

Е. А. СИТЬКО¹, Л. Г. СКОРНЯКОВА¹, А. П. СЛЮСАРЕВ¹,
А. Г. КАМИРДИНОВ^{2*}, А. Е. АЙДАРХАНОВ²

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

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

ФЛЮС ДЛЯ КОНВЕРТИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ

Изучены физико-химические свойства фосфорного шлака, содержащего около 38 % кремнезема и 42 % оксида кальция, и выбран оптимальный состав силикатно-известкового флюса для конвертирования полиметаллических штейнов, включающий фосфорный шлак и руду (75 или 98,8 % SiO_2). На основании данных рентгенофазового анализа по количеству образующегося первичного шлака (аморфной фазы) и величины флюсующей способности смеси руда + техногенный отход фосфорного производства был выбран оптимальный состав конвертерного флюса. Независимо от состава руды содержание фосфорного шлака во флюсе можно изменять в пределах от 20 до 25 %. Лабораторными экспериментами установлено, что конвертирование полиметаллических медных штейнов с разным содержанием меди и отношением в них Fe/Pb от 1 до 2 при использовании оптимального состава смешанного флюса позволяет в 1,4-2,2 раза снизить потери меди со шлаком. При этом настолько же увеличивается извлечение свинца в возгоны (при отношении $\text{Fe/Pb} > 1,5$) по сравнению с конвертированием на одной руде. Увеличение данного отношения способствует лучшему переводу свинца в газовую фазу. При отношении $\text{Fe/Pb} \approx 1,0$ и использовании силикатно-известкового флюса увеличения отгонки свинца не происходит, но потери меди снижаются в 1,2-2,4 раза.

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

Введение. Автогенный процесс конвертирования богатых медных штейнов (от 50 % Cu и выше) протекает с напряженным тепловым балансом, т. е. недостатком тепла, выделяемого при окислении сульфидов штейна, что приводит к получению переокисленных шлаков с высоким содержанием в них магнетита, а значит и цветных металлов. Положение еще больше усугубляется при переработке богатых штейнов с высоким содержанием свинца, так как окисление сульфида последнего дает в 3 раза меньше тепла, чем окисление сульфида железа до FeO . Так, при 1220 °C окисление 1 кг FeS дает 5722,3 кДж тепла, а 1 кг PbS – 1819,7 кДж [1].

Кроме того, для удаления свинца из передела конвертирования его необходимо перевести в возгоны в виде PbS – наиболее летучего соединения свинца, для чего необходима температура порядка 1200-1250 °C [2]. Иначе он большей частью переходит в конвертерный шлак и частично – в черновую медь, а с ней и медным шлаком поступает на огневое рафи-

нирование с невысоким коэффициентом рафинации и далее – на электролиз. Высокое содержание свинца в анодной меди отрицательно сказывается при получении катодов из-за пассивации анодов, что увеличивает расход электроэнергии.

В мировой практике медеплавильного производства, при переработке богатых медных штейнов и любых останках конвертера, используют его подтопку мазутом, газом или пылеуглем (~80 % заводов) и используют высококремнеземистые флюсы, содержащие 80-95 % SiO_2 (~75 % заводов) [3]. Работа на таких флюсах позволяет значительно снизить потери меди с конвертерным шлаком за счет повышения его флюсующей способности и температуры расплава, но отрицательно сказывается на возгонке свинца в газовую фазу из-за быстрого его ошлакования.

Для увеличения возгонки PbS , кроме повышения температуры, есть общепринятый прием – добавление в конвертерный флюс известняка, что снижает растворимость PbO в шлаке

и увеличивает активность сульфида свинца, способствуя его переводу в газовую фазу [2, 4-7]. Кроме того, известно, что кальцийсодержащие шлаки снижают и растворимые потери меди за счет повышения активности её оксида в расплаве [8]. В этой связи для медеплавильных заводов, перерабатывающих полиметаллические концентраты на богатый штейн, является актуальным подбор конвертерных флюсов, обеспечивающих снижение потерь меди со шлаком и увеличение отгонки свинца в возгоны при минимальной затрате тепла с получением жидкотекучих конвертерных шлаков.

В работе [9] показано, что подшихтовка техногенного отхода доменного производства к силикатному флюсу позволяет значительно снизить потери меди с конвертерным шлаком и увеличить извлечение свинца в возгоны, чему способствует повышенное содержание оксида кальция в шлаке и возможное образование рентгеноаморфной фазы (первичного шлака) при взаимодействии некоторых компонентов руды и техногенного отхода.

Более высокое содержание CaO и SiO₂ в техногенном отходе фосфорного производства, наряду с невысокой температурой его плавления, по сравнению с отходом доменного производства, должно облегчить образование первичного шлака при переработке штейна.

Присутствие в конвертере, на начальном этапе конвертирования – «зарядке», небольшого количества шлака, вносимого извне или представляющего собой флюс, а не образующегося при окислении штейна, должно ускорять образование собственного конвертерного за счет увеличения поверхности контакта твердых оксидных и жидких оксидно-сульфидных фаз, облегчая их взаимодействие [10]. Быстрое оплакование окисляющегося железа штейна не только способствует повышению температуры расплава, но и снижает степень его окисленности,

что, в свою очередь, минимизирует потери меди с конвертерным шлаком.

