

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ШЛАКОВ ПЛАВКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2020 г. Л.В. Соколовская, Б.К. Кенжалиев, С.А. Квятковский, А.С. Семенова, Р.С. Сейсембаев

Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), г. Алматы, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 20.12.19 г., доработана 29.01.20 г., подписана в печать 03.02.20 г.

Аннотация: Внедрение высокоэффективных автогенных способов плавки медных сульфидных концентратов привело к получению больших объемов богатых по меди шлаков. Существующие способы их переработки (такие, как флотационное обогащение, различные восстановительные плавки) в отдельных агрегатах малоэффективны и требуют значительных затрат. Использование печей Ванюкова для переработки медных концентратов позволяет осуществить восстановительную обработку шлаков в самом плавильном агрегате за счет создания отдельной восстановительной зоны. В связи с необходимостью обеднения медьсодержащих шлаков изучалась возможность их восстановительной переработки, для чего была проведена серия окислительных плавов шихты, включающей медные концентраты и кварцевый флюс, при $t = 1280\text{--}1300^\circ\text{C}$. Полученные шлаки подвергались восстановительной переработке и анализировались с использованием термического, рентгенофазового, минералогического, электронно-зондового и химико-аналитического методов. Температуры полного расплавления проб шлаков окислительных плавов отмечены в интервале $t = 1225\text{--}1280^\circ\text{C}$. В соответствии с минералогическими исследованиями основными фазами этих шлаков являются магнетит (Fe_3O_4) и фаялит ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), представленные крупными зернами. Кроме того, в пробах присутствуют сульфидные соединения: халькозин-борнитовые твердые растворы ($\text{Cu}_2\text{S}\text{--}\text{Cu}_5\text{FeS}_4$), сфалерит (ZnS), галенит (PbS). Восстановительная обработка полученных шлаков была проведена при $t = 1300^\circ\text{C}$ в присутствии активированного угля, после чего наблюдалось снижение содержания меди в шлаках в среднем на 0,45–0,65 %, содержание магнетита уменьшилось в 3,6–3,8 раз. В пробах шлака сформировались ярко выраженные крупные кристаллы фаялита, содержание которого резко возросло за счет восстановления магнетита, на границе зерен выделились металлизированные фазы с повышенными содержаниями свинца и цинка. Восстановительная обработка интенсифицирует следующие превращения: переход железа из одной степени окисления в другую ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) с образованием фаялита, коалесценция сульфидных включений, формирование штейновой фазы, содержащей медь и железо. Свинец и цинк при восстановительной переработке шлаков могут быть переведены в возгоны с дальнейшим их извлечением.

Ключевые слова: медные концентраты, плавка, шлаки, восстановительная обработка, химический состав, физико-химические превращения, магнетит, фаялит.

Соколовская Л.В. — канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр. лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО» (050010, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133). E-mail: l.sokolovskaya@satbayev.university.

Кенжалиев Б.К. — докт. техн. наук, проф., ген. директор, председатель правления АО «ИМиО». E-mail: bagdaulet_k@satbayev.university.

Квятковский С.А. — докт. техн. наук, зав. лабораторией пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО». E-mail: s.kwiatkowski@satbayev.university.

Семенова А.С. — магистр, вед. инженер лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО». E-mail: a.semenova@satbayev.university.

Сейсембаев Р.С. — магистр, инженер лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО». E-mail: r.seisembayev@satbayev.university.

Для цитирования: Соколовская Л.В., Кенжалиев Б.К., Квятковский С.А., Семенова А.С., Сейсембаев Р.С. Физико-химические превращения при восстановительной обработке шлаков плавки медных концентратов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-13-22.

Physical-chemical transformations during reduction treatment of copper concentrate smelting slags

L.V. Sokolovskaya, B.K. Kenzhaliev, S.A. Kvyatkovskiy, A.S. Semenova, R.S. Seisembayev

Satbayev University, Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

Received 20.12.2019, revised 29.01.2020, accepted for publication 03.02.2020

Abstract: Highly efficient autogenous methods introduced for smelting copper sulfide concentrates led to large volumes of copper-rich slags produced. Existing methods for their processing (such as flotation, various methods of reduction smelting) in separate units are ineffective and

require significant costs. The use of Vanyukov furnaces for copper concentrate processing allows for slag reduction treatment in the furnace itself by creating a separate recovery zone. Due to the need for depleting copper-containing slags, the possibility of their reduction treatment was investigated. For these purposes, the feed including copper concentrates and quartz flux was subjected to oxidizing smelting at $t = 1280 \pm 1300$ °C several times. The resulting slags were subjected to reduction treatment and analyzed using thermal, X-ray phase, mineralogical, electron probe and chemical analysis. The complete melting temperatures of oxidizing smelting slag samples are noted in the range of $t = 1225 \pm 1280$ °C. According to mineralogical studies, the main phases of these slags are magnetite (Fe_3O_4) and fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) represented by large grains. In addition, the samples contain sulfide compounds: chalcocite and bornite solid solutions ($\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_5\text{FeS}_4$), sphalerite (ZnS), galena (PbS). Slag reduction treatment was carried out at $t = 1300$ °C in the presence of activated carbon following by a decrease in the copper content in slags by an average of 0.45–0.65 % with the magnetite content reduced by 3.6–3.8 times. Slag samples featured strongly pronounced large fayalite crystals where the fayalite content increased sharply due to magnetite reduction with metallized phases reach in lead and zinc concentrated on grain boundaries. Reduction treatment intensifies the following transformations: the transition of iron from one oxidation state to another ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) to form fayalite, coalescence of sulfide inclusions, and formation of a matte phase containing copper and iron. During the reduction treatment of slags, lead and zinc can be sublimed with their further extraction.

Keywords: copper concentrates, smelting, slags, reduction treatment, chemical composition, physical-chemical transformations, magnetite, fayalite.

