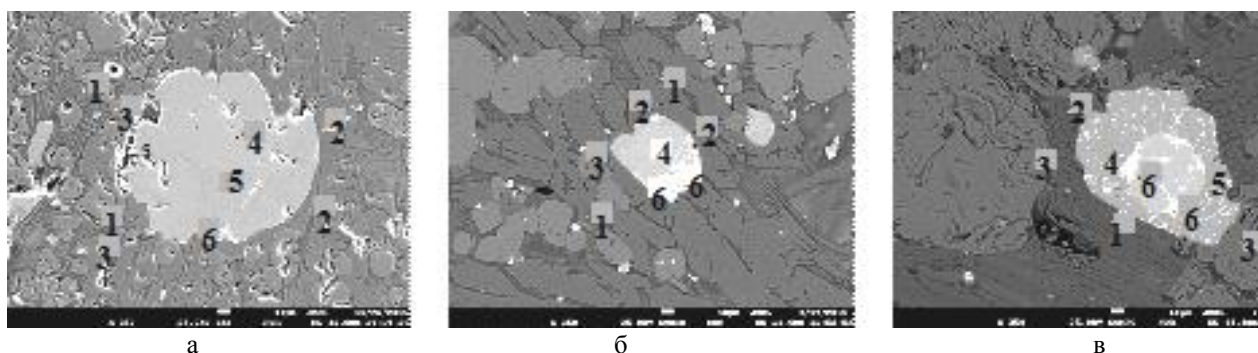
Влияния подачи в шихту (50 г шлака) от 0 до 10 % кокса от веса шлака при температуре 1250–1300 °С на снижение содержания металлов в верхнем слое расплава не отмечено, что связано с почти 10-кратной разницей в удельных весах компонентов шихты.

В тех же условиях были проведены эксперименты по изучению влияния содержания оксида кальция (в виде CaCO₃) в восстанавливаемом шлаке на содержание в нем цветных металлов.

К шлаку добавляли от 0 до 20 % CaO и 4 % кокса от его веса. Добавление к шлакам 75 и 87 от 10 до 20 % CaO практически не изменяло содержания меди в их верхней зоне, которое составляло около 0,8 %. В шлаке 225 содержание меди снижалось с 1,5 до 1,1 %.

На рисунке 2 представлено распределение некоторых элементов донной фазы шлака 75 после восстановления при 1250 °С, с добавлением к нему 5 % от его веса CaO в виде известняка и 4 % кокса.

Как видно из рисунка 2, переработка КШ в спокойной ванне, с добавлением в плавку оксида кальция и восстановителя и длительного отстоя не позволяет значительно обеднить шлак и получить донную фазу, подготовленную к какому-либо переделу.



а – шлак 75; б – шлак 87; в – шлак 225
 1 – алюмосиликатный шлак с оксидом свинца; 2 – фаялитовый шлак; 3 – магнетитовая фаза; 4 – халькозин; 5 – сульфиды; 6 – металлическая фаза.

Рисунок 1 – Микроструктура исходных КШ, х 350

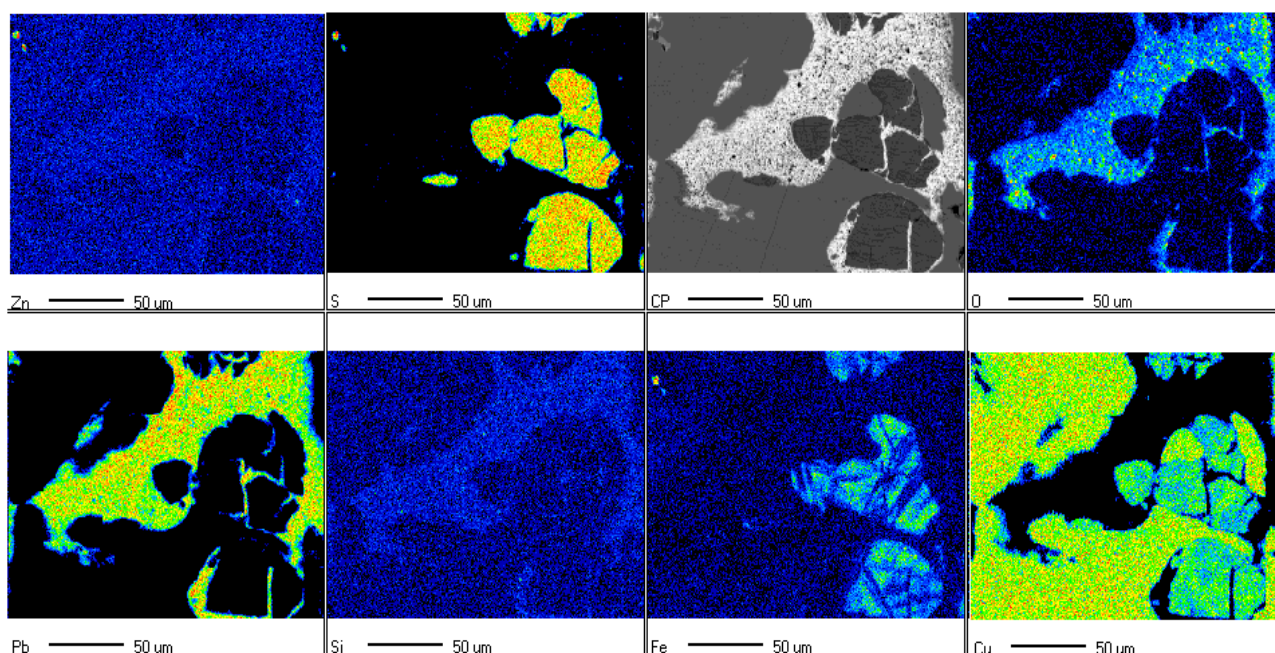


Рисунок 2 – Распределение элементов в донной фазе КШ 75 после восстановления при 1250 °С, х 350

В таблице 2 приведены результаты восстановительных плавов КШ с перемешиванием расплава. Принудительный барботаж расплава и даже легкое его перемешивание в начале плавки, при замене чистого оксида кальция (опыты 1 и 2 таблицы 2) известняком, выравнивает концентрацию восстанавливаемых цветных металлов по всему объему, ускоряя его обеднение. Выдержка шлака при 1250 °С в течение 40 мин., с подшихтовкой к нему 10 % CaO и с 10 минутным барботажем расплава аргоном (опыт 7, таблица 2) позволила в 10 раз снизить содержание меди и свинца в шлаке от исходного. Содержание цинка снизилось почти в 2 раза. Без перемешивания расплава, за то же время содержание меди снизилось примерно в 5,5 раза, а свинца – в 3,5 раза (опыт 6, таблица 2).