Целью исследований являлся подбор оптимального состава смешанного флюса конвертирования: руда + фосфорный шлак, с изучением его физико-химических превращений при термударе и влиянием на распределение меди и свинца по продуктам конвертирования.

Экспериментальная часть. Эксперименты по изучению влияния содержания фосфорного шлака во флюсе на количество образующегося первичного шлака и влияние оптимальных составов флюсов на распределение меди и свинца по продуктам конвертирования проводили по методикам, приведенным в работе [9]. Физико-химические превращения смешанного флюса руда + фосфорный шлак (4:1) изучали при температурах 1120, 1140, 1170, 1200 и 1240 °C с загрузкой навески флюса (2 г) в предварительно нагретую печь. Через 15 мин (5 мин – на нагрев навески и выравнивание температуры в печном пространстве, 10 мин – выдержка) тигель вынимали из печи и закачивали на массивной металлической плите в воздушной атмосфере. Полученные продукты спекания подвергали рентгенофазовому полуколичественному анализу с использованием α -Cu 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. Кварцевая руда представляет собой практически монофазу α -кварца, но методом ИКС в магнитной фракции пробы обнаружено присутствие карбонатов и амфиболов: роговой обманки или актинолита. Силикатная руда представлена фазами кварца, пиррофиллита Al₂O₃·4SiO₂·H₂O,

Таблица 1 – Химический состав исследованных флюсов и их флюсующая способность

Продукт	Содержание компонентов, %										Φ_c
	SiO ₂	Fe _{общ.}	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	F	Na ₂ O	K ₂ O	
Кварцевая руда	98,83	0,40	0,40	0,12	0,25	0,09	-	-	0,046	0,02	97,9
Силикатная руда	75,00	1,60	10,20	0,31	0,37	0,14	1,75	-	0,14	1,50	69,2
Фосфорный шлак	37,92	0,22	4,00	42,43	3,54	1,49	0,53	2,0	0,39	0,50	54,9

мусковита $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, андалузита $Al_2[SiO_2]O_3$ и вкраплениями кальцита $CaCO_3$, магнетита, сульфатов, амфибола роговообманкового ряда и пирита. В фосфорном шлаке определены фазы: псевдоволластонита и цикловоластонита $CaSiO_3$, магнезиальных: акерманита $Ca_2(Mg_{0,5}Al_{0,5})(Si_{1,5}Al_{0,5}O_7)$, геленита $Ca_2(Mg_{0,25}Al_{0,75})(Si_{1,25}Al_{0,75}O_7)$ и кальциевого алюмосиликата $CaO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, кальциевого алюмината $Ca_5Al_6O_{14}$ и фосфатов железа $Fe(PO_4)$ и $Fe_3Fe_4(PO_4)_6$.

Флюсующая способность исследованных флюсов рассчитывалась по методикам, представленным в работах [11, 12].

При изучении распределения меди и свинца по продуктам конвертирования использовали четыре состава промышленных штейнов с разным соотношением Fe/Pb и содержанием в них меди (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав промышленных штейнов

№ штейна	Содержание компонентов, %					Fe/Pb
	Cu	Pb	Fe	Zn	S	
1	53,0	6,5	13,6	2,4	21,7	2,09
2	45,6	8,2	16,9	5,1	24,2	2,06
3	49,7	7,8	13,7	3,6	23,0	1,75
4	56,8	8,2	9,4	2,3	22,6	1,15

Рентгенофазовый полуколичественный анализ показал, что штейны 1 и 4 представлены фазами борнита разных модификаций, галенитом и сфалеритом. Кроме этих сульфидов они содержат еще железистый сфалерит – $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$ и отдельные фазы сульфида меди – CuS_2 и $Cu_{1,92}S$.

В пробе штейна 1 определяется небольшое количество магнетита, а в пробах штейнов 2 и 3, кроме борнита, геленита и сфалерита, определяются магнетит и медная шпинель. То есть соотношение Fe/Pb, представленное в таблице 2, в действительности, несколько меньше, так как относится к сульфидным, окисляемым в процессе конвертирования, фазам.

Параметр Fe/Pb, при прочих равных условиях, имеет определяющее значение для перевода сульфида свинца в газовую фазу при конвертировании, что было показано нами ранее в лабораторных исследованиях и промышленных ис-

пытаниях на Жезказганском медьзаводе в 80-тонных конвертерах [13]. Так, при отборе проб через фурмы во время зарядки конвертера при переработке штейна, содержащего 57,4 % Cu и отношении Fe/Pb = 1,71, происходило достаточно медленное снижение содержания свинца в богатой массе и резкое – уменьшение содержания в ней железа. И только после уравнивания их концентраций содержание свинца в штейне начинало падать, а в шлаке – резко увеличиваться (с 4 до 12 %).

