УДК 669.3

# СТЕПЕНЬ МЕТАЛЛИЗАЦИИ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ

# Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е.

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Camnaeва», Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru

В работе представлены результаты расчета степени металлизации мелно-свинцовых штейнов шахтной сократительной плавки, получаемых при переработке полупродуктов и оборотных материалов свинцового производства. Предложенная методика расчета позволяет определять степень металлизации исходя из результатов форм нахождения металлов в штейне. Установлено, что степень металлизации медно-свинцовых штейнов усиливается с ростом содержания мышьяка и сурьмы в штейне. Повышенное содержание мышьяка в штейне ведет к образованию интерметаллидов меди (Cu,As) и железа (Fe,As). Наличие новой металлической фазы в штейне, хотя и не влияет на характер роста кривой зависимости степени металлизации меди и железа от содержания мышьяка, тем не менее оказывает большое влияние на перераспределение форм нахождения меди и железа между продуктами плавки. В результате математической обработки составов реальных штейнов построены уравнения парной корреляции, подтверждающие тесную связь содержания металлической меди с мышьяком и содержания металлического железа с мышьяком и сурьмой. Показано, что образование интерметаллида меди с мышьяком носит первоочередной характер, затем происходит его взаимодействие с металлическим железом с выделением меди. Полученные в работе результаты имеют принципиальное значение для раскрытия механизма распределения цветных металлов, мышьяка, сурьмы и железа между продуктами шахтной сократительной плавки и выявления факторов, влияющих на извлечение меди и свинца в целевые продукты.

Ключевые слова: штейн, формы нахождения, степень металлизации, медь, мышьяк, железо, сурьма

#### DEGREE OF METALIZATION OF COPPER AND LEAD STEINS

## Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E.

The non-commercial joint-stock company «Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpaev», Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru

The paper presents the results of calculating the degree of metallization of copper-lead mattes of mine contractile smelting, obtained during the processing of intermediate products and recycled materials of lead production. The proposed method of calculation allows to determine the degree of metallization based on the results of the forms of the presence of metals in the matte. It has been established that the degree of metallization of copper-lead mattes increases with an increase in the content of arsenic and antimony in matte. The increased arsenic content in the matte leads to the formation of intermetallic compounds of copper (Cu3As) and iron (Fe3As). The presence of a new metallic phase in the matte, although it does not affect the growth pattern of the dependence of the degree of metallization of copper and iron on the arsenic content, nevertheless, has a great influence on the redistribution of the forms of copper and iron between the products of smelting. As a result of mathematical processing of compositions of real mattes, the pair-correlation equations were constructed, confirming the close relationship between the content of metallic copper and arsenic and the content of metallic iron with arsenic and antimony. It is shown that the formation of intermetallic copper with arsenic is of primary importance, then, it interacts with metallic iron with the release of copper. The results obtained in this work are of fundamental importance for uncovering the mechanism of distribution of non-ferrous metals, arsenic, antimony and iron between the products of mine contractile smelting and identifying factors that influence the extraction of copper and lead into the target products.

Keywords: matte, forms of location, degree of metallization, copper, arsenic, iron, antimony

Приближение физико-химических процессов, протекающих в металлургических агрегатах, к состоянию химического равновесия позволило расширить применение методов математического моделирования для прогнозирования распределения металлов между фазами для большинства медных плавок [1–3]. Построение аналогичных моделей для свинцовых плавок имеет ограниченный характер [4] ввиду усложнения состава штейновых расплавов, получаемых при плавке.

При переработке полупродуктов и оборотных материалов свинцового производства в условиях шахтной сократительной плавки составы получаемых продуктов и температу-

ра оказывают существенное влияние на механизм перехода цветных металлов в шлак и определяют распределение меди, свинца и сопутствующих металлов-примесей между продуктами плавки. Механизм растворения цветных металлов в шлак еще больше осложняется ввиду возможного влияния и других факторов: парциального давления кислорода, процесса формирования фаз, скорости разделения и других факторов [4-6]. Количественно описать влияние этих факторов, исходя из заводской практики, не представляется возможным ввиду отсутствия ряда данных, связанных с изменением физико-химических свойств и структуры штейнов в сторону их металлизации [7, 8].

Несмотря на то, что определению степени металлизации штейнов в литературе посвящен ряд работ [9, 10], среди исследователей нет единого мнения по данному вопросу. Различные подходы и методики решения данной задачи не позволяют однозначно использовать их результаты для проведения анализа степени металлизации медно-свинцовых штейнов. Это вызывает необходимость изыскания более точных методик определения степени металлизации, которые могут быть использованы для раскрытия сущности распределения металлов между продуктами плавки, особенно в сложных металлургических процессах, характерных для термодинамических систем штейн – шлак – черновой свинец.

Данный вопрос имеет принципиальное значение для шахтной сократительной плавки свинцовых полупродуктов и оборотных материалов в условиях ТОО «Казцинк», где при плавке образуются металлизированные медно-свинцовые штейны.

Цель исследования: определение степени металлизации медно-свинцовых штейнов, получаемых при переработке свинцовых полупродуктов и оборотных материалов с использованием элементного анализа промышленных составов штейнов и результатов форм нахождения цветных металлов, железа, мышьяка и сурьмы в них.

#### Материалы и методы исследования

Решение поставленной задачи проводили на основании комплексного изучения форм нахождения металлов в твердых пробах промышленных штейнов и шлаков шахтной сократительной плавки с использованием рентгеноструктурного метода анализа, минералогических исследований и математической обработки промышленных данных.