Для снижения циркуляции свинца, цинка и железа, восстановительную плавку КШ I стадии предлагается проводить при добавлении в шихту 10 % оксида кальция, в виде известняка, при температуре 1250-1300 °С в агрегате с перемешиванием расплава, например, в печи Ванюкова (ПВ).

Полученные продукты первой стадии обеднения были объединены в общие пробы и проанализированы. Донная фаза полученных проб была дополнительно переплавлена под слоем безжелезистого шлака.

Состав шлака I стадии обеднения, % мас.: 22,94 SiO₂; 12,56 CaO; 5,35 MgO; 4,27 Al₂O₃; 42,70 Fe; 0,30 Cu; 0,22 Pb; 3,00 Zn; 0,58 S. Рентгенофазовым полуколичественным анализом в расплаве установлены фазы: монтичелита CaMgSiO₂, килхоанита Ca₃Si₂O₇, силиката кальция CaSiO₄ и вюститита FeO.

Металлизированный сплав имел следующий состав, % мас.: 62,20 Cu; 26,57 Pb; 6,96 Fe; 1,27 Zn; 2,08 S; 1,43 Sb.

С металлизированным сплавом, промышленным штейном БМЗ и кварцевой рудой были проведены эксперименты по конвертированию (I период) для возможного снижения циркуляции мышьяка и сурьмы (таблица 3).

Состав штейна, % мас.: 50,9 Cu; 3,56 Pb; 2,67 Zn; 17,3 Fe; 23,4 S; 0,071 Sb.

Состав кварцевой руды, % мас.: 72,7 SiO₂; 2,97 CaO; 11,1 Al₂O₃; 1,0 Fe.

Состав полученных продуктов конвертирования трех плавов приведен в таблице 3.

Как видно из представленной таблицы 3, подача загрязненного сплава на начало плавки позволяет значительно снизить содержание не только свинца, но и сурьмы в белом мате, несмотря на низкие значения её активности в меди [20]. Что очень важно для получения качественной черновой, а в последствии и электролитической, меди.

Таблица 2 – Влияние перемешивания расплава на восстановление КШ при 1250 °С

№ опыта	Время плавки, мин		Место отбора пробы	Состав восстановленного КШ, % мас.					
	дутье	отстой		Cu	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	CaO
				0,96	0,25	1,28	47,4	28,4	11,5
КШ 75									
1*	10	30	верх	0,52	0,25	3,83	38,5	28,3	10,9
			низ	0,66	2,06	3,84	37,8	27,8	10,4
			по высоте	0,66	0,51	3,71	37,8	27,5	9,9
2	10	30	верх	0,41	0,12	3,96	37,0	27,3	11,0
			низ	0,59	0,38	4,09	37,0	27,5	11,5
			по высоте	0,44	0,51	4,22	37,0	25,9	11,5
3	10	80	верх	0,44	0,25	2,30	38,5	28,3	11,0
			низ	0,44	0,12	2,56	38,5	28,7	11,0
			по высоте	0,37	0,12	2,68	38,5	28,5	11,0
КШ 87									
4	-	90	верх	0,37	0,23	1,26	45,9	21,6	13,73
			низ	0,73	0,49	1,27	47,4	20,7	12,35
5	10	80	по высоте	0,40	0,22	0,65	41,45	24,1	13,45
6	-	40	по высоте	0,71	1,13	2,70	44,4	21,3	12,08
7	10	30	по высоте	0,36	0,41	2,29	44,4	20,9	12,08
8	***	90	по высоте	0,31	0,22	1,38	42,9	23,0	12,08
КШ 225									
9	20	60	По высоте	0,30	0,22	1,38	42,7	22,9	12,56

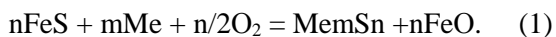
Примечание: 1* - в качестве флюса использовали чистый оксид кальция
 *** - провели дразнение расплава

Таблица 3 – Влияние переработки металлизированного медного сплава на распределение металлов по продуктам конвертирования

Загружено:	Получено	Кол-во, г	Cu		Pb		Zn		Sb	
			% сод.	% распр.	% сод.	% распр.	% сод.	% распр.	% сод.	% распр.
штейн + руда	б/м	61,77	75,5	91,6	2,0	34,6	0,70	16,1	0,071	62,0
	Шлак	47,55	3,4	3,2	4,4	58,7	4,70	83,5	0,076	50,7
	Возгоны, невязка	-		5,2		6,7		0,4	-	+12,7
штейн + 5 % сплава + руда	б/м	63,46	76,7	90,1	1,3	17,0	0,44	10,2	0,079	34,9
	Шлак	52,15	3,4	3,3	4,3	45,8	4,70	89,8	0,094	34,3
	Возгоны, невязка			6,6		37,2		-	-	30,8
штейн + 10,3 % сплава + руда	б/м	68,28	75,8	90,3	2,6	28,1	0,26	6,4	0,077	24,2
	Шлак	54,63	3,9	3,7	4,1	35,6	4,80	93,6	0,091	22,8
	Возгоны, невязка			6,0		36,3		-	-	53,0

Примечание: б/м – богатая масса

При загрузке сплава на начало конвертирования, в присутствии кислорода воздуха, термодинамически возможны [21] реакции сульфидирования как самой меди, так и примесных металлов – свинца, мышьяка, сурьмы:



Поскольку образующиеся сульфиды свинца, мышьяка и сурьмы достаточно летучи, вероятность удаления их из меди, особенно при низких температурах, в виде возгонов, достаточно высока. Причем, при охлаждении сплава, они часто образуют глобулы с довольно высоким своим содержанием, что повышает их активность, а сами реакции проходят с выделением тепла.