Sokolovskaya L.V. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., senior researcher of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC (050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133).
E-mail: l.sokolovskaya@satbayev.university.

Kenzhaliev B.K. — Dr. Sci. (Eng.), prof., general director — chairman of the board of the Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC.
E-mail: bagdaulet_k@satbayev.university.

Kvyatkovskiy S.A. — Dr. Sci. (Eng.), chief of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC. E-mail: s.kwiatkowski@satbayev.university.

Semenova A.S. — master of technical science, lead engineer of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC. E-mail: a.semenova@satbayev.university.

Seisembayev R.S. — master of technical science, engineer of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC. E-mail: r.seisembayev@satbayev.university.

For citation: Sokolovskaya L.V., Kenzhaliev B.K., Kvyatkovskiy S.A., Semenova A.S., Seisembayev R.S. Physical-chemical transformations during reduction treatment of copper concentrate smelting slags. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 13–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-13-22.

Введение

Основной тенденцией развития пирометаллургического производства меди является повышение комплексности использования сырья при постоянном совершенствовании технологий и оборудования, связанных с реконструкцией и модернизацией существующих производств. При этом необходимо учитывать изменение качества рудных материалов: низкое содержание меди и серы, высокая доля вредных примесей, повышенные концентрации свинца, цинка, мышьяка. В таких условиях основное направление развития медного производства — получение товарной продукции высокого качества, более низкое содержание цветных металлов во всех видах шлаков, включая конвертерные и шлаки огневого рафинирования, утилизация потока сернистого газа с минимальными выбросами в атмосферу [1–4].

С целью повышения эффективности и комплексности использования медного сырья разработаны автогенные процессы, широко внедренные в мировой практике медного производства. Автогенные плавки медного сырья в расплавах

(ПВ, Ausmelt, Isasmelt) в последнее время находят все большее применение на металлургических предприятиях [5–7]. Плавка Ванюкова (ПВ), имея высокую удельную производительность, возможность переработки сырья различного гранулометрического состава и влажности, получения богатых штейнов и газов по диоксиду серы и достаточно бедных по цветным металлам шлаков, кроме перечисленных достоинств обладает перспективами разнообразной эксплуатации при незначительных конструктивных усовершенствованиях. В процессе оптимизации технологического режима и конструкции ПВ возможна разработка эффективной технологии переработки сложных медных материалов и получения бедных отвальных шлаков [8–10].

Перспективным направлением при решении этой проблемы является создание зоны восстановительной обработки шлака в печи, имеющей плавильную и восстановительную части, разделенные перегородкой [11–15]. Такая конструкция печи позволит контролировать обеднение шлака,

разрушить магнетит, превратить его в фаялит, повысить извлечение меди в штейн, получить свинцово-цинковые возгоны. Вследствие чего исследования в направлении обеднения шлака по цветным металлам (меди, свинцу, цинку) и получения свинцово-цинковых возгонов в восстановительной зоне представляются актуальными и своевременными.

Целью работы являлось изучение закономерностей физико-химических превращений при окислительной плавке сульфидных медных концентратов и последующей восстановительной обработке шлаков для создания технологии переработки сырья в двухзонной печи ПВ.

Методика исследований

Была проведена серия окислительных и восстановительных плавов. На основании ранее изученных закономерностей зависимости температурного режима плавки, расхода кварцевого флюса, относительных потерь меди, количества отвального шлака от содержания меди в шихте принято содержание SiO_2 в шлаке около 30 % и выбрана температура плавки 1300 °C [16–18].

Условия проведения окислительных плавов были следующие: навеска шихты — 100 г (шихта с различным содержанием меди составлена из медных концентратов с добавлением кварцевого флюса), температура — 1300 °C, выдержка — 1 ч, расход кислородсодержащего дутья — 20 л/ч. Осуществляли плавки в алундовых тиглях с продувкой кислорода через алундовую трубку в течение всего процесса.

Восстановительной обработке подвергали шлаки окислительных плавов, для чего использовали активированный уголь, содержащий, мас. %: 74,3 C, 0,16 S, 1,12 Fe, 0,93 SiO_2 , 1,56 Al_2O_3 , при этом расход кислородсодержащего дутья составлял 5 л/ч, температура была 1300 °C, расход угля определяли по стехиометрии реакции восстановления магнетита, навеска шлака — 100 г, избыток угля — 10-кратный. Активированный уголь находился на поверхности шлака для создания высокого восстановительного потенциала в реакционном пространстве.

Для анализа физико-химических свойств шлаков выполнены термические исследования на приборе термического анализа «STA 449F3 Jupiter» (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия). Нагрев выполняли со скоростью 15 °C/мин в атмосфере

чистого аргона. Для обработки термограмм использовали программное обеспечение «NETZSCH Proteus».

Пробы шлаков также изучались на электронно-зондовом микроанализаторе (Electron Probe Micro-analyzer) марки JXA-8230 (JEOL, Япония). Электронно-зондовые исследования проводились в режимах COMPO (изображение минералов в обратно-рассеянных электронах), WDS (волно-дисперсионная спектроскопия) и EDS (энерго-дисперсионная спектроскопия).

Результаты и их обсуждение

Комплексная переработка сложного полиметаллического сырья в двухзонной печи ПВ предполагает наличие окислительной плавки на штейн и восстановительное обеднение шлаков, при этом зоны должны быть разделены так же, как и газовое пространство каждой из них.

Содержание основных компонентов шихты и продуктов окислительных плавов медных концентратов приведены в табл. 1.

Следует отметить, что концентрации свинца и цинка в шихте и шлаках выполненных экспериментов изменяются незначительно: в шихте — 1,8–2,2 % Pb и 2,2–2,8 % Zn; в шлаках — 1,5–1,8 % Pb и 3,0–3,5 % Zn.