При конвертировании штейна, содержащего 53,5 % Cu и отношении Fe/Pb = 0,55, с первых минут дутья содержание железа и свинца в нем падало, а в шлаке оставалось стабильно высоким (около 12 %).

Обсуждение результатов. В таблицах 3-4 приведены данные полуколичественного рентгенофазового анализа спека фосфорного шлака с кварцевой и силикатной рудами при температуре 1200 °C и Φ_c представленных смесей. Расчет флюсующей способности смешанных флюсов проводили аддитивным сложением Φ_c исходных руд и шлака.

Как видно из таблицы 3, рентгеноаморфная фаза или первичный шлак образуется во флюсе только при содержании в смеси 20 % фосфорного шлака, составляя около 20 % в пробе, и практически не изменяется до содержания в кварцевой руде 50 % шлака. Поэтому в качестве оптимального принят флюс, содержащий 20-25 % фосфорного шлака и 75-80 % кварцевой руды. Содержание оксида кальция в нем составит 8-10 %, а Φ_c – 87-89 %, т. е. флюсующая способность снизится на 8,6 %.

Силикатная руда при нагреве до 1200 °C сама образует первичный шлак, количество которого достигает 21 % (таблица 4). При содержании в силикатной руде 20-30 % фосфорного шлака количество первичного возрастает до 45-48 %, а Φ_c снижается до 65-66,3 %.

Для этого флюса также принимаем оптимальным состав – 20-25 % фосфорного шлака и 75-80 % руды, тем более, что при увеличении содержания шлака во флюсе до 30 % в спеченном образце появляется отдельная фаза цикловоластонита, высокотемпературной модификации метасиликата кальция, плавящаяся при температуре 1540-1544 °C [1, 14].

Результаты экспериментов по изучению физико-химических превращений смешанного флюса руда – фосфорный шлак приведены в табли-

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

Содержание фосфорного шлака во флюсе, %	Фазовый состав флюса (кварцевая руда + фосфорный шлак), %					Ф _c
	Р-А*	кварц	оксид кремния	волластонит	цикло-волластонит	
0	-	100	-	-	-	97,9
10	-	90,5	3,9	1,9	3,7	93,6
15	-	88,3	7,2	-	4,5	91,4
20	19,1	65,2	7,4	3,6	4,7	89,3
25	17,8	72,9	-	-	9,3	87,2
30	21,0	63,5	7,5	3,8	4,2	85,0
40	23,2	55,0	5,4	5,5	10,9	80,7
50	28,6	51,6	2,3	6,3	11,1	76,4

Примечание: Р-А* – рентгеноаморфная фаза.

Таблица 4 – Влияние содержания фосфорного шлака во флюсе силикатная руда + шлак на фазовый состав продуктов спекания

Содержание фосфорного шлака во флюсе, %	Фазовый состав флюса (силикатная руда + фосфорный шлак), %						Ф _c
	Р-А*	кварц	андалузит	муллит	цикло-волластонит	альбит	
0	21,2	72,6	4,2	2,1	-	-	69,2
10	34,9	48,2	8,9	6,9	-	1,1	67,8
15	39,3	43,5	9,4	6,6	-	1,2	67,1
20	46,0	44,2	10,4	-	-	1,4	66,3
25	47,7	44,5	7,8	-	-	-	65,6
30	45,5	46,0	-	-	8,5	-	64,9
40	50,1	40,4	-	-	9,5	-	63,5
50	48,5	36,1	-	-	15,4	-	62,0

Примечания: Р-А* – рентгеноаморфная фаза; андалузит – Al_2SiO_5 ; муллит – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; цикловолластонит – CaSiO_3 ; альбит – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

цах 5 и 6. При включении нескольких соединений в одну графу, их содержания в исходном флюсе, даны в порядке представления.

Как видно из таблицы 5, первичный шлак (Р-А) при нагреве смешанного флюса образуется уже при 1120 °С за счет взаимодействия кварца руды с магнезиальными минералами: акерманитом, геленитом и алюмосиликатом кальция и плавления фосфатов железа, которые, по данным термического анализа пробы, пла-

Таблица 5 – Изменение фазового состава флюса: 20% фосфорного шлака + 80% кварцевой руды при термоударе

t°, С	Фазовый состав флюса, %					
	Р-А*	кварц	волластонит	псевдо-цикло-волластонит	Σ*	алюминат кальция
-	-	80,0	-	7,7+2,2	9,0	1,1
1120	14,8	71,3	4,2	5,4	-	4,3
1140	16,2	68,4	4,3	6,6	-	4,5
1170	17,4	64,7	5,0	7,7	-	5,2
1200	20,8	68,7	-	7,4	-	3,1
1240	20,6	70,0	-	9,4	-	-

Примечания: Р-А* – рентгеноаморфная фаза; Σ* – магнезиальные минералы: акерманит, геленит, алюмосиликат кальция и фосфаты железа: 2,7+2,5+2,1+1,7 = 9,0.