Кроме того, подача металлической меди в конвертер, в определенном количестве, способствует некоторому повышению температуры расплава, так как при протекании реакции (1) образуется меньше отходящих газов, по сравнению с окислением сульфида железа по реакции (2):



При этом сернистый газ, вместе с азотом воздушного дутья, нагретый до температуры расплава, уносит тепло из конвертера, чего не происходит при протекании реакции (1).

Поэтому при одном и том же расходе дутья и количестве окисляемого железа (1), на ошлакование последнего затрачивается в 3 раза меньше времени, чем по реакции (2). Это приведет к более быстрому нагреву расплава в конвертере, так как потери тепла растут с увеличением времени продувки.

Вторую стадию восстановления шлака предлагается проводить в печи с коксовым фильтром [22], в которой обеспечивается хороший контакт расплава с восстановителем, как и в ПВ, но без интенсивного его перемешивания. В экспериментах использовали ячейку сдвоенных тиглей. Состав полученных шлаков представлен в таблице 4.

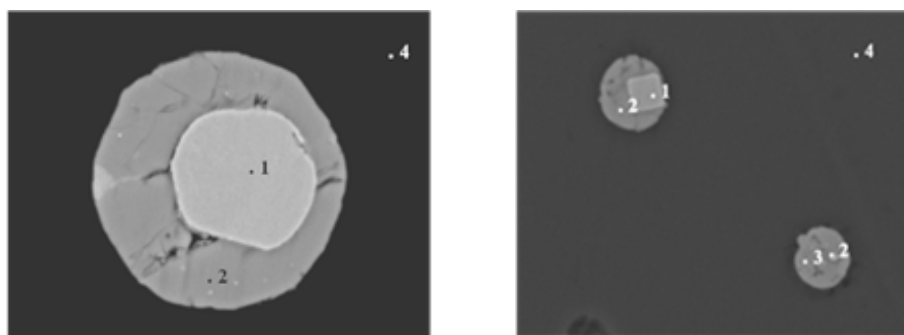
Как видно из таблицы 4, при разогреве коксового фильтра до температур 1450-1500 °С из КШ, на второй стадии обеднения, можно получить бедные по цветным металлам силикатно-известковые расплавы. Цинк и свинец удаляются полностью, содержание железа находится на уровне 2–5, а содержание меди более чем на порядок меньше минимального содержания меди в руде, равного 0,3 %, при котором отработка запасов экономически выгодна (забалансовая руда).

Шлаки, восстановленные при 1450-1500 °С (30 мин), представляют собой стекло, причем в шлаке, полученном при 1500 °С, присутствует взвесь металлических меди и железа. Шлак, полученный при 1400 °С, представляет собой смесь альбита $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ и анортита $\text{Ca}_{0,97}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а шлак, полученный восстановлением его коксом при 1350 °С, представлен авгитом $\text{Ca}_{0,90}\text{Mg}_{0,71}\text{Fe}_{0,25}\text{Si}_2\text{O}_6$. В последних также присутствует взвесь железа металлического. Значительное повышение содержания Al_2O_3 в получаемом шлаке (таблица 4) связано с растворением нижнего алуновдого тигля и, в основном, опорного кольца, на котором он установлен.

Был выявлен достаточно сложный состав металлической взвеси в шлаках II стадии восстановления (рисунок 3 а и б).

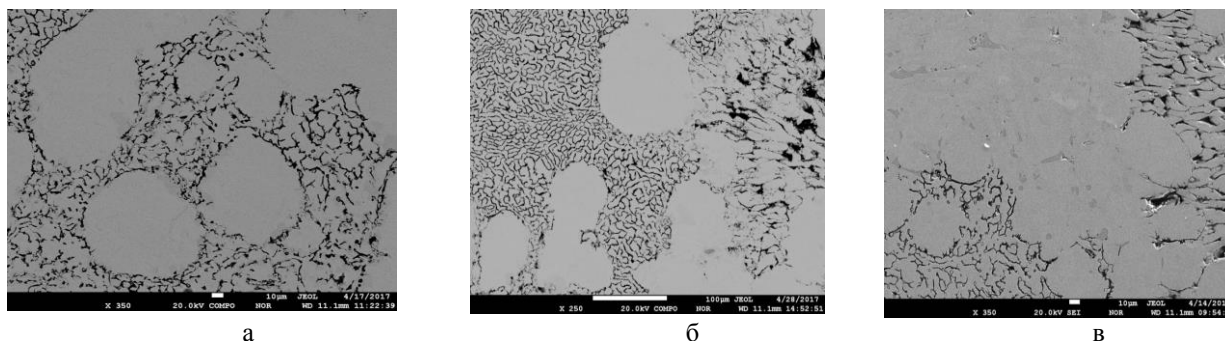
Таблица 4 – Влияние температуры и времени восстановления на состав шлаков II стадии обеднения

Температура опыта, °С	Выдержка, мин	Компоненты шлака, % по мас.							
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe	Cu	Pb	Zn	S
1350	30	37,07	17,12	9,68	8,07	0,028	-	0,04	0,18
1400	30	33,86	15,84	11,44	13,74	0,043	-	0,008	0,29
1450	10	37,89	18,04	15,89	9,40	0,029	-	-	0,18
	20	39,08	18,33	17,89	6,75	0,026	-	-	0,14
	30	43,90	20,69	12,79	4,16	0,017	-	0,005	0,17
1500	10	36,68	17,49	15,45	5,75	0,018	-	-	0,15
	20	38,04	17,40	19,23	4,27	0,020	-	-	0,14
	30	41,83	19,24	13,54	2,12	0,021	-	0,008	0,29



а– выдержка 30 мин, х 3000; б– выдержка 10 мин, х 2500;
1– железо или железо с примесью углерода; 2– сульфид железа с примесью меди и других составляющих шлака; 3– сульфид железа; 4– шлак

Рисунок 3 – Взвесь в шлаке II стадии обеднения, полученного при 1500 °С



а – 1350 °С, ×350; б – 1450 °С, ×250; в – 1500 °С, ×350.

