

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 3, Number 423 (2017), 175 – 184

Ye. A. Sit'ko¹, B. M. Sukurov¹, Ye. A. Ospanov², O. S. Medvedev²

¹Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan,

²Kazakhmys Corporation LLP, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: bsukurov@gmail.com

THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT OF CONVERTER SLAGS FROM BALKHASH COPPER-SMELTING PLANT ON THEIR STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION

Abstract. The object of studies was converter slag of Balkhash Copper-Smelting Plant in initial state and after heat treatments. There were used methods of mineralogical analysis, X-ray phase semi-quantitative analysis, scanning electron microscopy with electron probe microanalysis, and chemical analyses. It was shown that initial converter slag and its heat treated samples have identical matrices with almost complete coincidence of the mineral and phase compositions. A distinguishing feature is a quantitative ratio of mineral components in the slag bulk. Almost all iron is oxidized and has the form of fayalite, hortonolite, magnetite, and magnetite with other elements (Si, Cu, Zn, and Al) included into its lattice. All slag samples demonstrate the association of sulphur with copper only; the latter is also observed in the native state. Free grains of metallic copper are occasionally decorated with chalcosine. Lead occurs both in copper-containing grains and in melted slag. Zinc occurs both in silicate and ferrous oxide melts. In metallized copper and lead compounds arsenic and antimony are observed sometimes in large quantities. A slow cooling of converter slag assist to decreasing of sulphide-metallic suspension in the melt and its coarsening, but fine suspension (less than 20 mkm) is high.

Key words: converter slag, magnetite, heat treatment, structural studies, mineral and phase composition.

УДК 669.333.43

Е. А. Ситько¹, Б. М. Сукуров¹, Е. А. Оспанов², О. С. Медведев²

¹АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан,

²ТОО «Корпорация Казахмыс», Алматы, Казахстан

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ БАЛХАШСКОГО МЕДЬЗАВОДА НА ИХ СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Аннотация. Объектом исследования служил конвертерный шлак Балхашского медьзавода в исходном состоянии и после его термообработки. С помощью минералогического, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа установлено, что исходный конвертерный шлак и термически обработанные его пробы имеют идентичные матрицы с практически полным совпадением минерального и фазового составов. Отличительным признаком является количественное соотношение минеральных составляющих в шлаковой массе. Практически все железо окислено и находится в виде: фаялита, гортонолита, магнетита и магнетита с входящими в его решетку другими элементами (Si, Cu, Zn и Al). Структура всех образцов шлака указывает на ассоциацию серы только с медью, которая также выявляется и в самородном виде. Свободные зерна металлической меди иногда окаймлены халькозином. Свинец обнаружен как в медьсодержащих зернах, так и в шлаковом расплаве. Цинк содержится как в силикатных, так и в железистых оксидных расплавах. Медленное охлаждение конвертерного шлака способствует

некоторому снижению сульфидно-металлической взвеси в объеме расплава и её укрупнению, но вкрапленность тонкой взвеси (менее 20 мкм) остается высокой.

Ключевые слова: конвертерный шлак, магнетит, термообработка, структурные исследования, минеральный и фазовый состав.

Введение. При пирометаллургической переработке медьсодержащих руд черновую медь получают конвертированием штейнов в присутствии флюсов, в качестве которых обычно используют кремнистые руды [1]. Конвертерные шлаки раньше перерабатывали в плавильных печах вместе с шихтой, но при переходе на автогенную плавку с получением магнетитсодержащих шлаков практически все медеплавильные заводы перешли на их флотацию. Флотации подвергают или медленно охлаждаемый шлак, что позволяет укрупнить механическую взвесь с перераспределением массовой доли меди в сторону образования вторичных медных минералов, или гранулированный, после его предварительного обеднения, часто вместе с печным шлаком автогенной плавки, в отдельном агрегате [2-5].

Несмотря на большое число работ, посвященных этому вопросу [3, 6-16], экстраполировать имеющиеся данные на шлаки, получаемые другими медьзаводами неправомерно, так как для таких сложных систем, как металлургические расплавы, общие закономерности пока не установлены [7].

На Балхашском медьзаводе ТОО «Kazakhmys Smelting» (БМЗ) конвертируют штейны, содержащие 45-58 % меди, 14-24 % железа, 3-6 % свинца, 1,5-4,2 % цинка, 22-25 % серы и получают конвертерные шлаки, содержащие 4-8 % меди при отношении механических и электрохимических потерь 60-80 и 20-40 %, соответственно.

Такое содержание механической взвеси связано, в основном, с холодным ходом конвертера, что обусловлено, в свою очередь, несколькими причинами: поступлением на конвертирование холодного штейнового расплава; переработкой полиметаллических богатых по меди штейнов, которая проходит с напряженным тепловым балансом, из-за нехватки FeS; отсутствием подтопки конвертеров при любых остановках процесса, что практикуется на 80 % всех предприятий в мире [17]; использованием флюсовой руды с широким интервалом по содержанию кремнезема.

Холодный ход конвертера увеличивает содержание магнетита в шлаке и его вязкость.

Такой переокисленный шлак, совместно с собственной бедной рудой, измельчают до фракции -74 мкм (60-65 %) и флотируют, получая некондиционный медный концентрат, содержащий, % масс.: 10,4-26,0 Cu; 8,6-33,5 S; 10,3-29,7 SiO₂ и 12,7-33,2 Fe_{общ.}, в котором, по данным 2015 года, 1,9-21,7 % железа находится в виде магнетита. В хвостах после обогащения, содержится около 0,9 % меди.

Цель данной работы – оценка влияния режима охлаждения конвертерного шлака на его структуру и форму нахождения металлов в нем.