вятся при 1060 °С. При 1120 °С в пробе определяется волластонит, исчезающий при 1200 °С, (по [1] температура плавления волластонита – 1190 °С) и цикловолластонит, далее переходящий в силикат кальция. Но в сумме содержание всех модификаций метасиликата изменяется мало – 7,4-12,7 %, а содержание алюмината кальция $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ увеличивается с ростом температуры с 1,1 до 3-5 % с переходом его уже при 1120 °С в CaAl_2O_4 .

При замене в смешанном флюсе кварцевой руды силикатной количество рентгеноаморфной фазы при 1120 °С возрастает практически в два раза и при 1240 °С составляет более половины всего флюса – 57,4 %. Как и в первом случае, образование первичного шлака обеспечивается взаимодействием кварца руды с магнезиальными минералами: акерманитом и геленитом и плавлением фосфатов железа. Кроме того, минералы руды – мусковит и пиррофиллит, также переходят в стеклофазу (таблица 6).

В этом случае магнезиальный алюмосиликат кальция переходит в модификацию неупорядоченного аноргита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с вакансией в ячейках Ca^{2+} или $\text{Ca}_{0,88} \text{Al}_{1,77} \text{Si}_{2,23} \text{O}_8$ [15] и почти в четыре раза увеличивается содержание алюмината кальция, который, как и в первом случае, начиная с 1120 °С, переходит из модификации $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ в модификацию CaAl_2O_4 .

Таблица 6 – Изменение фазового состава флюса 20% фосфорного шлака + 80 % силикатной руды при термоударе

t, °C	Фазовый состав флюса, %							
	P-A*	SiO ₂	CaSiO ₃ *	Σ*	Ca-Al-Si-O	Ca ₅ Al ₆ O ₁₄	Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇	Al ₂ SiO ₅
-	-	53,1	9,9	31,2	2,1	1,1	-	2,6
1120	29,7	42,4	5,5	-	5,6	3,9	6,2	6,7
1140	37,6	38,4	5,9	-	-	4,1	6,7	7,3
1170	34,4	37,6	7,3	-	6,7	3,8	-	8,6
1200	45,0	35,6	-	-	8,5	-	-	10,9
1240	57,4	28,0	-	-	6,5	-	-	8,1

Примечания: P-A* – рентгеноаморфная фаза; CaSiO₃* – псевдо- и цикловоластонит: 7,7+2,2 = 9,9, при 1120 °C переходит в силикат; Σ* – магнезиальные акерманит и геленит, фосфаты Fe, мусковит и пирофиллит: 2,7+2,5+1,7+14,6+9,7 = 31,2; Ca-Al-Si-(Mg) – магнезиальный алюмосиликат кальция при 1120 °C переходит в Ca_{0,88}Al_{0,12}Si_{2,23}O₈; Al₂SiO₅ – андалузит.

При температурах 1120-1140 °C во флюсе появляется феррит кальция Ca₄Fe₉O₁₇, впоследствии растворяющийся в стекле. Содержание андалузита увеличивается с ростом температуры примерно в 3-4 раза.

Эффективность исследованных флюсов была проверена в лабораторных условиях при конвертировании промышленных штейнов (таблица 2). Полученные данные по потерям меди со шлаком и извлечению свинца в возгоны приведены в таблице 7.

Как видно из представленных данных, использование флюса на основе силикатной руды, содержащего 20-25 % фосфорного шлака, позволяет в 1,7-2,2 раза снизить потери меди со шлаком и в 1,4-1,7 раза увеличить отгонку свинца в газовую фазу (для штейнов 1 и 2 при флюсе, содержащем 25 % фосфорного шлака и 75 % руды). Такие показатели обеспечиваются ростом содержания CaO в шлаке с 0,16 до 3,2 % и наличием первичного шлака, снижающим переокисление железа штейна.

Высокое содержание меди и свинца в шлаках конвертирования, при добавлении к руде 15 % фосфорного шлака, связано, очевидно, с присутствием в них большого количества сульфидной взвеси штейна, так как в них определяется до 1,6-1,85 % серы. Как видно из таблицы 4, при таком составе смешанного флюса в образующемся первичном шлаке остается много нерастворенных компонентов руды: андалузит, муллит и альбит, последний особенно вреден в данном случае. Даже при малом его содержании в шлаке из-за очень большой его

Таблица 7 – Распределение меди и свинца по продуктам конвертирования в зависимости от состава флюса

Показатели	Содержание шлака в смеси с силикатной рудой, %			Содержание шлака в смеси с кварцевой рудой, %	
	0,0	15*/20,0	25,0	0,0	20,0
штейн № 1					
Содержание Cu в шлаке %	3,1	4,5	1,6	7,6	3,4
Потери Cu со шлаком, %	2,7	2,8	1,6	6,1	2,8
Извлечение Pb в возгоны, %	33,4	28,9	48,0	28,9	64,3
штейн № 2					
Содержание Cu в шлаке %	3,4	3,8	1,6	3,7	3,2
Потери Cu со шлаком, %	4,2	4,5	1,9	4,4	4,0
Извлечение Pb в возгоны, %	23,9	32,0	39,7	30,1	53,9
штейн № 3					
Содержание Cu в шлаке, %	3,5	1,5	1,9	2,1	1,6
Потери Cu со шлаком, %	2,3	1,1	1,5	1,5	1,1
Извлечение Pb в возгоны, %	14,6	29,6	28,3	16,9	26,1
штейн № 4					
Содержание Cu в шлаке %	1,4	1,2	-	4,5	1,2
Потери Cu со шлаком, %	0,6	0,5	-	1,2	0,5
Извлечение Pb в возгоны, %	26,3	23,4	-	11,7	17,1

Примечание: 15* – конвертирование штейнов 1 и 2 в присутствии флюса, содержащего 15% фосфорного шлака.