Рисунок 4– Микрофотографии чугунов II стадии обеднения КШ

В таблице 5 представлены средние значения содержания элементов в чугунах, полученные по максимальным площадям, при минимальном увеличении (40-250) выбранных образцов.

Таблица 5 – Усредненный состав чугуна, полученного при восстановлении шлака на II стадии его переработки, по данным РСМА

Температура плавки, °С	Состав компонентов, % по массе			
	C	S	Fe	Cu
1350	11,53	0,80	87,12	0,58
1400	7,98	0,94	90,42	0,66
1450	11,96	1,04	86,17	0,78
1500	10,69	1,00	87,90	0,44

Визуально похожие участки шлифов чугунов, полученные в одинаковых условиях экспериментов, были выделены в отдельные площади, определен их состав и подсчитан средний, для каждой температуры. Число выборок – не менее пяти для каждой температуры.

На рисунке 4 представлены микрофотографии чугунов, полученных на II стадии обеднения при получасовой выдержке их и разных температурах.

Наиболее светлые пятна на фотографиях – это система Fe-C, содержание железа в которой изменяется от 92,44 до 94,8. В пробе 4б светлое пятно содержит, % по мас.: 1,2 Cu; 93,9 Fe; 4,96 C. Состав более темных мелких вкраплений на светлых областях рисунков 4б и 4в изменяется в очень широких пределах, % мас.: 1-8 C; 22-32 S; 21-59 Fe; 1-48 Cu. Углеродные прожилки, окружающие чугун содержат, % мас.: 2,6-3,21 Cu; 51-55,2 Fe; 14,1-20,8 S; 20,7-22,1 C (рисунок 4 а).

Конструкция лабораторной печи не позволяла пропускать жидкий шлак через разогретый коксовый фильтр. По мере разогрева печи шлак плавился и медленно стекал через фильтр уже, очевидно, при температуре 1250 °С. И только на дне защитного графитового стакана происходило восстановление при заданной температуре. На это указывает примерно одинаковый состав чугуна и его внешний вид – как будто на более богатый углеродом сплав, по

мере нагрева фильтра, падали капли более тугоплавкого сплава.

При значительно более сильном увеличении $\times 3000$, на рисунке 5, показана структура этого же сплава, с большим количеством «веточек» графита. Состав этого участка, % мас.: С – 23,98; S – 0,61; Fe – 74,90; Cu – 0,50.

Из рисунка 5 видно, что даже при медленном охлаждении в печи медь в чугуна распределяется достаточно равномерно, по всему объему, а сера и углерод, образуют отдельные участки более и менее богатые этими элементами.

Содержание углерода в пробах, очевидно, сильно завышено, за счет механического его внедрения в сплав во время обработки шлифа, особенно при образовании на поверхности слитка мелких микротрещин при охлаждении.

При проведении исследований по определению составов чугунов, насыщенных при 1427 °С углеродом, авторами работы [7] было показано, что ввод в чугун от 0 до 10 % меди и от 0 до 1,4 % серы несколько снижает равновесное содержание в нем углерода с 4,93 до 4,3–4,6 %. Поэтому для расчетов был принят следующий равновесный состав чугуна, % мас.: 93,85 железа; 0,68 меди; 0,50 серы и 4,96 углерода.

Таким образом экспериментально показано, после II стадии обеднения КШ получаем чугун, который может быть использован в черной металлургии, и шлак, который по своим основным компонентам соответствует сырью, используемому в строительном производстве, что даст значительную экономию средств в затратах на добычу, перевозку и расплавление горных пород: базальтов, диабазов и др.

В монографии [7] отмечается, что шлаки – это сырье, которое не требует затрат на добычу, а при получении ценных компонентов из рудного сырья около 70 % всех затрат приходится на добычу и обогащение.

Авторы этой работы отмечают, что «замена горных пород при изготовлении строительных материалов силикатными промышленными отходами в большинстве случаев улучшает их качество, позволяет устранить расходы на добычу нерудного сырья, сохранить земельные ресурсы и средства на создание и содержание отвалов.

Лишь комплексное использование сырья, обеспечивающее создание максимальных ценностей с наименьшей затратой средств, может сделать рентабельной переработку бедного сырья, к которому относятся шлаки цветной металлургии».

Кроме того важно, что жидкий шлак II стадии обеднения может служить отличным флюсом конвертирования, что особенно актуально при переработке на черновую медь богатых штейнов, т.к. этот процесс идет с напряженным тепловым балансом.

Были проведены эксперименты по конвертированию штейна БМЗ, использованного ранее, и той же руды с добавлением к ней 10, 15 и 20 % шлака II стадии обеднения. Несмотря на некоторое увеличение выхода КШ, это позволило снизить содержание меди в шлаке с 5,2 до 2,2 % и увеличить возгонку свинца с 6,7 до 17,7–25,0 % только за счет увеличения содержания СаО в шлаке [17–19].

В таблице 6 приведен расчет часового выхода продуктов I и II стадии переработки КШ, без учета добавленного к нему известняка, где 25 т – средний выход КШ в час при работе двух ПВ с нормальной загрузкой.