Как свидетельствует анализ полученных результатов, доля меди в отвальных шлаках варьируется от 0,94 до 1,4 %, содержание магнетита (Fe_3O_4) в пробах шлака высокое и составляет 7,6–9,6 %. Полученные при окислительной плавке шлаки необходимо обеднять по меди, что предполагает перевод магнетита в фаялит, т.е. переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Пробы шлаков (см. табл. 1), полученных при окислительных плавках медных сульфидных концентратов, имеют термограммы, свидетельствующие о том, что последний этап плавления шлаков находится в интервале $t = 1225 \div 1280$ °C. На рис. 1 приведена термограмма шлака, содержащего 0,94 % меди.

На кривой ДТА отмечены эндотермические эффекты с максимальным развитием при $t = 979,8$ и 1126,4 °C. В области развития эффекта с экстремумом 979,8 °C на кривой ДТА плавится геденбергит ($\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), в области 1126,4 °C плавится основная масса пробы. Эндотермический эффект с экстремумом при $t = 1226,5$ °C на кривой dДТА — проявление последнего этапа плавления

Таблица 1

Содержание основных компонентов в шихте и продуктах окислительных плавов

Table 1. Content of main components in the feed and oxidizing smelting products

Содержание, %											Масса шлака, г
Шихта				Штейн			Шлак				
Cu	Fe	S	SiO ₂	Cu	S	Fe	Cu	SiO ₂	Fe	Fe ₃ O ₄	
17,2	27,3	27,8	14,4	58,7	22,6	16,0	0,94	31,3	39,6	7,6	45,0
18,2	26,8	28,3	14,8	54,9	23,2	18,8	0,96	30,9	39,1	8,2	45,3
18,9	26,4	28,8	14,1	53,2	23,8	19,1	0,98	30,7	39,2	8,7	45,8
19,1	24,3	29,1	14,3	59,9	23,4	15,6	1,02	30,4	39,8	8,8	44,9
19,3	27,4	29,0	13,9	58,8	21,4	17,9	1,04	30,2	39,2	8,9	45,6
19,8	27,2	29,3	13,2	54,6	21,9	19,8	1,15	30,1	38,9	9,0	46,9
20,2	27,1	29,2	13,4	55,7	91,8	19,7	1,20	30,0	39,5	9,2	47,8
20,4	27,5	29,4	12,8	54,2	21,8	20,0	1,25	29,9	39,7	9,4	48,0
20,7	27,2	29,3	12,4	55,1	21,7	17,7	1,40	29,8	39,9	9,6	48,4

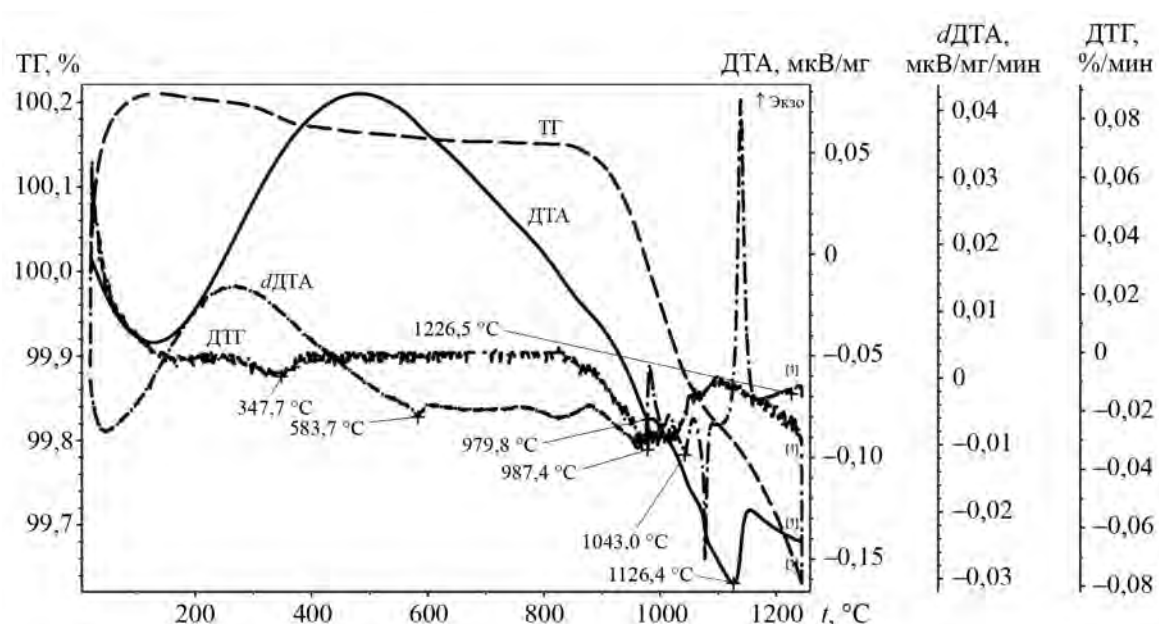


Рис. 1. Термограмма пробы шлака, содержащего 0,94 % меди

Fig. 1. Heat pattern of the slag sample containing 0.94 % copper

шлака. На кривой $dDTA$ зафиксированы дополнительные эндотермические эффекты с экстремумами при $t = 583,7$ и 1043 °C. Слабый эндотермический эффект с экстремумом при $t = 583,7$ °C на кривой $dDTA$ можно отнести к полиморфному превращению одного из сульфатов, а эндотермический эффект с экстремумом при $t = 1043$ °C связан с полиморфным превращением соединений типа шпинелей. Минимум на кривой DTG при $t = 347,7$ °C отражает дегидратацию соединений

железа, при $t = 987,4$ °C происходит разложение сульфата цинка.