Материалы и методика эксперимента. Для исследований был использован конвертерный шлак, отобранный на тарном участке БМЗ (проба 1) и опробовано несколько вариантов его термической обработки. Тигель с навеской промышленного конвертерного шлака (40 г) загружали в предварительно нагретую до заданной температуры (1250 °С) печь, выдерживали, для расплавления шлака, 0,5 часа, а затем охлаждали до температур 1100, 1000 или 900 °С со скоростью 0,2-0,3 град/с, выдерживали при этой температуре 1 час и отключали печь. Тигель с навеской шлака оставался в печи (пробы 3, 4, 5, соответственно). Скорость охлаждения расплава при этом постепенно снижалась до 0,08-0,03 град/с. По второму варианту после расплавления шлака в течение 0,5 часа при 1250 °С печь отключали, и расплав охлаждали вместе с печью (проба 6) или закаливали на воздухе на массивной металлической плите (проба 2). Все эксперименты проводились в воздушной атмосфере; температуру в изотермической зоне печи контролировали платиновой термопарой.

Кроме того, были отобраны пробы непосредственно при сливе шлака из конвертера, пересечением струи, «на ломок», то есть с быстрой его закалкой.

Химический состав шлака тарного участка, % масс.: 4,97 Cu; 5,3 Pb; 3,3 Zn; 41,3 Fe; 20,1 SiO₂; 0,3 CaO; 0,58 MgO; 4,2 Al₂O₃; 1,08 S. Состав конвертерного шлака одной плавки изменялся по сливам в пределах, % масс.: 3,9-4,2 Cu; 1,7-2,6 Pb; 5,0-5,1 Zn; 40,6-43,5 Fe; 20,3-22,4 SiO₂; 1,0-1,4 CaO; 9,5-11,1 MgO; 0,76-1,1 S.

Для изучения исходных шлаков и термически обработанных образцов были использованы методы: минералооптико-минералогического анализа (микроскоп Leica DM2500P) в полированных и прозрачных (исходная и закаленная пробы) шлифах и иммерсионных средах, рентгенофазового полуквантитативного (D8 ADVANCE «BRUKER»), рентгеноспектрального микроанализа с растровой электронной микроскопией – РЭМ-РСМА (JEOL JXA-8230), а также рентгенофлуоресцентный (Venus 200 PANalytical B.V.) и химический анализы.

Результаты исследований и их обсуждение. Были проведены минералогический и рентгенофазовый структурный анализы проб, которые показали, что состав матрицы (нерудных минералов и окисленного железа) закаленных проб (I-IV сливы) и проб, прошедших определенную температурную обработку (пробы 1-6), характеризуется почти полным совпадением минерального состава (таблица 1). В термически обработанных пробах (1-6) уменьшается фаза магнетита, но появляется магнетит с входящим в его решетку кремнием - $\text{Fe}_{2,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_4$; почти в половину уменьшается содержание фаялита, из-за окисления двухвалентного железа, а его остаток трансформируется в гортонолит – также минерал группы оливина - $2(\text{Fe}_{0,85}\text{Mg}_{0,15})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, промежуточный минеральный вид в изоморфном ряду форстерит-фаялит, но несколько более богатый форстеритовой молекулой (таблица 1). Последние данные согласуются с результатами исследования конвертерного шлака работы [18].

Таблица 1 – Фазовый состав шлаков до и после термической обработки, % масс.

Table 1 – Phase content of the slag before and after heat treatment, % mas.

№ слива, пробы	Фаялит*	Магнетит	Оксид железа с кремнием	Шпинель	Ганит	Феррит	Периклаз	Медь металлическая
I слив	27,5	24,4	–	15,3	13,3	6,6	9,5	3,5
II слив	32,2	12,3	–	23,0	18,4	9,6	–	4,5
IV слив	29,2	18,4	–	19,4	13,3	6,6	9,5	3,5
1	71,2	28,8	–	–	–	–	–	–
2	38,6	12,2	49,2	–	–	–	–	–
3	41,1	11,5	47,5	–	–	–	–	–
4	42,9	11,8	45,3	–	–	–	–	–
5	40,7	25,1	34,2	–	–	–	–	–
6	45,1	15,3	39,6	–	–	–	–	–

*В пробах 2–6 вместо фаялита присутствует гортонолит.

В закаленных пробах I-IV сливов выявлены фазы: магнетита (Fe_3O_4), фаялита (Fe_2SiO_4) и гортонолита [$2(\text{Fe}_{0,85}\text{Mg}_{0,15})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$], феррита ($(\text{Zn}_{0,15}\text{Fe}_{0,7}\text{Mg}_{0,15})(\text{Al}_{0,5}\text{FeCu}_{0,7})\text{O}_4$), шпинели ($(\text{Mg}_{0,374}\text{Al}_{0,626})(\text{Al}_{1,782}\text{Mg}_{0,012})\text{O}_4$), ганита ($(\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_{0,7})\text{Al}_{1,7}\text{O}_4$).

Структура всех шлаков зернистополосчатая, с чередованием тонко- и длиннопризматических кристаллов фаялита и силикатной, менее железистой шлаковой фазы, обычно включающей в себя оксид свинца, на фоне которых в виде идиоморфных зерен присутствуют магнетит, маггемит и оксид железа с кремнием. Такая же структура конвертерного шлака отмечается в работах [4, 14, 18]. В пробах (1-6) присутствует стекло, заполняющее промежутки между зернами фаялита и силикатной Fe-Pb шлаковой фазы, составляющее первые проценты.

Медь находится в пробах в виде тонкодисперсной и мелкозернистой взвеси, как в свободных зернах, так и в виде включений в халькозине. Халькозин представлен высокотемпературной разновидностью кубической сингонии – дигенитом. Похожая структура тонкой медьсодержащей взвеси в железосиликатных шлаках, при быстром их охлаждении, наблюдалась и в работах [4, 5, 19].

РЭМ-РСМА термически обработанных шлаков позволил уточнить данные минералогического анализа (таблица 2). При этом был выяснен сложный состав взвешенных корольков.

