

*Е.А. СИТЬКО¹, В.М. БОБРОВ¹, *А.Г. КАМИРДИНОВ², А.Е. АЙДАРХАНОВ²,
Л.Г. СКОРНЯКОВА¹, М.Н.КВЯТКОВСКАЯ¹*

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы

²Балхашский медеплавильный завод, г. Балхаш, *abbas_k@mail.ru

СИЛИКАТНО-ИЗВЕСТКОВЫЙ ФЛЮС ДЛЯ КОНВЕРТИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ

Изучены физико-химические свойства флюсовых руд, содержащих 75,0 и 98,8% кремнезема и силикатно-известкового отхода доменного производства. На основании критериев: быстрое образование первичного шлака, небольшое снижение флюсующей способности руды и повышение содержания оксида кальция в смешанном флюсе до 8-10%, выбран оптимальный состав силикатно-известкового флюса для конвертирования полиметаллических медных штейнов, состоящий из кремнеземсодержащей руды и техногенного отхода доменного производства, содержащего около 33,7% кремнезема и 37,0% оксида кальция. В зависимости от состава руды содержание доменного шлака во флюсе может меняться от 20 до 30%. Лабораторными экспериментами установлено, что конвертирование полиметаллического медного штейна, с отношением в нем $Fe/Pb = 2,0$, с использованием оптимального состава смешанного флюса позволяет примерно в два раза снизить потери меди с конвертерным шлаком и вдвое увеличить перевод свинца в возгоны.

Ключевые слова: флюс, шлакообразование, конвертирование, медь, свинец, распределение

Введение. Практически все медьсодержащие руды Казахстана являются полиметаллическими, что приводит к получению медных штейнов, содержащих, кроме редких и благородных металлов, значимые количества свинца и цинка. Цинк при конвертировании легко окисляется и переходит в шлак, а свинец стараются перевести в возгоны и далее в товарный продукт – свинцовую пыль.

Наиболее летучим соединением свинца является его сульфид, но для его возгонки нужна температура порядка 1200-1250°C и достаточно высокое соотношение Fe/Pb в штейне, желательно выше 1,5. Иначе свинец легко окисляется и переходит в шлак при конвертировании с использованием силикатных флюсов [1, 2].

Для увеличения перевода PbS в возгоны, кроме повышения температуры, есть общепринятый прием – добавление в конвертерный флюс известняка, который снижает растворимость свинца в шлаке и тем самым увеличивает активность его сульфида, способствуя переводу в газовую фазу [3-6].

Следует отметить, что содержание оксида кальция в товарном известняке составляет 50-54%, разложение его идет с поглощением тепла, при этом образуются газы, разубоживающие технологический газ, поступающий на производство серной кислоты, и дополнительно снижающие температуру расплава в конвертере.

Исходя из вышесказанного, для медеплавильных заводов Казахстана, перерабатывающих полиметаллические медные концентраты выбор конвертерных флюсов, обеспечивающих перевод свинца в возгоны при минимальной затрате тепла, является актуальной задачей.

С этих позиций особый интерес представляет техногенный отход – доменный шлак, содержащий порядка 33-40% кремнезема и примерно столько же оксида кальция уже в переплавленном виде. То есть, при подаче его в конвертер, расход тепла будет необходим только на нагрев массы до температуры конвертирования, все эндотермические реакции по разложению карбонатов, полиморфным превращениям, удалению влаги и т.п. в этом флюсе уже прошли. Но низкая флюсующая способность доменного шлака ($\Phi_c=10-20\%$), высокая температура плавления и большая вязкость [7] требуют подбора оптимального его количества, добавляемого в рудный флюс, для небольшого увеличения выхода конвертерного шлака, но достаточного содержания в нем CaO, что и является целью данной работы. Новизна исследований состоит в использовании техногенных отходов доменного производства при конвертировании.