Минералогический состав шлаков всех опытов идентичен и включает следующие фазы: магнетит $FeFe_2O_4$, представленный мелкими и крупными зернами, тонкими и крупными дендритоподобными сростками; деляфоссит $CuFeO_2$ в виде тонких иголок; диопсид $CaMgSi_2O_6$; фаялит Fe_2SiO_4 ; кроме того, по всему полю шлифа присутствуют включения сульфидного состава:

халькозин-борнитовый твердый раствор Cu_2S — Cu_5FeS_4 , галенит PbS , тонкие прожилки металлической меди, мелкие корочки металлического свинца, скопления из мелких зерен сфалерита ZnS (рис. 2, *а*). Увеличение изображения участка аншлифа до $\times 1000$ позволяет уточнить состав зерен и конфигурацию внедрения окисленных и сульфидных фаз (рис. 2, *б*).

Распределение элементов по аншлифу пробы, представленное на рис. 3, свидетельствует о рав-

номерном распределении между зернами оксидов железа, кремния, кальция, а также мелких сульфидных включений меди, свинца, цинка.

Выполненные рентгенофазовые исследования проб шлаков показывают, что основными фазами являются оксиды железа Fe_3O_4 , Fe_2O_3 (более 50 %), фаялит (~20 %), остальное — оксиды цинка, магния, алюминия, свинца.

Для оптимального разделения фаз штейна и шлака необходимо снизить содержание магнети-

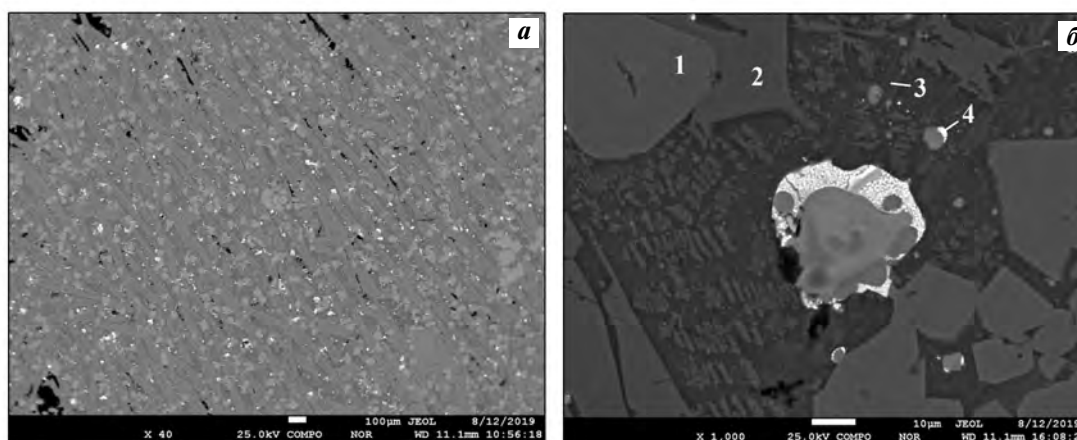


Рис. 2. Микроструктура пробы шлака, содержащего 0,94 % меди (*а*), с точками локального зондирования (*б*), состава, мас. %: 1 — 32,43 O, 59,52 Fe, 3,65 Zn; 2 — 34,77 O, 11,87 Si, 0,66 Ca, 46,51 Fe, 5,02 Zn; 3 — 42,39 O, 14,64 Si, 2,08 S, 4,96 Ca, 18,39 Fe, 7,38 Zn; 4 — 12,10 O, 1,38 Si, 7,64 S, 12,77 Fe, 3,55 Cu, 10,45 Zn, 11,92 Pb

Fig. 2. Microstructure of the slag sample containing 0.94 % copper (*a*), with local probing points (*b*), with the composition, wt. %: 1 — 32.43 O, 59.52 Fe, 3.65 Zn; 2 — 34.77 O, 11.87 Si, 0.66 Ca, 46.51 Fe, 5.02 Zn; 3 — 42.39 O, 14.64 Si, 2.08 S, 4.96 Ca, 18.39 Fe, 7.38 Zn; 4 — 12.10 O, 1.38 Si, 7.64 S, 12.77 Fe, 3.55 Cu, 10.45 Zn, 11.92 Pb