Как видно из представленных в таблице 2 данных, пределы содержаний основных компонентов в закаленных (I-IV сливы) и термически обработанных шлаках (пробы 1,2) близки между

Таблица 2 – Состав окисленных фаз исследованных образцов шлаков по данным РСМА, %

Table 2 – Content oxidated phases searched samples of the slag EPMA, %

Фаза	№ слива, пробы	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
Магнетит-шпинелид	I	33-34	–	1,8-2,0	0,4-2,3	0-0,3	0-0,2	56-61	0-0,13	3,6-3,8	0-1,5
	II	35-36	–	2,2-2,3	1,5-2,1	0,1-0,3	0,14	54,8-55	0-0,12	4,3-4,5	0,7-0,8
	IV	34,3	–	1,6	1,0	–	–	59,0	–	4,03	–
	1	33,3	–	1,6	0,19	–	–	61,6	–	3,15	–
	2	35-38	–	2-2,4	0-0,7	–	–	56-60	–	2,4-3,5	–
	3	35,7	–	1,7	0,13	–	–	59,7	–	2,7	–
	4	31-35	–	1,7-2,5	0-0,3	–	–	59-64	–	3-3,3	–
	5	33,3	–	1,3	–	–	–	62,7	–	2,8	–
	6	34,8	–	2,0	–	–	–	60,2	–	3,0	–
Фаялит	I	36-38	0,7-1,1	1,1-1,7	13-14	1,7-1,0	0,5-0,8	33-38	0-1,0	5,7-6,8	1,7-5,2
	II	38-40	0,4-1,2	0,2-1,5	12-14	0,1-1,5	0,3-1,1	30-42	–	6,1-6,8	0-5,2
	IV	36,5	0,63	1,27	14,0	1,0	0,57	34,4	0,79	6,90	4,02
	1	39-40	0,3-0,6	0-1,3	12-14	0-0,9	0-0,3	30-44	–	4,5-4,8	0-6
	2	38-39	0,4-0,8	1,4-1,9	13-16	0,7-1,1	0,4-0,5	32-33	0,3-1,4	4,6-4,8	4-6
	3	38,4	0,8	–	11,6	–	–	44,6	–	–	–
	4	35-38	0,8	–	12-13	–	–	44-46	–	4,5-6,0	–
	5	36,8	0,7	–	11,8	–	–	45,0	–	5,7	–
	6	38,7	0,3	–	11,8	–	0,15	39,8	0,03	6,23	–
Fe-Pb силикат	I	34-37		2,2-2,8	15-16	1,7-1,8	2-2,5	16-19	0-1,1	6,3-7,8	16-18,5
	II	37-39		3,4-3,9	16-18	2,3-2,5	2,6-2,7	15-16	0,3-0,8	6,3-6,9	14-14,4
	IV	30-34		1,9-2,3	15-17	1,2-1,9	2-2,7	13-18	0,4-1,6	7,6-8,4	17-26,6
	1	30-33	–	3,1-4,5	16-17	1,2-1,5	1,1-1,5	9,6-9,8	–	3,6-4,5	30-31
	2	34-38	0-0,4	1,4-3,1	12-18	0,7-1,3	0,5-1,8	12-33	0-1,4	4,4-5	10-25
	3	34-35	–	3-5	11-18	1-1,3	0,6-1,8	12-36	–	4,4-5	10-25
	4	33-38	–	3,3-5,3	19-20	1,8-2,1	1,2-1,7	7,2-15	–	3,1-4,0	20-26
	5	36,0	–	4,1	20,0	2,0	1,8	7,2	0,51	3,0	25,6
	6	37,7	–	3,7	20,6	1,8	1,8	7,7	–	3,1	20,5

собой, за исключением фазы шпинелидов первых двух сливов. При отборе проб резко охлажденного шлака, в них обнаруживаются компоненты шлаковой фазы: до 2% Si; K, Ca, Cu и Pb, что связано, очевидно, с незакончившимся разделением фаз, после продувки расплава и быстрым его сливом в ковш, без отстоя.

На рисунке 1а представлен общий вид участка шлака первого слива, при 1500 увеличении, и его волнодисперсионное картирование по меди, железу и сере, после стандартного графического преобразования по яркости и контрасту. Из рисунка 1в видно, что даже в перемешанном, после дутья, расплаве, наблюдается его зернистополосчатая структура.

Королек представляет собой металлическое медное ядро 1, содержащее около 2 % железа, 8 % мышьяка и 4 % сурьмы, с выделившимся из него свинцовым сплавом 6 (около 4% Cu; 1,3 % Fe и до 0,3 % As и Sb) и окруженное белым маттом (2,2 % Fe) с вкраплениями светлых точек металлического свинца с примесью меди (до 15 %) и железа (до 1 %).

По описанию структуры шлаков, данного в работе [15], конвертерный шлак Балхашского медьзавода подходит к фаялит-феррито-магнетитовому типу, но состав медной фазы в нем совершенно другой.