Экспериментальная часть. Исследования по изучению влияния содержания доменного шлака во флюсовой руде на количество образующегося первичного шлака, облегчающего контакт сульфидных и оксидных твердых фаз, проводились методом тигельных плавов при загрузке шихты в предварительно нагретую до заданной температуры печь с последующей закалкой полученных образцов. Температура опытов – 1300°C. Выдержка шихты при заданной температуре – 10 мин. Полученные продукты спекания подвергались рентгенофазовому полуколичественному анализу с использованием $\alpha - \text{Co}$ излучения и графитового монохроматора на дифрагированном пучке.

Химический состав исследованных флюсовых материалов и их флюсующая способность (Φ_c) приведены в таблице 1. Для определения их фазового состава были использованы методы: ИКС, минералогический, полуколичественный рентгенофазовый и термический. В пробе силикатной руды 1 определено присутствие фаз кварца, пиррофиллита, мусковита, андалузита, кальцита, магнетита, сульфатов, амфибола роговообманного ряда и пирита. В кварцевой руде, кроме кварца, определено присутствие карбонатов и амфиболов: роговой обманки или актинолита. Доменный шлак представлен фазами магнезиальных акерманита и геленита.

Выбор оптимального состава смешанного флюса (руда + техногенный отход) проводили по трем критериям: быстрое образование первичного шлака, небольшое снижение флюсующей активности руды, используемой в процессе конвертирования, и повышение содержания CaO во флюсе до 8-10%, что позволит получить шлаки, содержащие примерно 3-4% оксида кальция.

Таблица 1 – Химический состав исследованных флюсов

Наименование материала	Содержание компонентов, масс.%								Φ_c
	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	F	
Доменный шлак	33,68	0,23	11,36	36,96	7,88	0,28	-	-	16,8
Силикатная руда 1	75,00	1,60	10,20	0,31	0,37	-	1,75	-	69,2
Кварцевая руда 2	98,83	0,40	0,40	0,12	0,25	-	-	-	97,9

Эксперименты по изучению влияния оптимальных составов флюсов на распределение меди и свинца по продуктам конвертирования проводили с чистыми флюсовыми рудами, их смесями с доменным шлаком и промышленным штейном Балхашского медьзавода (БМЗ), содержащего, масс. %:

Cu	Pb	Fe	Zn	S	Fe/Pb
45,60	8,20	16,90	5,10	24,20	2,06

Навеска штейна составляла 100 г, а количество флюса рассчитывали, с учетом его Φ_c , на получение шлака, содержащего примерно 30% железа и 25% кремнезема.

Конвертирование штейна осуществляли продувкой его кислородом со скоростью 0,7-1,0 дм³/мин при температуре 1250°C до получения белого матта. Количество кислорода рассчитывали на полное окисление железа и цинка и 50% окисление свинца в штейне.

Загрузку штейна и флюса проводили в предварительно нагретую до температуры опыта печь. В первую очередь загружали штейн, выдерживали его в течение 5 мин, затем загружали флюс и после 5 минутной выдержки шихты начинали продувку расплава. После проведения эксперимента тигель отстаивали в печи 10 минут для стекания шлака и вынимали для закалки на воздухе.

Элементный состав продуктов конвертирования определяли химическим анализом.

Температуру в экспериментах контролировали Pt/PtRh отградуированной термомпарой.

Обсуждение результатов. В таблицах 2 и 3 приведены результаты полуквантитативного рентгенофазового анализа сплавления доменного шлака с силикатной (1) и кварцевой (2) рудами. Жирным шрифтом выделены выбранные составы смешанного флюса, исходя из количества образованной рентгеноаморфной фазы и примерного содержания оксида кальция в образце.