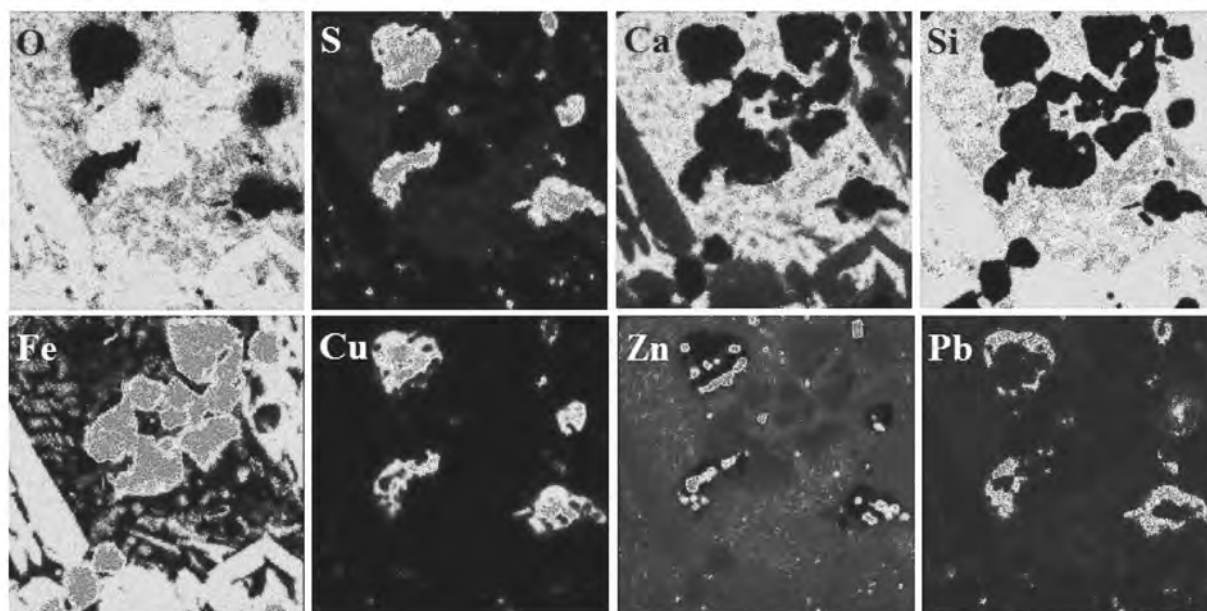


Рис. 3. Распределение элементов в пробе шлака, содержащего 0,94 % меди

Fig. 3. Distribution of elements in the slag sample containing 0.94 % copper

та Fe_3O_4 , повысить температуру до оптимального значения, увеличить поверхностное натяжение и уменьшить вязкость расплава, что возможно при введении восстановителя и создании восстановительной атмосферы, влияющих на перевод трехвалентного железа в двухвалентное [19–21].

В условиях жидкофазного режима степень восстановления твердым углеродом выше, чем оксидом углерода (CO), вследствие чего переход железа из трехвалентного в двухвалентное состояние повлечет процессы образования фаялита, укрупнение тонкой сульфидной взвеси и интенсификацию отстаивания сульфидных частиц в штейновую фазу [22–24]. Для решения этой проблемы проведены эксперименты, направленные на снижение содержания меди в шлаках и перевод магнетита в фаялит. Результаты химического анализа шлака после восстановительной обработки приведены в табл. 2.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что восстановительная обработка шлаков позволила значительно снизить содержание меди в шлаках (на 0,45–0,65 %), а также долю свинца и цинка (на 0,9–1,5 и 2,2–2,6 % соответственно); количество магнетита уменьшилось на 5,6–7,0 %.

Термические исследования показали, что температуры плавления шлаков снизились и находятся в интервале 1125–1180 °C. На рис. 4 приведена термограмма шлака, содержащего 0,4 % Cu. Уста-

новлено, что на кривой ДТА проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при температурах 987,1 и 1129,4 °C. На кривой $d\text{ДТА}$ зафиксирован слабый эндотермический эффект с экстремумом при $t = 576,4$ °C. На кривой ДТГ выявлены минимумы при $t = 345,7$ и 881,7 °C. В области развития эффекта с экстремумом при $t = 987,1$ °C на кривой ДТА отмечено плавление геденбергита ($\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), а при $t = 1129,4$ °C плавится основная масса пробы. Минимум на кривой ДТГ при $t = 345,7$ °C отражает выгорание углерода, а при $t = 881,7$ °C — проявление углерода из более глубоких слоев пробы.

По данным рентгенофазового качественного анализа, в пробе значительно возросло количество фаялита (в 3–4 раза), а фазы, содержащей магнетит, не обнаружено.

Минералогический анализ проб шлаков после восстановительной обработки показал, что по всему полю аншлифа расположены крупные зерна фаялита ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), тонкие прожилки металлического свинца, цинка, меди, диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (слегка буроватый, анизотропный), а также стекло бесцветное, изотропное. При изучении проб восстановленного шлака с помощью электронно-зондового микроанализа установлено, что структура шлака изменилась (рис. 5, а) — на границе зерен выделились металлизированные фазы, содержащие повышенное содержание свинца и цинка. Анализ изменения фазового состава проб шлаков

Таблица 2
Содержание основных компонентов в шлаках

Table 2. Content of main components in slags

Содержание, %								Расход угля по стехиометрии (74,3 % C), г
Шлак, полученный при окислительной плавке				Шлак после восстановительной обработки				
Cu	Fe ₃ O ₄	Pb	Zn	Cu	Fe ₃ O ₄	Pb	Zn	
0,94	7,6	1,6	3,1	0,40	2,0	0,3	0,9	0,529
0,96	8,2	1,6	3,2	0,49	2,2	0,6	0,9	0,571
0,98	8,7	1,5	3,1	0,55	2,3	0,5	0,8	0,606
1,02	8,8	1,7	3,3	0,58	2,3	0,4	0,7	0,613
1,04	8,9	1,8	3,0	0,60	2,4	0,3	0,8	0,619
1,15	9,0	1,6	3,4	0,64	2,5	0,5	0,9	0,627
1,20	9,2	1,6	3,5	0,68	2,5	0,7	1,1	0,640
1,25	9,4	1,8	3,3	0,70	2,6	0,6	1,0	0,654
1,40	9,6	1,7	3,5	0,75	2,6	0,7	1,2	0,668