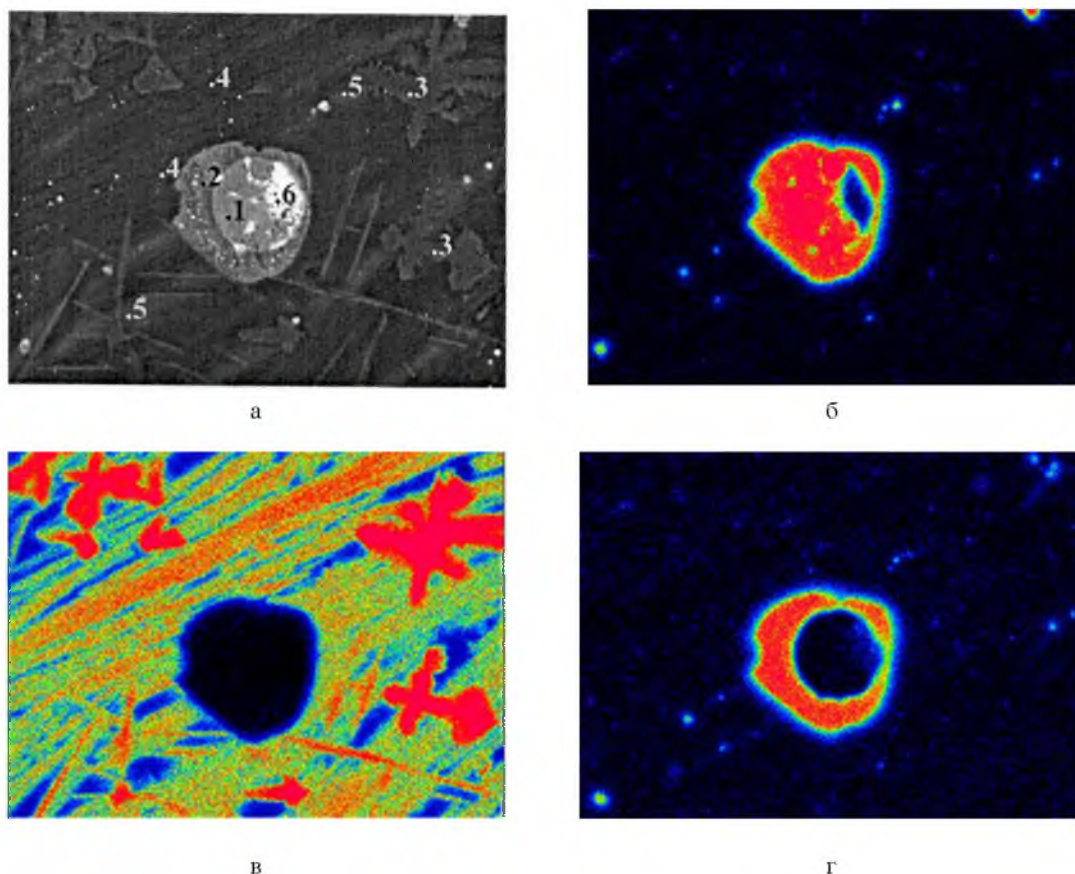


Рисунок 1 – Картина распределения: Cu (б); Fe (в) и S (г) в пробе конвертерного шлака I слива, X 1500:
 а – общий вид: 1 – медь металлическая; 2 – халькозин; 3 – магнетит и оксид железа с кремнием;
 4 – фаялит (гортонолит); 5 – силикатная Fe-Pb шлаковая фаза; 6 – свинец

Figure 1 – Distribution Cu (б), Fe (в) and S (г) of converter slag samples 1 output, X 1500: a – general view:
 1 – metal copper; 2 – chalcocine; 3 – magnetite with iron oxides and silicon;
 4 – fayalite (hortonolite); 5 – silicate Fe-Pb slag phase; 6 – lead

Если в работе [8] в шлаковой матрице находят высокосернистые железосодержащие минералы: борнит, кубанит, халькопирит, то в шлаках БМЗ – только Cu_2S (не отработанный белый матт). Свинец встречается только в металлическом виде и как примесь – в белом матте. Железо, кроме окисленного, может входить в металлический сплав на основе меди или свинца с медью или в Cu_2S , в небольшом количестве.

Во всех пробах шлаков, кроме термообработанных проб 3-6, в фаялитовой фазе определяется до 6 % свинца. При медленном охлаждении, он выплавляется в виде тонкой взвеси.

В отличие от работы [14], не в одной из окисленных фаз не определяется сера, которую в конвертерных шлаках ОАО «СУМЗ», находят как в исходных шлаках, включая магнетит, так и в железо-свинцовом силикате при охлаждении.

Отстоянный, до слива на шлаковую площадку, конвертерный шлак 1 (таблица 2) и термообработанные шлаки 2-6 имеют четкую зернистополосчатую структуру (рисунок 2).

В поле зрения исходной пробы 1 (рисунок 2) виден королек, около 170 мкм, почти чистого халькозина (точка 2), в матрице силикатной Fe-Pb шлаковой фазы (точка 5) и фаялита (точка 4) с растворенными в нем цинком и свинцом. Светлые яркие точки в теле королька (точка 6) – это свинец с небольшим количеством халькозина (около 10%). Небольшое пятно, слева: выше – интерметаллическое соединение меди (77,4 %), мышьяка, сурьмы и железа, ниже – свинца и меди (97 % Pb).

На участке пробы 2 (рисунок 2) представлен небольшой королек халькозина (точка 2). В нем находится медь (точка 1) с сурьмой и железом, %: 91,66 Cu; 7,05 Sb и 1,29 Fe. Более яркие включения в медно-сурьмянистом сплаве содержат до 71 % свинца.