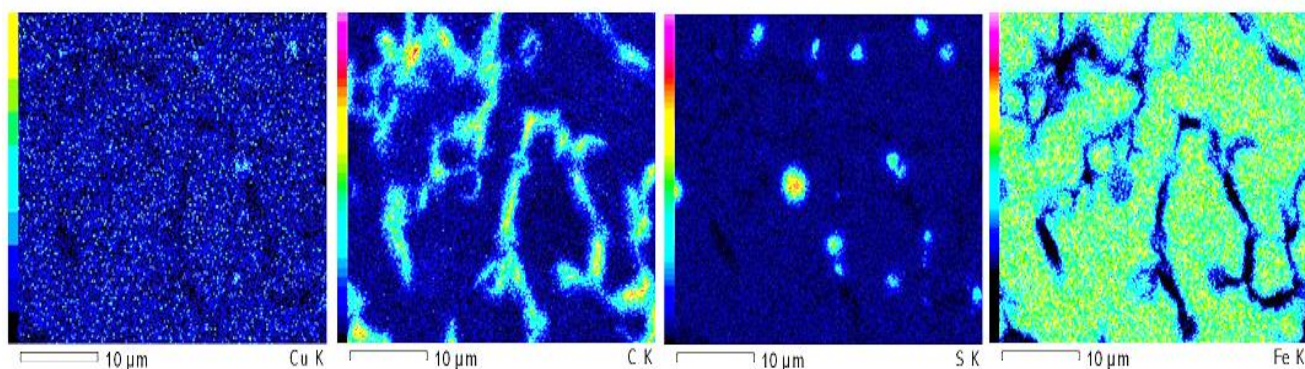


Рисунок 5 – Распределение элементов в сплаве, полученном при температуре 1500 °С, выдержка 30 мин., $\times 3000$

Таблица 6 – Содержание и распределение металлов и серы по продуктам переработки КШ и выход продуктов от его загрузки, без учета содержания известняка в шихте

Продукт	Кол-во, кг	Выход от КШ, %	Cu		Fe		Pb		Zn		S	
			% сод.	% распр.	% сод.	% распр.	% сод.	% распр.	% сод.	% распр.	% сод.	% распр.
<i>Загружено</i>			<i>I стадия переработки</i>									
КШ	25000,0		5,68	100	40,6	100	4,00	100	5,00	100	0,73	100
<i>Получено</i>												
Шлак I стадии	23441,5	93,78	0,30	4,95	42,7	98,37	0,22	5,57	3,00	56,25	0,58	75,35
Сплав	2054,0	8,16	65,7 1	95,05	8,08	1,63	21,36	43,87	1,40	2,31	2,20	24,65
Возгоны	1023,6	4,09	-	-	-	-	43,52	49,40	44,58	50,60	-	-
<i>Загружено</i>			<i>II стадия переработки</i>									
Шлак I стадии	23441,5	93,78	0,30	100	42,7	100	0,22	100	3,0	100	0,58	100
<i>Получено</i>												
Шлак II стадии	11260,0	45,04	0,02	0,28	4,60	5,20	-	-	-	-	0,20	16,28
Чугун	10102,7	40,41	0,69	99,72	93,85	94,80	-	-	-	-	0,50	36,54
Возгоны	824,1	3,29	-	-	-	-	6,80	100	85,3	100	7,90	47,18

Из таблицы 6 видно, что при двухстадийной переработке КШ можно получить менее загрязненный цветными металлами чугун, при примерно таком же их содержании в шлаке, как и по способу [15], при обеднении отвальных шлаков шахтной печи, содержащих 0,57-,070 % меди. При этом при двухстадийной переработке КШ около 95 % меди возвращается непосредственно в конвертерный передел.

Выводы. Экспериментальными плавками показана возможность двухстадийной комплексной переработки КШ медеплавильного производства с извлечением на I стадии основной части меди (95,05 %) в сплав и коррекцией силикатной составляющей шлака по CaO. Цинк и свинец распределяются между тремя продуктами I стадии восстановления. Причем, свинец, в основном, между сплавом и возгонами, а цинк – между шлаком и возгонами.

На второй стадии восстановления, цинк и свинец полностью удаляются в газовую фазу, в обезметалленном шлаке остается около 0,02 % Cu, около 4-5 % железа и 0,2 % серы.

На первой стадии восстановления в ПВ, в интервале температур 1250–1300 °С, выход продуктов, от веса КШ, составляет: 93,8 %

восстановленного шлака; 8,2 % медного сплава и 4,1 % возгонов. А на второй стадии переработки, в коксовом фильтре, при температурах 1450–1500 °С – 45 % обезметалленного шлака, 40,4 % чугуна и 3,3 % возгонов.

При подаче на плавку КШ происходит накопление As и Sb в штейне, а затем и в черновой меди, что требует применения специальных приемов огневого и электролитического рафинирования. При проведении предлагаемого способа переработки шлака, на I стадии восстановления, эти металлы концентрируются в медном сплаве, образуя при охлаждении богатые ими глобулы. Конвертирование промышленного штейна с загрузкой на начало дутья такого сплава, в количестве 5 и 10 % от веса штейна способствует улучшению технологических показателей процесса, за счет сульфидирования и возгонки вредных для черновой меди примесей.

Горячий жидкий шлак II стадии обеднения может служить отличным флюсом конвертирования, во-первых, как источник тепла, при напряженном тепловом балансе процесса, а во-вторых, как источник CaO, для снижения потерь меди и свинца с КШ.