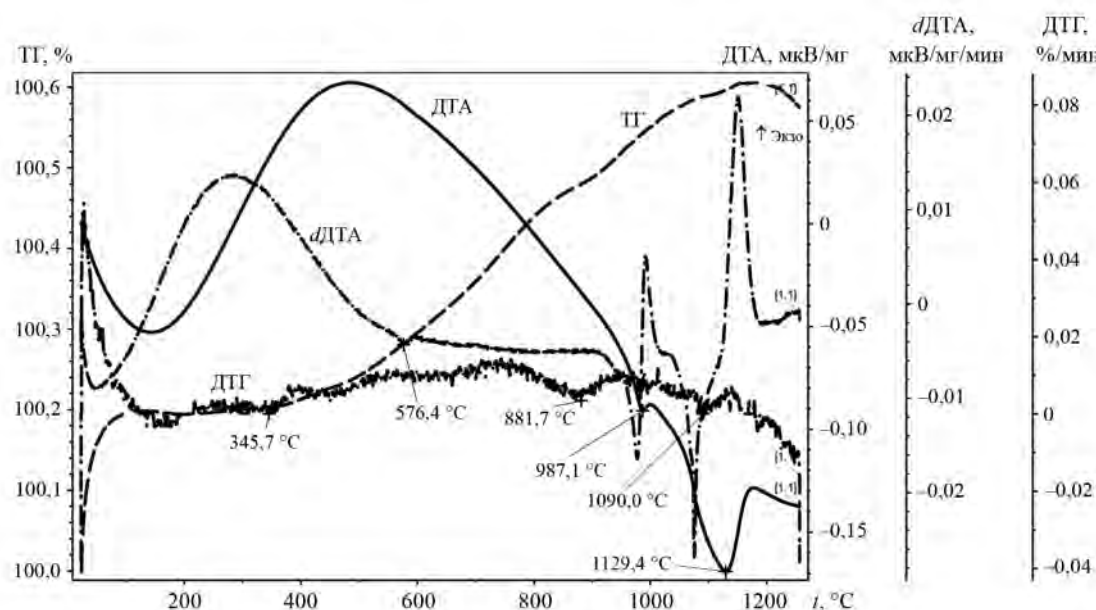


Рис. 4. Термограмма шлака, содержащего 0,4 % меди

Fig. 4. Heat pattern of slag containing 0.4 % copper

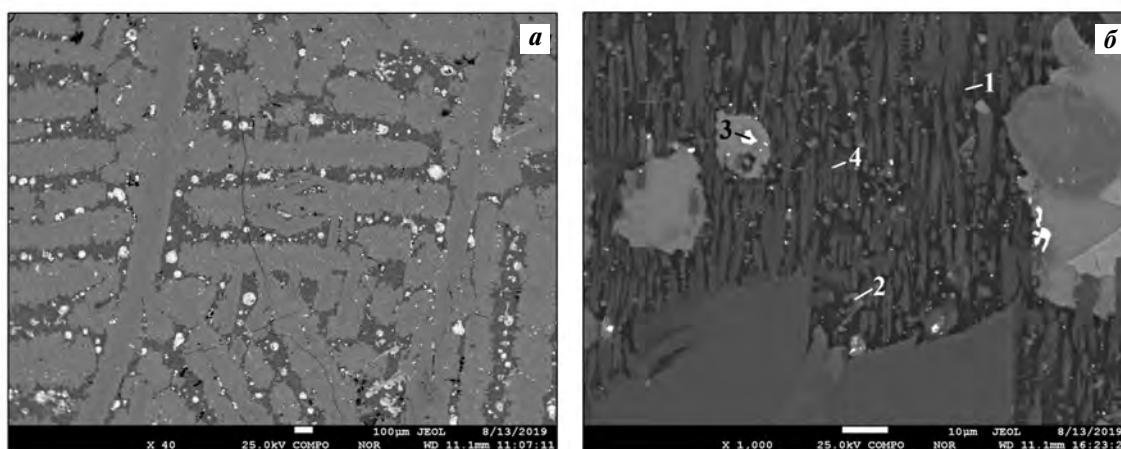


Рис. 5. Микроструктура пробы шлака, содержащего 0,4 % меди (а), с точками локального зондирования (б) состава, мас. %: 1 – 41,81 O, 16,17 Si, 0,94 S, 4,31 Ca, 14,71 Fe, 2,76 Zn; 2 – 19,69 O, 10,54 Si, 10,90 S, 3,43 Ca, 17,47 Fe, 18,81 Zn; 3 – 4,91 S, 4,65 Fe, 13,19 Zn, 58,61 Pb; 4 – 38,47 O, 14,83 Si, 1,53 S, 8,25 Ca, 22,51 Fe, 0,74 Cu, 4,08 Zn

Fig. 5. Microstructure of the slag sample containing 0.4 % copper (a), with local probing points (b) with the composition, wt. %: 1 – 41.81 O, 16.17 Si, 0.94 S, 4.31 Ca, 14.71 Fe, 2.76 Zn; 2 – 19.69 O, 10.54 Si, 10.90 S, 3.43 Ca, 17.47 Fe, 18.81 Zn; 3 – 4.91 S, 4.65 Fe, 13.19 Zn, 58.61 Pb; 4 – 38.47 O, 14.83 Si, 1.53 S, 8.25 Ca, 22.51 Fe, 0.74 Cu, 4.08 Zn

после восстановления при увеличении изображения до $\times 1000$ определяет полноту протекания процесса (рис. 5, б).

Распределение по элементам восстановленных проб шлаков свидетельствует об уменьшении содержания меди в шлаках и увеличении доли таких элементов, как железо, свинец, цинк (рис. 6).

В сравнении с результатами проб шлаков после

окислительной плавки в пробах восстановленного шлака отмечаются ярко выраженные крупные кристаллы фаялита, причем количество его после восстановления возрастает в несколько раз. Отмечаются металлизированные включения с образованием штейновой фазы, которая легко отстаивается от общей массы шлака за счет произошедших фазовых превращений.