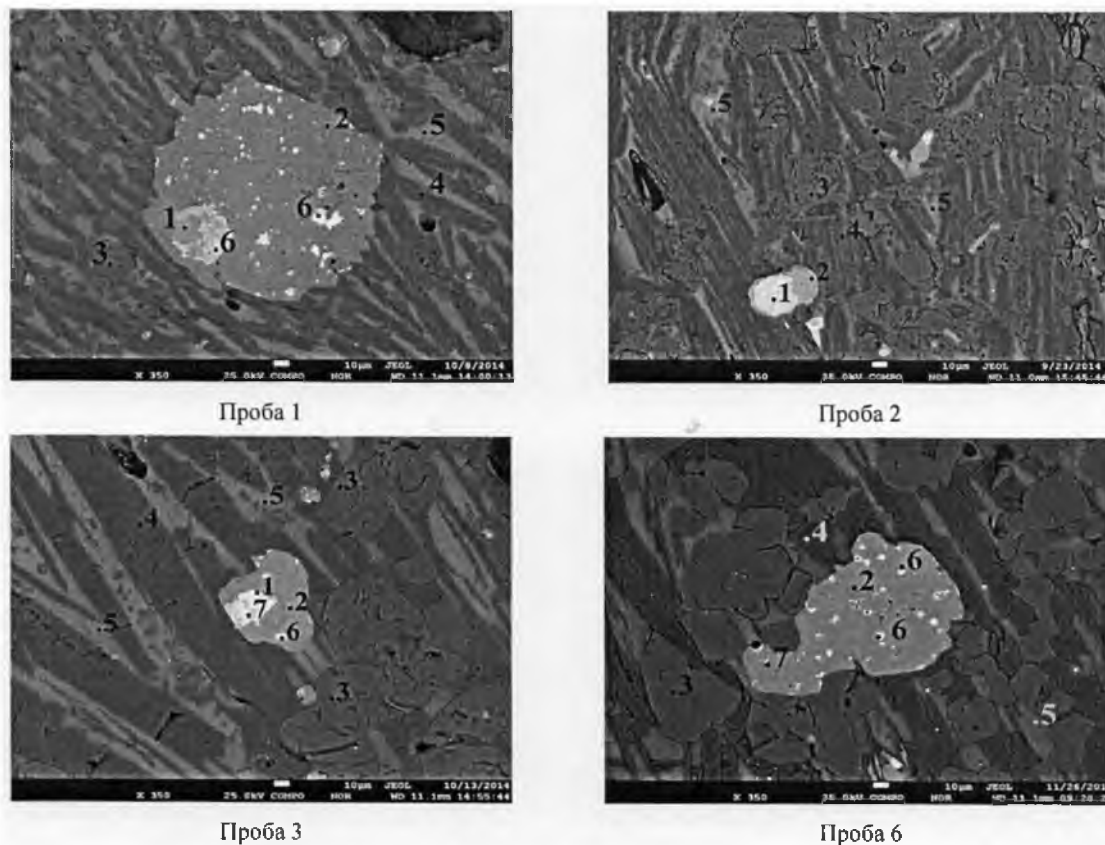


Рисунок 2 – Структура участка конвертерного шлака проб 1-3 и 6, X 350: 1 – медь металлическая; 2 – халькозин; 3 – магнетит и оксид железа с кремнием; 4 – фаялит (гортонолит); 5 – силикатная Fe-Pb шлаковая фаза; 6 – свинец; 7 – сплав

Fig.2. – Structure of converter slag samples 1-3 and 6, X 350: 1 – metal copper; 2 – chalcosine; 3 – magnetite with iron oxides and silicon; 4 – fayalite (hortonolite); 5 – silicate Fe-Pb slag phase; 6 – lead; 7 – alloy

На рисунке 2 также представлена структура конвертерного шлака пробы 3. В корольке не-отработанного белого матта с 2,22 % Fe (точка 2) присутствуют: сплав металлической меди с сурьмой (53,8 %) (точка 1) и свинец, содержащий около 10 % меди и 1,5 % сурьмы (точка 6). Нижняя, более темная область медного зерна представляет собой медно-мышьяково-сурьмянистый сплав, %: 41,9 Cu; 48,4 As и 9,7 Sb (точка 7).

При медленном охлаждении переплавленного при 1250°C исходного шлака (проба 6 рисунка 2) в корольке чистого белого матта определяются вкрапления свинца и свинца с медью (точки 6), а в левой, узкой части королька микронзондовым анализом обнаружен сложный, сульфидизированный сплав, содержащий, в % масс.: 57,55 Cu; 14,33 Pb; 21,56 Sb; 1,57 Fe и 4,99 серы (точка 7).

Корольки белого матта проб 4 и 5 включают в себя интерметаллические соединения вида Cu-Sb-Pb, содержащие от 23 до 90 % Cu.

В поле зрения микроскопа, при 400-кратном увеличении отмечается некоторый рост размеров дисперсной меди и корольков халькозина.

№ проб	Cu	Cu ₂ S	Количество зерен
1	5-10 мкм	До 250 мкм	12-15
2	10-15 мкм	До 700 мкм	от 4-5 до 10-12
3	< 10-20, редко – 40 мкм	150-250 мкм	2-4
4	< 5-25 мкм	250-300 мкм	} Значительная вкрапленность тонкодисперсной меди и 3-4 зерна
5	< 5-30 мкм	200-350 мкм	

Волнодисперсионное картирование участков исследованных шлаков по элементам показало, что при разных схемах термической обработки, структура шлака не изменяется. Магнетитовая фаза находится в виде идиоморфных зерен. Свинец, предпочтительно, концентрируется в маложелезистой шлаковой фазе, цинк – в фаялитовой. Окна картирования меди и серы после стандартного графического преобразования по яркости и контрасту представлены на рисунке 3, из которого четко видно, что после переплавки шлака и закалки его после получасовой выдержке при 1250°C в шлаке остается большое количество взвеси (проба 2). Расплавление этого же шлака с последующей термической обработкой значительно снижает количество дисперсной взвеси только в образце с часовой выдержкой при 1100 °С (проба 3).