вязкости – $0,1 \cdot 10^5$ Па·с при температурах 1300-1400 °С и низкой температуре плавления – 1118 °С [16] он может образовывать микрообласти, содержащие сульфидную взвесь и препятствовать её коагуляции и оседанию.

Так, исследованиями по окислению штейна 2 силикатной рудой, содержащей 2,7 % альбита, было показано, что через 15 мин. при 1240 °С в режиме замедленного массообмена мелкие частицы штейна оказываются как бы взвешенными в шлаковом расплаве. Было произведено картирование шлифа шлака с глобулой штейна (рисунок 1). Глобула была представлена в основном серой, медью и железом, а кислород, кремнезем и алюминий концентрировались по её краю. Отдельные участки шлакового расплава не содержали железа: % масс.: 56,7 O₂; 35,1 Si; 4,2 Al; 2,4 Na; 1,63 K, а по своему составу были близки к составу высокого альбита, насыщен-

ного кислородом и кремнеземом. (Состав высокого альбита, % масс.: 48,8 O₂; 32,1 Si; 10,3 Al; 8,8 Na).

Штейн 3 конвертировали в присутствии флюса, содержащего 20 % шлака. Альбит, очевидно, не образовывался, что позволило снизить содержание меди в шлаке конвертирования в 1,8-2,3 раза и увеличить отгонку свинца в два раза. Увеличение содержания фосфорного шлака во флюсе с 20 до 25 % практически не повлияло на эти показатели.

Петрографический анализ пробы шлака, полученного при конвертировании штейна 2 на руде показал, что в нем содержится до 25 % магнетита в виде крупных сростков и мелких зерен, а в пробе шлака, полученного при конвертировании того же штейна на смешанном флюсе, его содержание составило около 10-15 % (рисунки 2 а и 2 б).

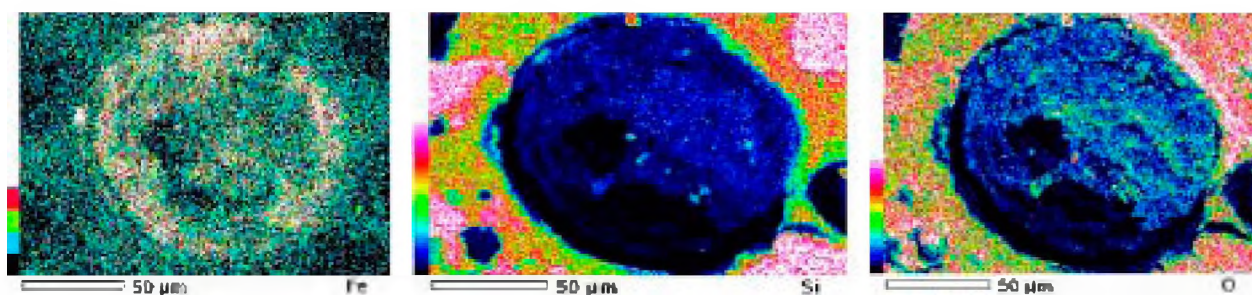
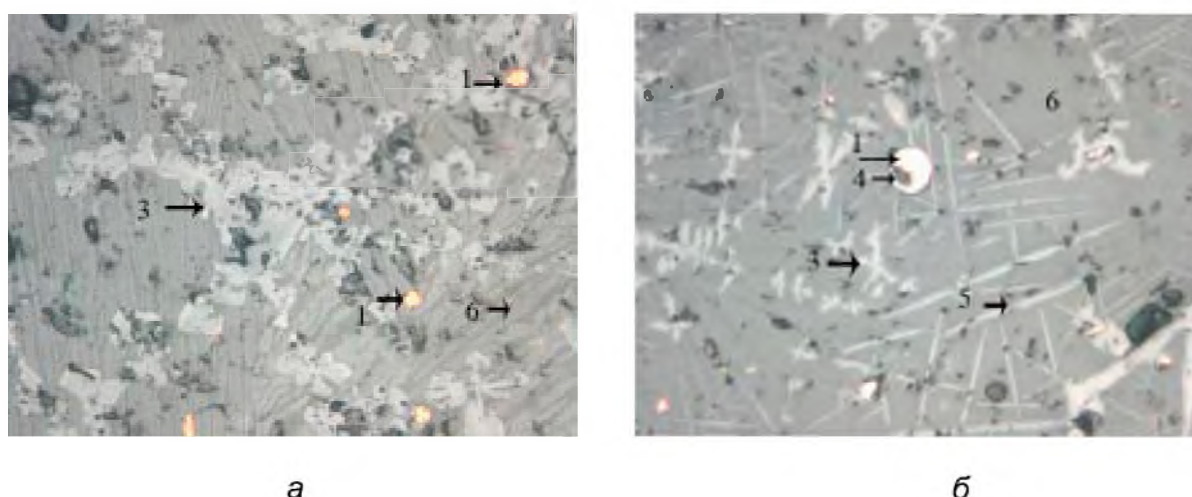