Статья публикуется в рамках выполнения программы АР 05130911.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Купряков Ю.П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. – М.: Metallurgy, 1987. – 200 с.
- 2 Шмонин Ю.Б. Пиromеталлургическое обеднение шлаков цветной металлургии. – М.: Metallurgy, 1981. – 131 с.
- 3 Лакерник М.М., Мазарчук Э.Н. Переработка шлаков цветной металлургии. – М.: Metallurgy, 1977. – 158 с.
- 4 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Metallurgy, 1969. – 406 с.
- 5 Санакулов К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. – Ташкент: ФАН, 2007. – 256 с.
- 6 Таужнянская З.А. Технология извлечения металлов из шламов, отвальных хвостов обогатительных фабрик и шлаков металлургического производства за рубежом. – М.: Цветметинформация, 1978. – 58 с.
- 7 Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А. Комплексная переработка шлаков цветной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 167 с.
- 8 Fernandez-Caliani J.C., Rios G., Martinez J., Jimenez F. Occurrence and speciation of copper in slags obtained during the pyrometallurgical processing of chalcopyrite concentrates at the Huelva smelter (Spain) // *Journal of Mining and Metallurgy. Sect. B: Metallurgy*. – 2012. – V. 48 (2) B. – P. 161–171. DOI:10.2298/JMMB111111027F.
- 9 Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Гуляева Р.И., Копылов А.С., Сельменских Н.И. Фазовый состав продуктов и распределение металлов при флотации конвертерных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода // *Цветные металлы*. – 2008. – № 12. – С. 23–27.
- 10 Ситько Е.А., Сукуров Б.М., Оспанов Е.А., Медведев О.С. Влияние термообработки конвертерных шлаков Балхашского медьзавода на их структуру и фазовый состав // *Известия НАН РК. Сер. геол. и тех. наук*. – 2017. – № 3. – С. 175–184.
- 11 Urosevic D.M., Dimitrijevic M.D., Jankovic Z.D., Antic D.V. Recovery of copper from cooper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching. // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* – 2015. – V. 51. N 1. – P. 73–82. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp150107>
- 12 Dimitrijevic M.D., Urosevic D.M., Jankovic Z.D., Milic S.M. Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching. // *Probl. Miner. Process.* 2016. – V. 52. N 1. – P. 409–421. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp160134>
- 13 Ziyadanoğullari B., Ziyadanoğullari R. The recovery of copper and cobalt from oxidized copper ore and converter slag. // *Turk J Chem.* – 1999. – V.23. – P. 51–55.
- 14 Bulut G., Perek K.T., Gül A., Arslan F., and Önal G. Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite. // *Minerals & Metallurgical Processing*. – 2007. – V. 24. N 1. – P. 13–18.
- 15 Пат. 20220 РК. Способ переработки шлаков / Комков А.А., Федоров Ф.Н., Досмухамедов Н.К., Быстров В.П.; опубл. 15.11.2010. Бюл. № 11.
- 16 Mookherjee S., Gadkari A.A., Deo D.M., Goswami A. Pyrometallurgical preconcentration technique for the recovery of copper, nickel and cobalt from copper converter slag. // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Review*. – 1992. – V. 9. N 1–4. – P. 213–222. Published online: 26 Apr 2007. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08827509208952706>
- 17 Тарасов А.В. Влияние оксида кальция на потери металлов со шлаком в барботируемой ванне // *Цветные металлы*. – 2006. – № 7. – С. 18–19.
- 18 Кожахметов С.М., Квятковский А.Н., Ситько Е.А. Роль окиси кальция в равновесном распределении меди в

системе медь-шлак-кислород // *Вестник АН КазССР*. – 1977. – № 12. – С. 46–52.

- 19 Бобров В.М., Ситько Е.А., Квятковский А.Н. Влияние содержания оксида кальция на растворимость свинца в шлаках // *Комплексное использование минерального сырья*. – 1989. – № 2. – С. 45–47.
- 20 Джумабаева З.Ш., Есютин В.С., Аскарлов К.С., Зубакова И.С. Давление пара сурьмы над медными расплавами // *Комплексное использование минерального сырья*. – 1986. – № 12. – С. 38–40.
- 21 Roine A. Outokumpu HSE chemistry for windows. Chemical reactions and equilibrium software with extensive thermochemical database. – Pori: Outokumpu research 04. – 2002. – Chemistry 5.
- 22 Квятковский А.Н., Кожахметов С.М., Квятковский С.А. Электропечь с коксовым фильтром для переработки шлаков медной и свинцовой промышленности // *Комплексное использование минерального сырья*. – 1998. – № 4. – С. 55–59.

REFERENCES

- 1 Kupryakov Yu.P. *Shlaki medeplavil'nogo proizvodstva i ikh pererabotka* (Copper smelting slags and their processing). Moscow: Metallurgy, 1987, 200. (in Russ.)
- 2 Shmonin Yu.B. *Pirometallurgicheskoe obednenie shlahov tsvetnoj metallurgii* (Pyrometallurgical depletion of slags of non-ferrous metallurgy). Moscow: Metallurgy, 1981, 131. (in Russ.)
- 3 Lakernik M.M., Mazarchuk E.N. *Pererabotka shlahov tsvetnoj metallurgii* (Processing of slags of non-ferrous metallurgy). Moscow: Metallurgy, 1977, 158. (in Russ.)
- 4 Vanyukov A.V., Zajtsev V.Ya. *Shlaki i shtejny tsvetnoj metallurgii* (Slags and mattes of non-ferrous metallurgy). Moscow: Metallurgy, 1969, 406. (in Russ.)
- 5 Sanakulov K.S., Khasanov A.S. *Pererabotka shlahov mednogo proizvodstva* (Processing of copper slag). Tashkent: FAN, 2007, 256. (in Russ.)
- 6 Tauzhnyanskaya Z.A. *Tekhnologiya izvlecheniya metallov iz shlamov, otval'nykh khvostov obogatitel'nykh fabrik i shlahov metallurgicheskogo proizvodstva za rubezhom* (Technology of metals extraction from slimes, tailing piles and slags of metallurgical production abroad). Moscow: Tsvetmetinformatsiya, 1978, 58. (in Russ.)
- 7 Sheludyakov L.N., Kos'yanov E.A. *Kompleksnaya pererabotka shlahov tsvetnoj metallurgii* (Complex processing of slags of non-ferrous metallurgy). Alma-Ata: Nauka, 1990, 167. (in Russ.)
- 8 Fernandez-Caliani J.C., Rios G., Martinez J., Jimenez F. Occurrence and speciation of copper in slags obtained during the pyrometallurgical processing of chalcopyrite concentrates at the Huelva smelter (Spain). *Journal of Mining and Metallurgy. Sect. B: Metallurgy*. 2012. 48 (2) B, 161–171. DOI:10.2298/JMMB111111027F (in Eng.)
- 9 Selivanov Ye.N., Belyayev V.V., Gulyayeva R.I., Kopylov A.S., Sel'menskikh N.I. *Fazovyy sostav produktov i raspredeleniye metallov pri flotatsii konverternykh shlahov Sredneural'skogo medeplavil'nogo zavoda* (Phase composition of products and distribution of metals in flotation of converter slags at Middle Uralsk copper-smelting works). *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. 2008. 12, 23-27. (in Russ.)
- 10 Sit'ko Ye.A., Sukurov B.M., Ospanov Ye.A., Medvedev O.S. *Vliyanie termoobrabotki konverternykh shlahov Balkhashskogo med'zavoda na ikh strukturu i fazovyy sostav* (The effect of thermal treatment of converter slags from Balkhash copper-smelting plant on their structure and phase composition). *Izvestiya NAN RK. Ser. Geol. i tekhn. nauk = News of the*

Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Ser. of geol. and tech. science. **2017.** 3, 175–184. (in Russ.)