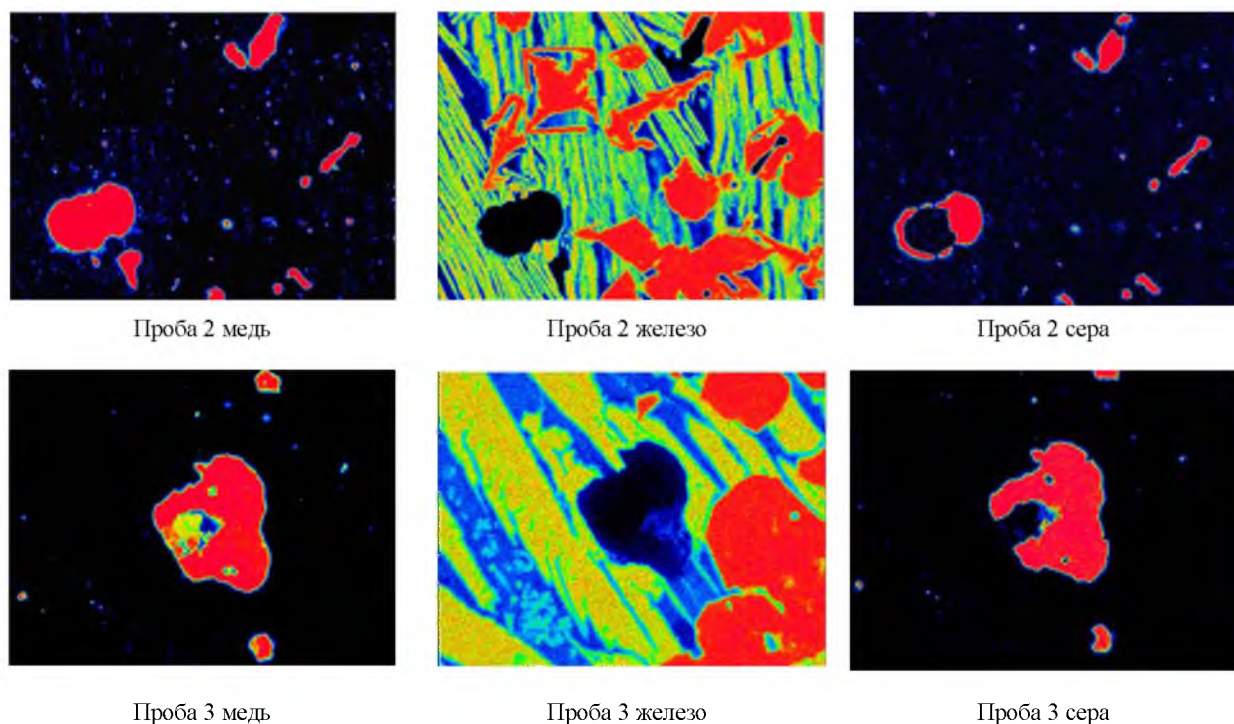


Рисунок 3 – Картина распределения меди, железа и серы в пробах шлака 2 и 3, X 350

Figure 3 – Distribution of copper, iron and sulphur in slag samples 2 and 3, X 350

Структура всех образцов конвертерного шлака БМЗ, выявленная с помощью РСМА, указывает на отсутствие сульфидных соединений железа, что не согласуется с данными работ [1-6, 10, 14]. Медленное охлаждение конвертерного шлака приводит к некоторому укрупнению частиц механической взвеси и формирующихся оксидных фаз: магнетита, фаялита, железо-свинцового силиката. Заметное снижение содержания механической взвеси в расплаве отмечается только в пробе 3, при часовой остановке охлаждения на 1100°C, но в шлаке останется достаточное количество взвеси размером менее 50 мкм [20]. Использование приема медленного охлаждения конвертерного шлака БМЗ не позволит улучшить показатели их последующей флотации, что и было подтверждено промышленными испытаниями, проведенными на Балхашской обогатительной фабрике (БОФ), по флотации шлака, медленно охлажденного в шлаковозных чашах, в течение 3-4 суток.

Измельчение проводили в 2 стадии с классификацией в гидроциклоне в замкнутом цикле. В первой стадии – до класса -74 мкм (до 55 %). После второй стадии измельчения проводили межстадиальную флотацию с получением концентрата, а хвосты отправляли на третью стадию измельчения до тонины помола 90-95 % класса -74 мкм.

Процесс обогащения включал: основную, перечистную и контрольную флотации. Хвосты перечистки и камерный продукт контрольной флотации также возвращали на третью стадию измельчения. Хвосты контрольной флотации являлись отвальными.

Первоначально, по новой схеме, была проведена переработка обычно охлажденных шлаков и выработан остаток материала отвалного шлака из бункеров, мельниц и флотомашин.

В таблице 3 представлены полученные результаты по двухчасовым данным оперативного учета объемов переработанного материала и содержания меди в конвертерном шлаке, хвостах и концентрате.

Таблица 3 – Результаты обогащения конвертерного шлака, охлажденного с разной скоростью

Table 3 – Resultates of beneficiation converter slag with different speed

Время охлаждения, сут	Производительность, т/ч	Содержание меди, %			% извлечения меди в конц-т
		в конв. шлаке	в хвостах	в конц-те	
1 сутки	27,67	4,69	0,61	20,63	89,6
3-4 суток	22,97	4,72	0,57	27,39	89,2

Всего было переработано 1439 т конвертерного шлака охлажденного с обычной скоростью и 2205 т – медленно охлажденного. Как видно из полученных результатов, изменение скорости охлаждения конвертерного шлака БМЗ не повлияло на извлечение меди в концентрат и её содержание в хвостах. Снижение потерь меди с хвостами флотации в обоих случаях связано только с уменьшением тонины помола, а получение более бедного концентрата, в первом случае, произошло потому, что при обычном охлаждении конвертерного шлака на шлаковой площадке, обогащенные корки его выбиваются из чаши после нескольких операций и перерабатываются отдельно.

В процессе проведения испытаний было отмечено ожидаемое увеличение расхода мелющих тел диаметром 60 мм и расхода футеровки щековой дробилки на 25%.

Выводы. Проведенные исследования с использованием минералогического, рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа показали, что все пробы конвертерных шлаков имеют идентичные матрицы с практически полным совпадением их минерального состава. Отличительным признаком является количественное соотношение минеральных составляющих в шлаковой массе.

Медь в шлаках встречается как в самородном, так и в сульфидном виде. Свинец – как в медьсодержащих зернах, так и в шлаковом расплаве. Цинк – в силикатных и в железистых оксидных расплавах.

Железо практически все окислено и находится в виде: фаялита, силиката и магнетита с входящими в его решетку другими элементами (кремний, медь, цинк и алюминий). Структура и анализ всех образцов шлака, выявленная с помощью РСМА, указывает на отсутствие минералов сульфидного железа.