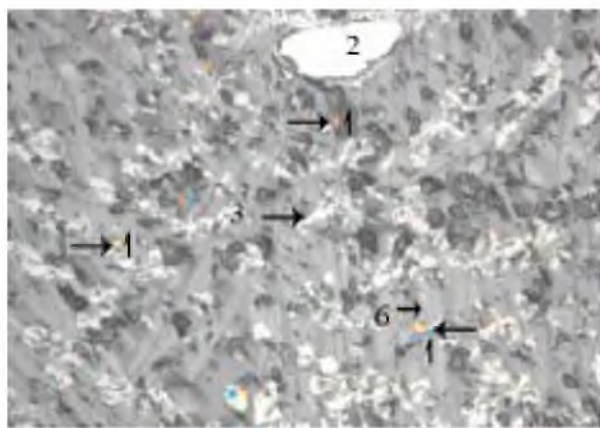
Рисунок 1 – Распределение Fe, Si и O₂ в глобуле штейна, окисляемого в присутствии силикатной руды, содержащей 2,7 % альбита



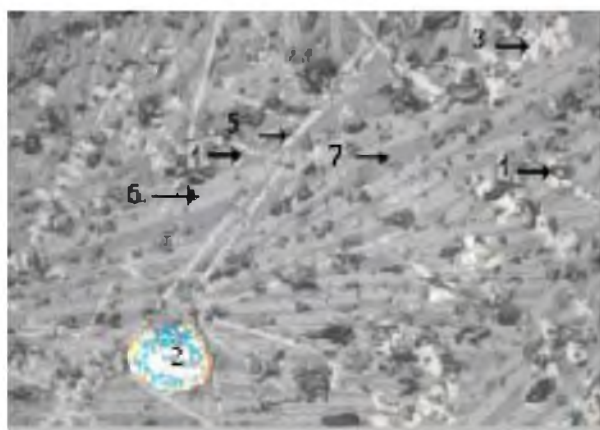
а – флюс – силикатная руда; б – флюс – силикатная руда + фосфорный шлак (75+25);
1 – металлическая медь; 3 – магнетит; 4 – металлический свинец; 5 – делафоссит;
6 – фаялит

Рисунок 2 – Микрофотографии шлака, полученного при конвертировании штейна 2, увел. 300

Результаты распределения меди и свинца по продуктам конвертирования при использовании флюса на основе кварцевой руды (таблица 7) и качественно, и количественно подтвердили результаты, полученные при использовании силикатной руды. Подшихтовка фосфорного шлака к кварцевой руде (20 % во флюсе) позволила в 1,2-2,2 раза снизить потери меди со шлаком и в 1,5-2,2 раза увеличить отгонку свинца, при переработке штейнов с отношением $Fe/Pb > 1,5$. Как показали эксперименты, увеличение содержания фосфорного шлака в смешанном флюсе до 30 %, привело к росту потерь меди со шлаком до 4,8 % для штейна 1 и до 3,3 % для штей-



а



б

- а – флюс – кварцевая руда; б – флюс – кварцевая руда + фосфорный шлак (75+25);
 1 – халькозин Cu_2S ; 2 – металлическая Cu ;
 3 – магнетит; 5 – дельфоссит;
 6 – фаялит; 7 – стекло

Рисунок 3 – Микрофотографии шлака, полученного при конвертировании штейна 3, увел. 300

на 3 и резкому снижению извлечения свинца в возгоны, что связано, очевидно, с увеличением доли тугоплавкого цикловолластонита и гетерогенизацией расплава. При содержании 20 % фосфорного шлака в рудном флюсе извлечение свинца в возгоны увеличилось в 1,5 раза, а потери меди снизились примерно в 1,4 раза по сравнению с конвертированием на одной руде.

Конвертирование штейна 4 в присутствии смешанного флюса на основе кварцевой руды позволяет значительно снизить потери меди, но не влияет на извлечение свинца в возгоны из-за низкого соотношения Fe/Pb .

На рисунке 3 представлены микрофотографии шлака, полученного при конвертировании штейна 3 на кварцевой руде (рисунок 3 а) и на кварцевой руде с фосфорным шлаком (рисунок 3 б). В первом случае в пробе определяется взвесь халькозина и металлической меди, фаялит и около 15 % магнетита. Во втором случае – единичные коровки меди и халькозина, фаялит, стекло и мелкие отдельные зёрна и сростки магнетита (не больше 5-8 %).

Выводы. На основании проведенных экспериментов по влиянию содержания фосфорного 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:

- 20-25 % фосфорного шлака,
- 75-80 % силикатной или кварцевой руды.