Таблица 2 – Влияние содержания доменного шлака во флюсе силикатная руда 1 + шлак на фазовый состав продуктов спекания

Содержание доменного шлака во флюсе, %	Фазовый состав флюса силикатная руда + доменный шлак, %				
	P-A*	кварц	андалузит	муллит	анортит
0	23,3	57,1	10,3	9,3	-
10	41,4	43,5	8,0	7,1	-
20	48,0	32,4	8,6	-	11,0
25	50,1	40,0	9,9	-	-
30	53,5	37,7	9,8	-	-
40	73,2	26,8	-	-	-
50	72,8	27,2	-	-	-
Примечание: P-A* - рентгеноаморфная фаза					

Таблица 3 – Влияние содержания доменного шлака во флюсе кварцевая руда 2 + шлак на фазовый состав продуктов спекания

Содержание доменного шлака во флюсе, %	Фазовый состав флюса: кварцевая руда + доменный шлак, %					
	P-A*	кварц	SiO ₂	акерманит	геленит	кристобалит
0	9,4	86,9	2,4	0,6	0,7	-
10	16,0	81,7	-	1,1	1,2	-
20	22,1	63,7	-	2,7	2,7	8,8
25	26,5	61,1	8,6	1,9	1,9	-
30	31,7	58,9	-	2,0	2,1	5,3
40	41,5	47,4	-	2,9	3,0	5,2
50	53,8	42,3	-	-	-	3,9

Примечание: P-A* - рентгеноаморфная фаза

В таблице 4 представлено расчетное содержание компонентов в оптимальных смесях флюсовая руда + доменный шлак и их флюсующая способность.

Таблица 4 – Расчетный состав смеси руда + шлак и ее флюсующая способность

Содержание доменного шлака во флюсе, %	Расчетное содержание компонентов флюса, %						Φ _c
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	P ₂ O ₅	
Руда 1+20	66,74	10,43	8,64	1,87	1,37	0,056	57,12
Руда 1+25	64,67	10,49	9,47	2,25	1,23	0,070	54,44
Руда 2+25	82,54	3,14	9,33	2,16	0,36	0,070	74,13
Руда 2+30	79,28	3,69	11,17	2,54	0,35	0,084	69,50

Термический анализ чистых флюсовых материалов (таблица 1) и их смесей (таблица 4) показал, что плавление доменного шлака происходит при температуре 1481,7°C. Все эндоэффекты, происходящие с чистой кварцевой рудой, связаны только с фазовыми переходами кварца. При нагреве силикатной руды были выявлены три эндотермических эффекта с экстремумами при 1034,9, 1137 и 1233,8°C, которые могут быть связаны с появлением жидкой фазы. Визуально нагрев руды 1 до 1300°C не привел к получению жидкой фазы, но, по данным рентгенофазового анализа, выдержка ее при 1200°C от 4 до 20 минут показала, что, начиная с восьмой минуты, в пробе появляется незначительное количество рентгеноаморфной фазы, которая в конце эксперимента составляет порядка 10-15%.

Термический анализ смесей флюсовой руды и доменного шлака позволил выявить вероятные эндотермические пики плавления смеси на основе силикатной руды при температурах: 1140°C и 1240°C (рисунок 1).

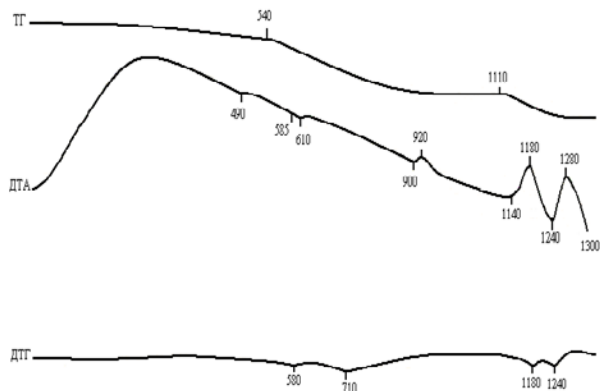


Рисунок 1 – Дериватограмма смешанного флюса силикатная руда (80%) + доменный шлак (20%)

Температура 1140°C для смеси или 1137°C для чистой силикатной руды (1146°C по данным работы [8]) соответствует температуре плавления жидкотекучей эвтектики FeO-SiO_2 , но присутствие такой фазы в руде маловероятно. При нагреве до 1300°C проба расплавилась полностью.