Замедленное охлаждение расплава увеличивает крупность формирующихся фаз и снижает их количество. В отстоянных пробах шлака, отобранного на шлаковой площадке, и шлака подвергнутого термообработке, определяются только три фазы: фаялит (гортонолит), магнетит и магнетит с кремнием. В закаленных шлаках, взятых при сливе расплава – фаялит, магнетит и шпинелиды. При замедленном охлаждении шлака отмечается некоторый рост размеров дисперсной меди до 30 мкм и корольков дигенита до 350 мкм, но вкрапленность тонкодисперсной меди (10-20 мкм) остается значительной.

Проведенными промышленными испытаниями по флотации конвертерных шлаков БМЗ класса -74 мкм (90-95%) показано, что изменение скорости их охлаждения не влияет на извлечение меди в концентрат и потери её с хвостами, так как образования вторичных медных минералов не происходит, а укрупнение тонкой взвеси, менее 30 мкм, в замерзающем расплаве вряд ли возможно.

При отработке каждого ковша штейна, практически до белого матта, всегда будет образовываться очень тонкая взвесь металлической меди из-за протекания окислительно-сульфидизирующих процессов [20] и для её вскрытия, для последующей флотации, необходимо доизмельчение промпродуктов до класса -10 мкм (100%) [15].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Paretsky V.M., Tarasov A.V. Effect of composition on copper losses in autogenous smelting // International conference. November 30 – December 3, 2003. Santiago, Chile. – 2003. – Vol. IV, book 2. – P. 329-340.
- [2] Санакулов К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. – Ташкент: Изд. «Фан», 2007. – 255 с.
- [3] Киреева О.В., Дресвянкина Т.П., Мамонов С.В. Роль процесса специального охлаждения шлака медеплавильного производства в технологии его переработки // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. 23–24 апреля 2014 г. Материалы XIX Межд. научно-техн. конф. – Екатеринбург. – С. 174-177.
- [4] 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. – 48. – 2012. – P. 161-171.
- [5] Coursol P., Valencia N.C., Macrey P., Bell S., Davis B. Minimization of Copper losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment // JOM. – 2012. – Vol. 64, N 11. – P. 1305-1313.
- [6] Wang H. Recovery of copper and iron in the converter slag from a copper smelter // J. of Guangdong Nonferrous Metals. – 2003. – 13(2). – P. 83-88.
- [7] Arslan F., Giray K., Önal G., Ciirkan V. Development of a Flow sheet for Recovering Copper and Tin from Copper Refining slags // The European Journal of mineral Processing and Environmental Protection. – 2002. – Vol. 2, N2. – 1303-0868. – P. 94-102.
- [8] Bruckard W.J., Somerville M., Hao F. The recovery of copper, by flotation, from calcium – ferrite – based slags made in continuous pilot plant smelting trials // Minerals Engineering. – 2004. – Vol. 17. – P. 495-504.
- [9] Tan P., Galvez A., Yunus L. Laboratory test work and plant trials for milling and slow cooled copper slag // T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization. – 2012. – P. 471-477.
- [10] Xue P., Li G., Qin Q. Recovery of copper from slow cooled Ausmelt furnace slag by flotation // Characterization of Minerals, Metals, and Materials, 2015. Proceedings of a symposium TMS. March 15-19, 2015. – Orlando, Florida, USA. – P. 621-628.
- [11] Lin Y.Y., Huang Z.L. and Qin Q.W. Study on recovering copper and zinc from by process of acid leaching and solvent extraction // Mining and Metallurgical Engineering. – 2012. – 32(2). – P. 76-79.
- [12] Han W., Qin Q.W. Experimental study on copper recovery from Ausmelt slag // Copper Engineering. – 2012. – (3). – P. 8-10.
- [13] Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Зелютин Д.И., Беляев В.Б., Сельменских Н.И. Влияние скорости охлаждения на структуру шлака от плавки медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова // Цветные металлы. – 2009. – N 12. – С. 27-31.
- [14] Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Беляев В.Б., Панкратова А.А. Влияние скорости охлаждения на фазовый состав и структуру шлаков конвертирования медных штейнов // Металлы. – 2009. – № 4. – С. 8-16.
- [15] Сабанова М.П., Шадрунова И.В. Оценка технологических свойств шлаков медной плавки для их утилизации посредством флотации // Доклад на Международном совещании, посвященном 5-летию КазНАЕН «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья». Плаксинские чтения-2014. г. – Алматы. – С. 86-90.
- [16] Сабанова М.Н., Савин А.Г., Шадрунова И.В., Орехова Н.Н. Типизация медных шлаков Уральского региона, практика и перспективы флотационной переработки на действующих обогатительных фабриках // Цветные металлы. – 2013. – № 8. – С. 14-19.
- [17] Ramachandran V., Diaz C., Eltringham T. Primary Copper Production – A Survey of Operating World Copper Smelters // International conference. November 30 – December 3, 2003. – Santiago, Chile, 2003. – Vol. IV, book 1. – P. 3-106.
- [18] Mihailova T., Mehandjiev D. Characterization of fayalite from copper slags // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2010. – 45. – P. 317-326.
- [19] Das B., Michra B.K., Angadi S., Pradhan S.K., Prakash S. and Mohanty J.K. Characterization and recovery of copper values from discarded slag // Waste Management & Research. – 2010. – Vol. 28, N 6. – P. 561-567.
- [20] Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.