Использование предлагаемого смешанного флюса при конвертировании увеличивает активности оксидов меди и свинца и снижает содержание магнетита в образующемся конвертерном шлаке, что позволяет существенно повысить извлечение меди и свинца в товарные продукты.

Лабораторными экспериментами установлено, что переработка полиметаллических медных штейнов с разным содержанием меди и отношением $Fe/Pb > 1,5$, при использовании оптимального состава смешанного флюса по сравнению с чисто рудным, позволяет в 1,4-2,2 раза снизить потери меди со шлаком и настолько же увеличить извлечение свинца в возгоны. При уменьшении отношения $Fe/Pb \approx 1,0$ в 1,2-2,4 раза снижаются только потери меди.

ЛИТЕРАТУРА

1 Roine A. Outokumpu HSE chemistry for windows. Chemical reactions and equilibrium software with extensive thermo chemical database. – Pori: Outokumpu research 04. – 2002.

2 Chanbal P.C., Nagamori M., Sohm M. Volatilization and slogging of lead in copper matte converting: computer simulation // Can. Met. Q. uart. – 1984. – 23. – № 4. – С. 405-411.

3 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. – Book 1. – С. 3-106.

4 А.С. 673664. СССР. Способ конвертирования свинецсодержащих медных штейнов / М.П. Смирнов, Н.А. Переседов, Б.М. Акимов; опубл. 15.07.79, Бюл. № 26. – 2 с.

5 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.

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

7 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.

8 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.

9 Ситько Е.А., Бобров В.М., Камирдинов А.Г., Айдарханов А.Е., Скорнякова Л.Г., Квятковская М.Н. Силикатно-известковый флюс для конвертирования полиметаллических штейнов // Комплексное использование минерального сырья. – 2012. – № 1. – С. 61-69.

10 Попов И.О., Митрофанов Ю.А., Устинов С.М. О возможности применения эгринового концентрата в качестве комплексного флюса в металлургии меди // Металлург. – 2012. – № 1. – С. 72-76.

11 Бобров В.М. Влияние оксидов кальция и магния на флюсующую активность кремнеземсодержащих материалов // Комплексное использование минерального сырья. – 2002. – № 3. – С. 85-88.

12 Бобров В.М. Влияние оксидов бора и фосфора на флюсующую активность силикатных материалов медеплавильного производства // Комплексное использование минерального сырья. – 2002. – № 4. – С. 10-13.

13 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: Матер. Междунар. семинара, Алматы, Казахстан, 2003, – С. 97-101.

14 Атлас шлаков. Справочное издание. Перевод с нем. – М.: Металлургия, 1985. – С. 35.

15 Dimitrijevic R., Dondur V., Kremenovic A. Thermally induced phase transformations of Ca-exchanged LTA and FAU zeolite frameworks: Rietveld refinement of the hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ diphyllosilicate structure // Zeolites. – 1996. – V. 16. – P. 294-300.

16 Долицкая А.А. О механизме влияния минералогических добавок на процесс упорядочения железорудных окатышей // Металлы. – 2000. – № 5. – С. 10-12.

REFERENCES

1 Roine A. Outokumpu HSE chemistry for windows. Chemical reactions and equilibrium software with extensive thermo chemical database. Pori: Outokumpu research 04, 2002 (in Eng.).

2 Chanbal P.C., Nagamori M., Sohm M. Can. Met. Quart., 1984, 23, 4, 405-411 (in Eng.).

3 Ramachandran V., Diaz C., Eltringham T. Primary Copper Production – A Survey of Operating World Copper Smelters. International conference. Santiago, Chile, November 30 – December 3, 2003. Book 1, 3-106 (in Eng.).

4. A.S. 673664. USSR. Sposob konvertirovaniya svinetssoderzhashchikh mednykh shtejnov; Smirnov M.P., Peresedov N.A., Akimov B.M. opubl. 15.07.79, 26 (in Russ.).

5 Zajtsev V.Ya., Vanyukov A.V., Genevskaya T.N., Bagaev I.S., Yarygin V.I., Yakubov M.M. Tsvetnye metall, 1982, 11, 25-29 (in Russ.).

6 Shubskij A.G., Vaskevich A.D. Tsvetnye metall, 1986, 5, 27-29 (in Russ.).

7 Bobrov V.M., Sit'ko E.A., Kvyatkovskij A.N. Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya. 1989, 2, 7-10. (in Russ.).

8 Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskij A.N., Sit'ko E.A. Vestnik AN KazSSR, 1977, 12, 46-52 (in Russ.).

9 Sit'ko E.A., Bobrov V.M., Kamirdinov A.G., Ajdarkhanov A.E., Skornyakova L.G., Kvyatkovskaya M.N. Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya, 2012, 1, 61-69 (in Russ.).