На кривой ДТА смешанного флюса кварцевая руда + доменный шлак (рисунок 2), проявился эндотермический эффект с максимальным развитием при 1120°C, не сопровождающийся изменениями массы, который может означать появление жидкой фазы. Эффекты, проявившиеся далее на кривой ДТА, начиная с 1160°C, отражают, возможно, как плавление, так и разложение отдельных фаз (при этой температуре у роговой обманки разрушается структура и удаляется группа OH^-). На кривой ДТГ зафиксированы минимумы при 1230, 1240, 1290°C. Здесь могут плавиться эвтектики тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (1265, 1310°C по данным [8] для чистых веществ). Флюс полностью не расплавился.

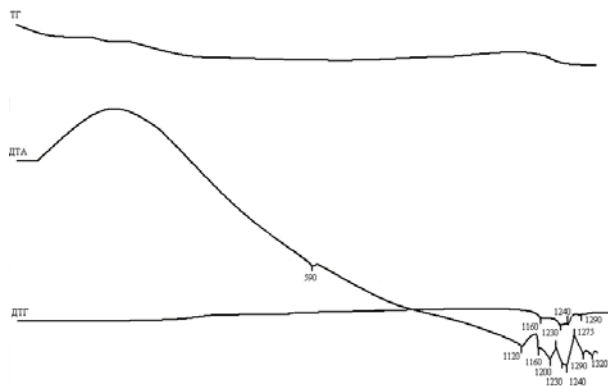


Рисунок 2 – Дериватограмма смешанного флюса кварцевая руда (75%) + доменный шлак (25%)

Эндотермический эффект при 1160°C в смеси кварцевая руда + шлак на рисунке 2 отражает, очевидно, плавление одной из эвтектик системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ состава: 62,2 % SiO_2 ; 23,3% CaO и 14,7% Al_2O_3 – вязкой, что следует из её состава и отношения $\text{CaO/SiO}_2 = 0,38$ [7]. Расчет показал, что при образовании такой эвтектики можно получить около 20% рентгеноаморфной фазы при содержании в смеси 25% шлака, что примерно соответствует данным полуколичественного рентгенофазового анализа.

Если при взаимодействии доменного шлака с силикатной рудой эндотермический пик плавления при температуре 1140°C (1160°C на рисунке 1) свидетельствует об образовании первичного шлака такого же состава, что и с кварцевой рудой, его количество должно составить по расчету около 35,5%. Кроме того, собственно силикатная руда при нагреве дает еще 10 – 15% стеклофазы другого состава, и в сумме получим те же 45 – 50% первичного шлака, определенных при спекании смесей (таблица 2).

При температуре 1240°C (1265°C для чистых веществ по данным [8]) плавится менее вязкая эвтектика с отношением $\text{CaO/SiO}_2 \approx 0,9$ [7] состава: 42% SiO_2 , 38% CaO и 20% Al_2O_3 .

Таким образом, проведенный термический анализ смесей руды с техногенным отходом показал, что при их взаимодействии, очевидно, происходит плавление вышеуказанных эвтектик при температурах 1160 и 1240°C.

При нагреве флюса на основе силикатной руды в присутствии штейновой фазы и в окислительной атмосфере при температуре 1146°C может проходить плавление жидкотекучей эвтектики FeO-SiO_2 с последующим растворением в ней окисляющегося железа штейна с образованием фаялита (1205°C) [9,10]. Термодинамически это возможно, так как растворение закиси железа в клиноферрите идет с выделением тепла.

При взаимодействии штейна с флюсом на основе кварцевой руды шлакообразование начинается при 1160°C с последующим растворением окисляющегося железа штейна в стеклофазе.

Эффективность выбранных флюсов была проверена при конвертировании промышленного штейна БМЗ. Полученные данные по распределению меди и свинца по продуктам конвертирования приведены в таблице 5.

При получении богатой массы, содержащей 70-75% меди, железо окисляется примерно на 92-98%, цинк – на 74-86% с переходом в шлак. При этом в богатой массе концентрируется 97-98,5% меди.