11 Urosevic D.M., Dimitrijevic M.D., Jankovic Z.D., Antic D.V. Recovery of copper from cooper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2015.** 51. 1. P.73–82. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp150107>. (in Eng.)

12 Dimitrijevic M.D., Urosevic D.M., Jankovic Z.D., Milic S.M. Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching. *Probl. Miner. Process.* **2016.** 52. 1. 409–421. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp160134>. (in Eng.)

13 Ziyadanoğullari B., Ziyadanoğullari R. The recovery of copper and cobalt from oxidized copper ore and converter slag. *Turk J Chem.* **1999.** 23. 51–55. (in Eng.)

14 Bulut G., Perek K.T., Gül A., Arslan F., Önal G. Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite. *Minerals & Metallurgical Processing.* **2007.** 24. 1. 13–18. (in Eng.)

15 Pat. 20220 KZ. *Sposob pererabotki shlamov* (Method for slame treatment) / Komkov A.A., Fedorov F.N., Dosmukhamedov M.K., Bystrov V.P.; publ. 15.11.2010. *Bull. 11.* (in Russ.)

16 Mookherjee S., Gadkari A.A., Deo D.M., and Goswami A. Pyrometallurgical preconcentration technique for the recovery of copper, nickel and cobalt from copper converter slag. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review.* **1992.** 9. 1-4. 213–222. Published online: 26 Apr 2007. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08827509208952706>. (in Eng.)

17 Tarasov A.V. *Vliyanie oksida kal'tsiya na poteri metallov so shlakom v barbotiruemoj vanne* (Influence of calcium oxide on metal losses with slag in bubbling bath).

Tsvetnye metally = Non-ferrous metals. **2006.** 7, 18–19. (in Russ.)

18 Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskiy A.N., Sit'ko Ye.A. *Rol' okisi kal'tsiya v ravnovesnom raspredelenii medi v sisteme med'-shlak-kislorod* (The role of calcium oxide in the equilibrium distribution of copper in the copper-slag-oxygen system). *Vestnik AN KazSSR = The Bulletin of the Academy of Sciences of the KazSSR.* **1977.** 12, 46–52. (in Russ.)

19 Bobrov V.M., Sit'ko Ye.A., Kvyatkovskiy A.N. *Vliyanie sodержaniya oksida kal'tsiya na rastvorimost' svintsa v shlakakh* (The effect of calcium oxide on the solubility of lead in slags). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources.* **1989.** 2, 45–47. (in Russ.)

20 Dzhumabayeva Z.Sh., Yesyutin V.S., Askarov K.S., Zubakova I.S. *Davlenie para sur'my nad mednymi rasplavami* (The pressure of antimony vapor over copper melts). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources.* **1986.** 12, 38–40. (in Russ.)

21 Roine A. Outokumpu HSE chemistry for windows. Chemical reactions and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research 04. **2002.** *Chemistry* 5. (in Eng.)

22 Kvyatkovskiy A.N., Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskiy S.A. *Ehlektropech' s koksoym fil'trom dlya pererabotki shlakov mednoj i svintsovoj promyshlennosti* (Electrical furnace with coke filter for processing of slag of copper and lead industry). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources.* **1998.** 4, 55–59. (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Қазіргі уақытта мыс құрамды концентраттарды автогенді балқыту жүйесіне барлық зауыттардың айтарлықтай барлығы ауысқан, 0,55-0,90 % Cu мөлшерін қалдықтарда қалдыра отырып, конвертерлі қождарды (КҚ) флотациялауды қолданады, өндірістік мыстарда мыстың құрамын әлде-қайда жоғарылатады. Флотациялаудың қалдығында көп мөлшерде темір, мырыш, қорғасын және силикатты құрайтын КҚ жоғалады. Алынған конвертерлеу қождарының концентрат-тарының (КҚК) құрамында магнетит барын, оның балқыту пешінде жұмысқа кедергі келтіретіні, ал алынған концентраттарды магнитті сепарациялау кезінде мыстың айтарлықтай бөлігі жоғалатынын көрсетеді. Жұмыстың мақсаты – КҚ пирометаллургиялық жолмен өңдеу кезінде оны толықтай кәдеге асыруды қазу. Зерттеу әдістемесі – КҚ негізге ала отырып қождаманы тотықтырып балқыту параметрлерінің оңтайлы әдісін тигельді балқытуды жүргізу арқылы таңдау. Екі бөлімді процестің технологиялық шешімі көрсетілген: бірінші бөлімінде, 1250 – 1300 °С температура аралығында, қождың құрамын қайта ретке келтіру және мысты металданған өнеркәсіптік өнімге ерекшелеу, екінші бөлімінде, 1450 – 1500 °С температура аралығында, темірді шойынның құрамына өткізе отырып қайта қалыпқа келтіру. Бұл әдіс қождың барлық компоненттерін толықтай жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Мыстың 95 % - ы металданған фазаға өтеді, ал екінші реттік тотықсыздандырудан кейінгі қожда шамамен 0,02 % Cu, 2-5 % темір және 0,2 % күкірт қала береді. Мыс құрамды балқыма конвертерлеуге түседі, қорғасын және мырыш шығымға өтеді. Алынған металсызданған қож құрылыс жасау материалдарына қолданылуға жарамды болады. Сонымен қатар, жанып тұрған қож ІІ реттік кедейлендіру барысында алынған қож конвертерлеуге жақсы қоспа бола алады, аса маңызды болатын бай штейндерді қаралы мысқа қайта өңдеу өзекті болып табылады, с. қ. бұл процесс жүктелген жылулық балансымен жүреді.