10 Popov I.O., Mitrofanov Ju.A., Ustinov S.M. Metallurg, 2012, 1, 72-76 (in Russ.).

11 Bobrov V.M. Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya, 2002, 3, 85-88 (in Russ.).

12 Bobrov V.M. Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya, 2002, 4, 10-13 (in Russ.).

13 Bobrov V.M., Sit'ko E.A., Timofeeva S.V., Skornyakova L.G. Sozdanie nauchnykh osnov printsipial'no novykh khimicheskikh i metallurgicheskikh tekhnologij, adaptirovannykh k syr'evoy baze Kazakhstana. Mater. Mezhdunar. seminar, Almaty, Kazakhstan, 2003, 97-101 (in Russ.).

14 Atlas shlakov. Spravochnoe izdanie. Perevod s nem. M.: Metallurgiya, 1985, 35 (in Russ.).

15 Dimitrijevic R., Dondur V., Kremenovic A. Zeolites. 1996, 16, 294-300 (in Eng.).

16 Dolitskaya A.A. Metally. 2000, 5, 10-12 (in Russ.).

Түйіндеме

Құрамында 38 % кремнезем және 42 % кальций оксиді бар фосфорлы қождың физикалық-химиялық қасиеттері зерттелді және полиметалдық штейндерді конвертерлеу үшін қажетті фосфорлы қож бен кеннен тұратын (75,0 немесе 98,8 % SiO_2) силикатты-әктасты қождаманың оңтайлы құрамы анықталды. Алғашқы түзілген қождың (аморфты фаза) мелшері бойынша жүргізілген рентгенфазалық сараптама мәліметтерінің және фосфор ендірісінің техногенді қалдығы + кен қоспасының қождамалық қабілеттілігі шамасының негізінде конвертерлік қождаманың оңтайлы құрамы таңдалып алынды. Кен құрамына тәуелсіз, қождамадағы фосфорлы қождың құрамы 20 дан 25 %-ға дейін өзгеруі мүмкін. Зертханалық тәжірибелер арқылы, бір ғана кенде жүргізілетін конвертерлеумен салыстырғанда, құрамындағы мыстың мелшері әртүрлі және Fe/Pb 1-ден 2-ге дейін болатын полиметалдық штейндерді араластырылған қождаманың оңтайлы құрамымен конвертерлегенде қожбен кететін мыстың жоғалымы 1,4-2,2 есе азаятыны және $\text{Fe/Pb} > 1,5$ болғанда қорғасынның возгонға белінуі дәл сондай мелшерге артатыны анықталды. $\text{Fe/Pb} \approx 1,0$ қатынасында және силикатты-әктасты қождама пайдаланылғанда айдалып алынатын қорғасын мелшері өспейді, бірақ мыстың жоғалымы 1,2-2,4 есеге төмендейді.

Түйін сөздер: қождама, қожтүзілу, конвертерлеу, мыс, қорғасын, таралу.

Summary

Physical-chemical properties of phosphoric slag, containing about 38 % silica and 42 % calcium oxide were studied and optimal composition of silicate-lime flux for converting of polymetallic mattes, consisting of phosphoric slag and ore (75 or 98,8 % SiO_2) was chosen. Based on the data of roentgen-phase analyses indicating amount of primary slag (amorphous phase) and flux forming ability of mixture ore + waste of phosphor production (phosphoric slag) it was chosen optimal composition of converting flux. Independently of ore composition content of phosphoric slag in flux can be changed in the range of 20-25 %. It was established by laboratory experiment that converting of polymetallic mattes with different content of copper and ratio Fe/Pb from 1 to 2 at using optimal flux composition allows to decrease 1,4-2,2 time losses of copper with slag. In same time lead recovering into fumes increases at ratio $\text{Fe/Pb} > 1,5$ in comparison with converting only with silica ore. Increasing of this ratio assists in best lead converting into gas phase. At ratio $\text{Fe/Pb} \approx 1,0$ and using silicate-lime flux there is no increase of lead evaporating, but losses of copper decrease 1,2-2,4 time.

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

Поступила 02.06.2014

УДК 669.295.046.11

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2014

А. А. УЛЬТАРАКОВА*, М. А. НАЙМАНБАЕВ, М. И. ОНАЕВ,
Н. Ш. АЛЖАНБАЕВА, Н. К. АХМАДИЕВА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *ult.alma@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ОБОГАЩЕННОГО НИОБИЕМ ПРОМПРОДУКТА ПО СХЕМЕ ОБЖИГ-СПЕКАНИЕ-ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

В статье приведены результаты исследований процесса обжиг-спекания кеков с кальцинированной содой, полученных при выщелачивании возгонов пылевой камеры (ПК) титанового хлоратора с целью удаления примесей кремния, железа, алюминия и марганца выщелачиванием. Процесс обжиг-спекания проводился с разным количеством соды и при различных температурах спекания. Установлены оптимальные условия процесса обжиг-спекания кека: температура 900 °С, выдержка 1 ч, полуторакратный избыток соды от стехиометрически необходимого. При данных условиях обжига извлечение ниобия в кек составляет 93,4 %. Кремний, содержащийся в кеке от выщелачивания возгонов ПК при заданной температуре обжиг-спекания, взаимодействует с содой с образованием силиката натрия, растворимого в воде. Разработанная методика