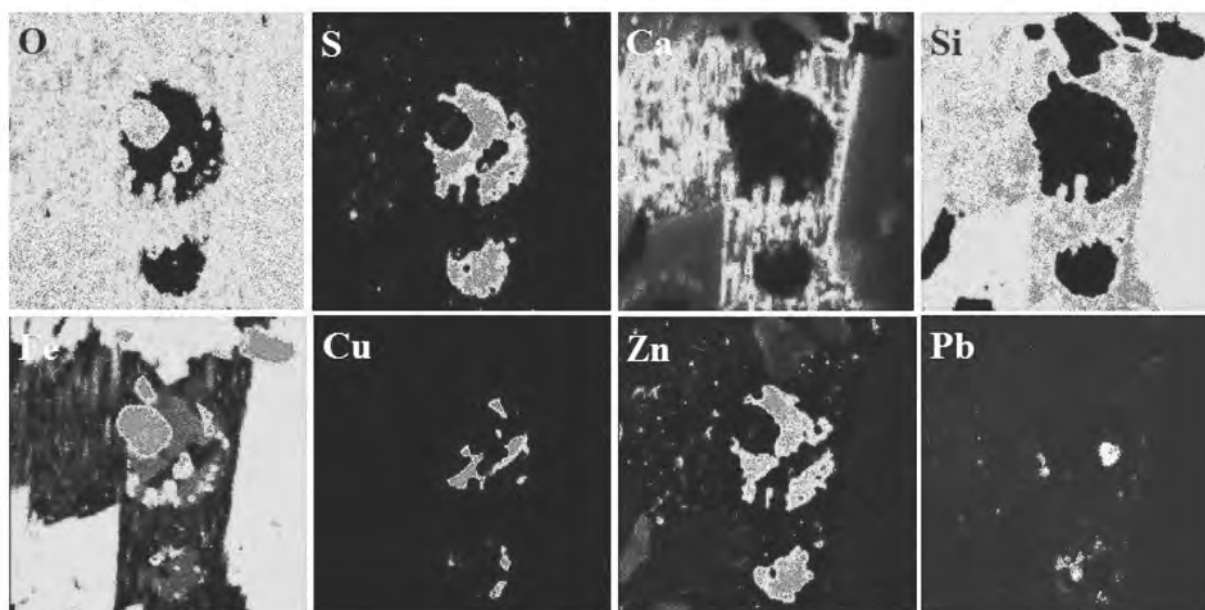


Рис. 6. Распределение элементов в пробе шлака, содержащего 0,4 % меди

Fig. 6. Distribution of elements in the slag sample containing 0.4 % copper

Выводы

1. В связи с тенденцией развития медного производства к повышению содержания цветных металлов в получаемых штейнах возникает проблема обеднения образующихся при этом шлаков. Выполненными исследованиями показана необходимость обеднения шлаков восстановительной обработкой. Получение богатых по меди штейнов (53,2—59,9 % Cu) при окислительной плавке медной сульфидной шихты привело к образованию шлаков, содержащих 0,94—1,40 % Cu и 7,6—9,6 % магнетита.

2. Восстановительная обработка шлака снижает количество трехвалентного железа, т.е. происходит разрушение магнетита, при этом железо переходит в фалялит, содержание магнетита снижается до 2,0—2,6 %, что приводит к уменьшению содержания меди в шлаках до 0,40—0,75 %. Рентгенофазовым и минералогическим методами анализа показано, что ~80÷90 % основного вещества шлака составляет фалялит.

3. Эффективность процесса восстановительной обработки обуславливается температурным режимом, временем восстановления, способом подачи восстановителя. Исследованиями установлено, что оптимальная температура восстановительной обработки, составляющая 1280—1300 °C, обеспечивает полное расплавление шлака. При

восстановлении шлаков наблюдаются разрушение магнетита, образование упорядоченной структуры фалялита и формирование металлизированной фазы, включающей сульфиды меди и железа, которые переходят в штейновую фазу. Кроме того, происходит интенсивная возгонка легколетучих свинца и цинка, содержание которых в шлаках после восстановления снижается в 3—5 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках выполнения программы № BR05236406.

Funding: *The research was funded by the Science Committee under the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan as part of implemented Program № BR05236406.*

Литература/References

1. Bellemans I., De Wilde E., Moelans N., Verbeken K. Metal losses in pyrometallurgical operations — A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 255. P. 47—63. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.08.001>.
2. Guo Z., Pan J., Zhu D., Congcong Y. Mechanism of composite additive in promoting reduction of copper slag to produce direct reduction iron for weathering resistant steel. *Powder Technol.* 2018. Vol. 329. P. 55—64. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.063>.
3. Guo Z., Pan J., Zhu D., Zhang F. Innovative methodolo-