Ввод во флюс конвертирования доменного шлака снижает и содержание меди в конвертерном шлаке за счет увеличения активности оксида меди в присутствии CaO [11-13], и её потери, несмотря на некоторое увеличение выхода шлака. Увеличивается отгонка свинца в возгоны примерно в два раза и снижается его содержание в белом мате и шлаке с соответствующим снижением распределения в эти продукты.

Таблица 5 – Распределение меди и свинца по продуктам конвертирования при переработке медно-свинцового штейна с использованием силикатно-известковых флюсов

Содержание в исходном флюсе, %		Содержание в конвертерном шлаке, %		Содержание и распределение компонентов штейна по продуктам конвертирования					
				Продукты конвертирования	Количество, г	Медь		Свинец	
CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂			Содержание, %	распределение, %	содержание, %	распределение, %
Силикатная руда									
0,92	75,0	0,30	23,80	Белый матт	60,80	71,80	96,89	6,30	46,83
				Конвертерный шлак	50,78	2,65	2,94	6,58	40,73
				Возгоны, невязка	-	-	1,17	-	12,44
8,64	66,74	2,86	25,94	Белый матт	60,24	73,58	97,11	5,44	40,00
				Конвертерный шлак	56,60	2,35	2,89	5,05	34,88
				Возгоны, невязка	-	-	0,00	-	25,12
9,47	64,67	4,05	27,66	Белый матт	63,46	70,85	98,52	5,08	39,27
				Конвертерный шлак	54,24	1,17	1,40	5,05	33,41
				Возгоны, невязка	-	-	0,08	-	27,32
Кварцевая руда									
0,12	98,83	0,04	24,20	Белый матт	60,38	72,34	95,79	6,03	44,39
				Конвертерный шлак	52,24	3,67	4,21	6,82	43,41
				Возгоны, невязка	-	-	0,00	-	12,20
9,33	82,54	2,92	25,64	Белый матт	61,90	72,55	98,46	5,32	40,00
				Конвертерный шлак	54,76	1,17	1,41	5,56	37,07
				Возгоны, невязка	-	-	0,13	-	22,93
11,17	79,28	3,71	26,52	Белый матт	62,60	71,35	97,94	5,58	51,12
				Конвертерный шлак	54,40	1,47	1,75	5,81	38,54
				Возгоны, невязка	-	-	0,31	-	22,44

Выводы. На основании проведенных экспериментов по влиянию содержания доменного шлака в силикатной и кварцевой рудах на количество образующегося первичного шлака, флюсующей способности получающихся смесей и содержания в них оксида кальция выбран оптимальный состав смешанных флюсов, состоящих из руды и техногенного отхода:

- для силикатной руды – 20-25% доменного шлака в шихте;
- для кварцевой руды – 25-30% доменного шлака в шихте.

Проведенными лабораторными исследованиями показана возможность существенно повысить извлечение меди и свинца в товарные продукты при переработке полиметаллического медного штейна с отношением $\text{Fe/Pb} \geq 2$ на черновую медь за счет увеличения коэффициента активности их оксидов в шлаке.

Так, при использовании флюса: 75% силикатной руды + 25% доменного шлака, потери меди со шлаком снижаются с 2,94 до 1,40%, а извлечение свинца в возгоны увеличивается с 12,44 до 27,32%.

Конвертирование с использованием флюса, состоящего из 75% кварцевой руды и 25% доменного шлака, позволяет снизить потери меди со шлаком с 4,21 до 1,41% и увеличить извлечение свинца в возгоны с 12,20 до 22,93%.

ЛИТЕРАТУРА

1 Бобров В.М., Ситько Е.А., Тимофеева С.В., Скорнякова Л.Г. Кинетика вывода примесей в ходе продувки богатых медных штейнов //Создание научных основ принципиально новых химических и металлургических технологий, адаптированных к сырьевой базе Казахстана: Сб. научн. трудов ИМиО МОН РК. – Алматы, 2003. – С. 97–100.