REFERENCES

- [1] Paretsky V.M., Tarasov A.V. Effect of composition on copper losses in autogenous smelting. *International conference. November 30 – December 3, 2003*, Santiago, Chile, **2003**, IV, 2, P. 329 –340 (in Eng.).
- [2] Sanakulov K.S., Khasanov A.S. *Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva*. Tashkent: Izd. «Fan», **2007**. 255 p. (in Russ.).
- [3] Kireyeva O.V., Dresvyankina T.P., Mamonov S.V. *Nauchnyye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogenogo syr'ya*. 23-24 aprelya **2014**. *Materialy KHIX Mezhd.nauchno-tekhn. konf* Yekaterinburg. P. 174-177 (in Russ.).
- [4] 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*, 48, **2012**, P. 161-171 (in Eng.).
- [5] Coursol P., Valencia N.C., Macrey P., Bell S., Davis B. Minimization of copper losses in copper smelting slag during electric furnace treatment. *JOM*, **2012**, 64, 11, P. 1305-1313 (in Eng.).
- [6] Wang H. Recovery of copper and iron in the converter slag from a copper smelter. *J. of Guangdong Nonferrous Metals*, 13(2), **2003**, P. 83-88 (in Eng.).
- [7] Arslan F., Giray K., Önal G., Ciirkan V. Development of a Flow sheet for Recovering Copper and Tin from Copper Refining slags. *The European Journal of mineral Processing and Environmental Protection*, 2, 2, 1303-0868, **2002**, P. 94-102 (in Eng.).

- [8] Bruckard W.J., Somerville M., Hao F. The recovery of copper, by flotation, from calcium – ferrite – based slags made in continuous pilot plant smelting trials. *Minerals Engineering*, **2004**, 17, P. 495-504 (in Eng.).
- [9] Tan P., Galvez A., Yunus L. Laboratory test work and plant trials for milling and slow cooled copper slag. *T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*, **2012**, P. 471-477 (in Eng.).
- [10] Xue P., Li G., Qin Q. Recovery of copper from slow cooled Ausmelt furnace slag by floatation. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, **2015**, *Proceedings of a symposium TMS*, March 15-19, **2015**, Orlando, Florida, USA, P. 621-628 (in Eng.).
- [11] Lin Y.Y., Huang Z.L. and Qin Q.W. Study on recovering copper and zinc from by process of acid leaching and solvent extraction. *Mining and Metallurgical Engineering*, **2012**, 32(2), P. 76-79 (in Eng.).
- [12] Han W., Qin Q.W. Experimental study on copper recovery from Ausmelt slag. *Copper Engineering*, **2012**, (3), P. 8-10 (in Eng.).
- [13] SelivanovYe.N., Gulyayeva R.I., Zelyutin D.I., Belyayev V.B., Sel'menskikh N.I. *Tsvetnyye metally*, **2009**. 12. P. 27-31 (in Russ.).
- [14] SelivanovYe.N., Gulyayeva R.I., Udoyeva L. Yu., Belyayev V.V., Pankratova A.A. *Metally*. **2009**. 4. P. 8-16 (in Russ.).
- [15] Sabanova M.P., Shadrinova I.V. Doklad na Mezhdunarodnom soveshchanii, posvyashchennom 5-letiyu KazNAYEN «Progressivnyye metody obogashcheniya i kompleksnaya pererabotka prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya». Plaksinskiye chteniya-**2014**. Almaty. P.86-90 (in Russ.).
- [16] Sabanova M.N., Savin A.G., Shadrinova I.V., Orekhova N.N. *Tsvetnyye metally*. **2013**. 8. P. 14-19 (in Russ.).
- [17] Ramachandran V., Diaz C., Eltringram T. Primary Copper Production – A Survey of Operating World Copper Smelters. *International conference*, November 30 – December 3, **2003**, – Santiago, Chile, **2003**, IV, 1, P. 3-106 (in Eng.).
- [18] Mihailova T., Mehandjiev D. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45, **2010**, P. 317-326 (in Eng.).
- [19] Das B., Michra B.K., Angadi S., Pradhan S.K., Prakash S. and Mohanty J.K. Characterization and recovery of copper values from discarded slag. *Waste Management & Research*, **2010**, 28, 6. P. 561-567 (in Eng.).
- [20] Vanyukov A.V., Zaytsev V.YA. Teoriya metallurgicheskikh protsessov. M.: Metallurgiya, **1993**. 384 p (in Russ.).

Е. А. Ситько¹, Б. М. Сукуров¹, Е. А. Оспанов², О. С. Медведев²

¹АҚ «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан,

²«Корпорация Қазақмыс» ЖШС, Алматы, Қазақстан

БАЛҚАШ МЫС ЗАУЫТЫНЫҢ КОНВЕРТЕРЛІ ҚОЖЫН ТЕРМОӨНДЕУ ӘДІСІНІҢ ОНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНА ӘСЕРІ

Аннотация. Бақылау нысаны болып термоөндеуден кейінгі керекті жағдайдағы Балқаш мыс зауытының конвертерлі қождары алынды. Керекті конвертерлі қожбен және термиялық өңделген оның сынамасы минералогиялық, рентгенфазалық анализ, сұйықты электронды микроскопия және рентгенспектралды микроанализдердің көмегімен олардың толықтай матрицалық торлары мен минералды және фазалық құрамдарының сәйкес келетіні анықталды. Олардың бір-бірінен айырмашылығының белгісі қождың құрамындағы минералды құрайтын заттырдың өлшеді қатынасы. Іс жүзінде барлық темір тотыққан және мына түрде: фаялит, гортонолит, магнетит және магнетиттің торына кіретін басқа да элементтер (Si, Cu, Zn и Al). Барлық қождар көшірмесінің құрылымы күкірттің тек мыспен байланысын көрсетеді, сонымен қатар сомтумалы түрінде. Металды мыстың бос түйіршіктері кейде халькозинмен қапталған. Қорғасын мыс құрамды түйіршік ретінде және де қожды балқымада анықталған. Мырыш силикатты түрде қалай болса, темірлі оксидті балқымада солай. Конвертерлі қожды байыппен суыту сульфидті-металды өлшемнің балқыма көлемі және оның ірілігінің төмендеуі, бірақ жұқа өлшемдінің сеппелігі (20 мкм төмен) сол қалпында қалады.

Түйін сөздер: конвертерлі қож, магнетит, термоөндеу, құрылымды бақылау, минералды және фазалы құрам.