- gy for comprehensive and harmless utilization if waste copper slag via selective reduction-magnetic separation process. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 187. P. 910–922. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.264>.
4. Sarfo P., Wyss G., Ma G., Das A., Young C. Carbothermal reduction of copper smelter slag for recycling into pig iron and glass. *Miner. Eng.* 2017. Vol. 107. P. 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.006>.
 5. Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. Развитие автогенных процессов в металлургии меди и никеля. *Цвет. металлы.* 2003. No. 7. С. 58–63.
Ryabko A.G., Tsemekhman L.Sh. The development of autogenous processes in the metallurgy of copper and nickel. *Tsvetnye metally.* 2003. No. 7. P. 58–63 (In Russ.).
 6. Лазарев В.И., Спесивцев А.В., Быстров В.П., Ладин Н.А., Зайцев В.И. Развитие плавки Ванюкова с обеднением шлаков. *Цвет. металлы.* 2000. No. 6. С. 33–36.
Lazarev V.I., Spesivtsev A.V., Bystrov V.P., Ladin N.A., Zaitsev V.I. The development of Vanyukov smelting with depletion of slag. *Tsvetnye metally.* 2000. No. 6. P. 33–36 (In Russ.).
 7. Okanigbe D.O., Popoola A.P.I., Adeleke A.A., Otunniyi I.O., Popoola O.M. Investigating the impact of pretreating a waste copper smelter dust for likely higher recovery of copper. In: *Procedia 2nd Int. conf. on sustainable materials processing and manufacturing (SMPM 2019)* (8–10 March 2019). Johannesburg: University of Johannesburg, 2019. P. 430–435.
 8. Wang Q.-m., Guo X.-y., Tian Q.-h. Copper smelting mechanism in oxygen bottom-blown furnace. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2017. Vol. 27. Iss. 4. P. 946–953. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60110-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60110-9).
 9. Chen C., Zhang L., Jahanshahi S. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting process. *Metall. Mater. Trans. B.* 2010. Vol. 41. Iss. 6. P. 1175–1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>.
 10. Gonzalea C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M. Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project. *Scand. J. Metall.* 2005. Vol. 34. Iss. 2. P. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00740.x>.
 11. Мартиросян В.А., Сасунцян М.Э. Исследование шлаков металлургических заводов Армении при тонком измельчении. *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2019. Т. 62. No. 1. С. 8–14. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-1-8-14>.
Martirosyan V.A., Sasuntsyan M.E. Slags of the metallurgical plants of Armenia at fine grinding. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya.* 2019. Vol. 62. No. 1. P. 8–14 (In Russ.).
 12. Цымбулов Л.Б., Колосова Е.Ю., Князев М.В. Термодинамический анализ равновесия между шлаком и черновой медью в двухзонной конвертерной печи Ванюкова. *Цвет. металлы.* 2009. No. 7. С. 30–35.
Tsybulov L.B., Kolosova E.Yu., Knyazev M.V. The thermodynamic analysis of equilibrium between slag and blister copper in Vaniukov two. *Tsvetnye metally.* 2009. No. 7. P. 30–35 (In Russ.).
 13. Комков А.А., Быстров В.П., Федоров А.Н. Исследование поведения меди и никеля при глубоком окислении штейна в присутствии шлака. *Цвет. металлы.* 2006. No. 9. С. 11–15.
Komkov A.A., Bystrov V.P., Fedorov A.N. Investigation of the behavior of copper and nickel during the deep oxidation of matte in the presence of slag. *Tsvetnye metally.* 2006. No. 9. P. 11–15 (In Russ.).
 14. Комков А.А., Быстров В.П., Рогачев М.Б. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова. *Цвет. металлы.* 2006. No. 5. С. 17–24.
Komkov A.A., Bystrov V.P., Rogachev M.B. Distribution of impurities during melting of copper sulfide raw materials in Vanyukov furnace. *Tsvetnye metally.* 2006. No. 5. P. 17–24 (In Russ.).
 15. Русаков М.Р. Конструкция обеднительного агрегата для процесса высокоинтенсивного обеднения шлака. *Цвет. металлы.* 2006. No. 10. С. 28–33.
Rusakov M.R. The design of the depletion unit for the process of high-intensity depletion of slag. *Tsvetnye metally.* 2006. No. 10. P. 28–33 (In Russ.).
 16. Кенжалиев Б.К., Квятковский С.А., Кожяхметов С.М., Соколовская Л.В., Семенова А.С. Обеднение отвальных шлаков Балхашского медеплавильного завода. *Комплекс. использ. минер. сырья.* 2018. No. 3. С. 45–53. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.16>.
Kenzhaliev B.K., Kvyatkovskii S.A., Kozhakhmetov S.M., Sokolovskaya L.V., Semenova A.S. Depletion of waste slag of Balkhash copper smelter. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya.* 2018. No. 3. P. 45–53 (In Russ.).
 17. Кенжалиев Б.К., Квятковский С.А., Кожяхметов С.М., Соколовская Л.В., Кенжалиев Э.Б., Семенова А.С. Отработка технологических параметров обеднения отвальных шлаков Балхашского медеплавильного завода. *Металлург.* 2019. No. 7. С. 78–83.
Kenzhaliev B.K., Kvyatkovskii S.A., Kozhakhmetov S.M., Sokolovskaya L.V., Kenzhaliev E.B., Semenova A.S. Determination of optimum production parameters for depletion of balkhash copper-smelting plant dump slags. *Metallurgist.* 2019. Vol. 63. Iss. 7–8. P. 759–765. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00886-9>.
 18. Бекенов М.С., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С. Переработка сульфидных концентратов

- в печи Ванюкова с обеднением шлаков по меди. *Комплекс. использ. минер. сырья*. 2010. No. 5. С. 14—20.
- Bekenov M.S., Sokolovskaya L.V., Kvyatkovskaya M.N., Semanova A.S. Processing sulfide concentrates by Vanyukov smelting with decrease content copper in slag. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2010. No. 5. P. 14—20 (In Russ.).
19. Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И. Карботермическое восстановление металлов в системе $\text{FeS}-\text{Cu}_{1.96}\text{S}-\text{CaO}$. *Металлы*. 2019. No. 2. С. 25—32.
- Selivanov E.N., Gulyaeva R.I. Carbothermic reduction of metals in the $\text{FeS}-\text{Cu}_{1.96}\text{S}-\text{CaO}$ system. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2019. Iss. 3. P. 216—222. <https://doi.org/10.1134/S003602951903011X>.
20. Charkin D.O., Sadakov A.V., Omel'yanovskii O.E., Kazakov S.M. Synthesis, crystal structure, and properties of novel perovskiteoxychalcogenides, $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Ch}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). *Mater. Res. Bull.* 2010. Vol. 45. Iss. 12. P. 2012—2016. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.07.023>.
21. Gulyaeva R., Selivanov E., Mansurova A. Kinetics of the calcium oxysulfides redaction by carbon monoxide. *Defect Diffusion Forum*. 2009. Vol. 283—286. P. 539—544. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.539>.
22. Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Термодинамический анализ процессов восстановления оксидов железа с использованием углерода и паров воды. *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2019. Т. 62. No. 5. С. 394—406. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-394-406>.
- Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Thermodynamic analysis of iron oxides reduction using carbon and water vapour. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*. 2019. Vol. 62. No. 5. P. 394—406 (In Russ.).
23. Avarmaa K., Klemettinen L., O'Brien H., Taskinen P. Urban mining of precious metals via oxidizing copper smelting. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 133. P. 95—102. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.006>.
24. Shui L., Cui Z., Ma X., Rhamdhani M.A., Nguen A.V., Zhao B. Understanding of bath surface wave in bottom blown copper smelting furnace. *Metall. Mater. Trans. B*. 2016. Vol. 47. Iss. 1. P. 135—144. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0466-z>.