2 Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1985. – 265 с.

3 Смирнов М.П., Бибенина Г.А., Переседов Б.Г., Хван В.Т. Пути повышения извлечения свинца при конвертировании штейнов на Джезказганском медном заводе //Цветные металлы. – 1979. – № 10. – С. 14–17.

4 Зайцев В.Я., Ванюков А.В., Генева Т.Н., Багаев И.С., Ярыгин В.И., Якубов М.М. О потерях свинца со шлаками традиционных и автогенных процессов //Цветные металлы. – 1982. – № 11. – С. 25–29.

5 Шубский А.Г., Васкевич А.Д. Влияние СаО на равновесное содержание оксида свинца в шлаке //Цветные металлы. – 1986. – № 5. – С. 27–29.

6 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. 7–10.

7 Кожухметов С.М. Исследования в области теории и технологии автогенных процессов. – Алматы: ИМиО РК, 2005. – 456 с.

8 Атлас шлаков //Справочное издание. Перевод с нем.- М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

9 Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.:Высшая школа, 1955. – 464 с.

10 Ситько Е.А., Бобров В.М., Алексеева Т.В., Антонюк В.И., Астафьева А.А. Процессы шлакообразования при взаимодействии силикатных флюсов с соединениями железа в окислительной атмосфере //Металлургия, обогащение, материаловедение: Сб.научн.тр. АО «ЦНЗМО» – Алматы, 2009.– Вып.1. - С. 35–42.

11 Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Рогозкин Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

12 Кожухметов 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.42–45.

13 Васкевич А.Д., Сорокин М.Л. Модель оксидной растворимости меди в шлаках //Цветные метала. – 1982. - № 7. – С.25-28.

Түйіндеме

Құрамында 75,0 және 98,8% шынытас бар қождамалық кендердің және домна өндірісінің силикатты-эктас қалдықтарының физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Бастапқы қождың жылдам түзілуі, кеннің қождамалау қабілеттілігінің аз ғана төмендеуі және қождамадағы кальций оксидінің мөлшері 8-10% өсуі сияқты критерийлердің негізінде, полиметалдық мыс штейндерін конвертерлеу үшін қажетті, құрамында 33,7% кремнезем және 37,0% кальций оксиді бар кремнеземқұрамды кен мен домна өндірісінің техногенді қалдықтарынан тұратын силикатты-эктас қождамасының оңтайлы құрамы таңдалды. Кеннің құрамына байланысты қождамадағы домна қожының мөлшері 20 дан 30%-ға өзгеруі мүмкін. Зертханалық тәжірибелер, $Fe/Pb = 2,0$ қатынасындағы полиметалдық мыс штейнін оңтайлы құрамдағы араласқан қождаманы қолдану арқылы конвертерлегенде, конвертерлік қожбен кететін мыстың жоғалымын екі есе азайтуға және қорғасынның возгонға бөлінуін екі есе көбейтуге мүмкіндік беретіні анықталды.

Түйін сөздер: қождама, қожтүзілу, конвертерлеу, мыс, қорғасын, бөліну

Summary

Physicochemical properties of flux ores, containing 75,0 and 98,8% of silica and silicate-limy waste of blast-furnace production, are investigated. Optimal composition of silica-lime flux for converting of polymetallic copper mattes, containing siliceous ore and anthropogenic waste of blast-furnace production, containing about 33,7% of silica and 37,0% of calcium oxide, is chosen based on following criteria: quick formation of primary slag, small decrease of ore fluxing ability and increase of calcium oxide content in blended flux up to 8-10%. Content of blast-furnace slag in flux can change from 20 up to 30% depending on ore composition. It is established by laboratory experiments, that converting of polymetallic copper matte with ratio $Fe/Pb = 2,0$ by using optimal composition of mixed flux allows approximately two time decrease copper losses with converter slag and two time increase lead recovery into fume.

Key words: flux, slag forming, converting, copper, lead, distribution

Поступила 12. 03. 2013.