Түйін сөздер: конвертерлі қож, тотықсыздау, кедейленген қож, шойын, мыс құрамды балқыма, температура.

ABSTRACT

At the present time actually all plants changed over to autogenous melting of copper-containing concentrates use the flotation of converter slags (CS) dropping in tails about 0.55-0.90 % Cu; it is higher than copper content in commercial ore. The most part of iron, zinc, lead, and silicate component of CS is also dropping with flotation tails. The concentrate resulted from converter slag (CCS) contains magnetite and this fact affects negatively on running of smelt-furnace; moreover at magnetic separation of resulted concentrate a certain part of copper is dropping too. Goal of this work is to develop pyrometallurgical technique of CS processing with its complete utilization. The methodology of studies is to implement the crucible melting to select best parameters of reduction melting of burden material based on CCS. The technological solution of two-stage process has been shown: during the first stage at temperatures 1250-1300 °C copper is separated to metallized middling product and slag

composition is corrected; the latter at the second stage – at temperatures 1450-1500 °C, it is used for iron reduction with subsequent iron conversion into pig iron. The technique permits utilize completely all slag components. So 95 % of copper moves to metallized alloy, the slag of second stage of reduction contains only 0.02 % Cu, 2-5 % Fe, and 0.2 % of sulfur. Copper-containing alloys go to conversion; lead and zinc pass to fumes. Resulted demetallized slag can use in construction products. Moreover, the hot slag after second stage of degrading can use as excellent flux for conversion; it is particularly true in reprocessing of rich mattes to produce blister copper since this process runs with heavy heat balance.

Keywords: converter slag, reduction, degraded slag, pig iron, copper-containing alloy, high temperature, pyrometallurgy, blister copper

Поступила 13.03.2018

УДК 669.1/2 3/295:622 – 15:622.788/7 621.928.8
МРНТИ 53.37.35
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.7>

Комплексное использование
минерального сырья. № 2. 2018.

А. А. УЛЬТАРАКОВА^{1*}, М. И. ОНАЕВ¹, К. К. КАСЫМЖАНОВ¹, А. М. ЕСЕНГАЗИЕВ^{1,2}

¹ Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e-mail: ult.alma@mail.ru

² Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВКИ И КОНВЕРТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО РАСПЛАВА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА

Received: 19 February 2018 / Peer reviewed: 04 April 2018 / Accepted: 21 May 2018

Резюме: Разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата Масальского месторождения позволит получать железосодержащий сплав и ванадиевый продукт. Переработка масальского концентрата включает восстановительный обжиг, магнитную сепарацию огарка, плавление крупной фазы восстановленного металла и магнитной фракции огарка, а также дальнейшее конвертирование чугуна с получением ванадийсодержащего шлака и железосодержащего сплава. В данной работе основным направлением являлось определение оптимальных параметров плавки и конвертирования железосодержащего расплава с получением ванадийсодержащего шлака. Плавление магнитной фракции и класса +0,1 мм огарка после восстановительного обжига проводили при температурах 1400, 1450 и 1500 °C. Выявлено, что оптимальной температурой плавки класса +0,1 мм и магнитной фракции огарка является 1450 °C при выдержке 20 мин. Химический, минералогический и электронно-зондовый анализы полученных сплавов показали, что после плавления, фазы становятся более однородными, структурированными и магнитными. Состав железистой матрицы состоит на 88-90 % из восстановленного железа и включений марганца около 7 %. Агрегативная структура матрицы обусловлена наличием округлых, овальных обособлений с цементирующей массой, выявляемых при относительно больших увеличениях. Ванадий во всех пробах концентрируется в интерстициях между округлыми железистыми обособлениями. Углерод совместно с железом находится в крупных включениях. Состав полученных чугунов, мас. %: 88,3-90,2 Fe_{общ}; 0,286-0,354 V; 0,012-0,236 Ti; 3,54-4,06 C. Конвертирование чугунов проводилось на лабораторной установке, состоящей из камерной печи фирмы «Keji», расходомера воздуха, насоса для подачи воздуха 2FY-1B. Были определены параметры конвертирования чугунов: температурный интервал 1200-1450 °C, продолжительность 110 мин при подаче воздуха 5 - 10 л/мин. Получены ванадийсодержащие шлаки следующего состава, мас. %: 13,8-16,05 V₂O₅; 35,9-42,8 Fe_{общ}; 3,5-11,17 TiO₂; 3,78-17,66 SiO₂; 1,6-2,9 Cr; 5,95-9,5 Mn. Состав железосодержащих сплавов, мас. %: 96,8-97,1 Fe_{общ}; 0,11-0,26 Ti; 0,1-0,14 V; 0,78-1,2 C; 0,1-0,13 Si; 0,035-0,041 Cr; 0,3-0,4 Mn. Полученные чугуны и ванадиевые шлаки соответствуют по содержанию примесных компонентов существующим аналогам.

Ключевые слова: титаномагнетит, оксид железа, углерод, твердофазное восстановление, магнитная сепарация, плавление, чугун, конвертирование, ванадий, шлак

Введение. Рудные титаномагнетитовые концентраты (ТМК) по содержанию диоксида титана подразделяются на бедные (до 4 % TiO₂) и высокотитанистые (~ 10 % TiO₂). Восстановительную плавку бедных ТМК с

получением ванадиевого чугуна с 0,3-1,5 % V ведут в доменных печах (Россия, Китай). Ванадиевый чугун перерабатывают далее до стали дуплекс-процессом с получением ванадиевых шлаков [1-5].