К обработке были отобраны однородные массивы данных, которые отображали средние условия работы процесса. Нетипичные результаты составов штейнов и шлаков, явно отличающиеся от общей выборки, были отброшены и обработке не подвергались. Количество исходных данных составило 85 парных проб составов шлаков и штейнов, которых было достаточно для проведения математической обработки с целью выявления значимых зависимостей и построения количественных математических моделей.

Элементный анализ проб штейнов проводили с использованием масс-спектрометра Agilent 7700 Series ICP-MS с индуктивно-связанной плазмой.

Изучение форм нахождения металлов проводили с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с  $Cu_{\kappa\alpha}$ излучением, β-фильтр. Условия съемки дифрактограмм: U = 35 кВ; I = 20 мА; съемка  $\theta$ -2 $\theta$ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб шлаков и штейнов с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания.

С целью воспроизводимости полученных результатов отдельные парные порошковые пробы шлаков и штейнов были подвергнуты дополнительной обработке на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с излучением α-Сu, с напряжением на трубке 40/40. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплосткосных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/ match с использованием Базы данных карточек ASTM.

Минералогические исследования, направленные на изучение структуры поверхности твердых проб штейнов и шлаков, проведены с использованием микроскопа Neofot (Carl Zeiss AG, Germany).

Микро- и морфологический анализ поверхности отдельных проб шлаков проведены с использованием электронного растрового микроскопа JEOL EDS System (USA).

Усредненные среднемесячные составы промышленных штейнов Таблица 1

№ пробы			Соста	в штейна, %	(мас.)		
	[Cu]	[Pb]	[Zn]	[S]	[Fe]	[As]	[Sb]
1	38,66	26,33	4,2	11,43	7,63	4,38	1,56
2	42,55	29,34	4,24	8,59	8,94	4,77	1,57
3	44,25	24,36	4,73	10,48	9,49	4,39	1,52
4	37,19	26,16	4,33	10,41	8,29	4,19	1,49
5	40,52	28,74	3,24	10,13	5,96	4,98	1,6
6	42,41	29,66	2,96	5,94	5,62	5,94	1,62
7	39,92	26,42	4,13	11,31	8,88	3,91	1,55
8	39,28	25,11	4,76	12,22	12,93	3,29	1,44
9	37,51	25,47	5,25	14,13	13,17	2,88	1,51
10	38,76	23,29	6,07	10,07	12,43	3,06	1,5
11	40,53	24,09	4,95	12,07	9,96	3,22	1,45
12	35,8	28,76	4,24	12,2	7,87	4,02	1,58

# Результаты исследования и их обсуждение

Для анализа и исследований были выбраны результаты выборочного массива среднемесячных промышленных составов штейна (табл. 1), которые были получены при переработке усредненного состава шихты шахтной сократительной плавки постоянного состава, % мас.: Cu - 10-17; Pb - 17-22; As - 0.5-1.5.

Содержание меди в штейнах варьирует в пределах от 25 до 42% (мас.), свинца — от 23 до 30% (мас.) в диапазоне концентраций серы 6–14%.

Широкий диапазон варьирования меди и свинца в получаемых штейнах при низком содержании серы указывает на смещение их состава в сторону металлизации, что оказывает большое влияние на распределение металлов между продуктами плавки в условиях шахтной сократительной плавки.

В табл. 2 приведены составы сульфидной и металлической фазы штейнов, полученные в результате комплексных исследований – химического, рентеноструктурного методов анализа и минералогических исследований твердых проб промышленных медно-свинцовых штейнов.

Из приведенных в табл. 2 данных нетрудно видеть наличие различных форм меди, свинца и железа, что указывает на сложный механизм формирования штейновой фазы и его состав, смещенный, в отличие от медных штейнов, в сторону металлизации.

Для оценки степени металлизации медно-свинцового штейна ( $\xi_{\text{Me}}$ ) использована методика, предложенная в работе [11], где искомый показатель определяли исходя из отношения содержания металла ( $M_{\text{Me}}$ ), находящегося в металлической фазе, к общему его содержанию в штейне ( $M_{\text{шт}}$ ), выраженному в процентах:

$$\xi_{\text{Me}} = (M_{\text{Me}} / M_{\text{IIIT}}) * 100 \%.$$
 (1)

Зависимости степени металлизации меди и железа ( $\xi_{\text{Me}}$ ), определенные предложенным методом, от содержания серы в штейне, представлены на рис. 1.

Видно, что степени металлизации меди и железа монотонно снижаются с ростом содержания серы в штейне. Это указывает на то, что ряд, в который можно расставить железо и медь по убыванию их степени металлизации, не является постоянным, а зависит от состава штейна. По-видимому, в случае медно-свинцовых штейнов шахтной сократительной плавки на формирование металлической фазы и конечную структуру в нем во многом будет влиять содержание мышьяка и сурьмы в штейне. И действительно, как показали результаты минералогических

исследований и рентгенофазового метода анализа твердых проб штейнов, мышьяк и сурьма в штейнах находятся в ассоциации с медью и железом в виде ярко выраженных кристаллизованных сплавов, которые в своей основе представлены интерметаллидами меди, железа с мышьяком и сурьмой (рис. 2). Наряду с этим сурьма в незначительном количестве в штейне обнаружена и в виде свободного металла [12].

Механизм образования интерметаллидов меди и железа можно интерпретировать исходя из следующих соображений. Мышьяк, согласно диаграмме состояния Cu – As [13], хорошо растворяется в меди и образует устойчивый интерметаллид меди с мышьяком — Cu<sub>3</sub>As. В присутствии в штейне растворенного металлического железа не исключается возможность образования интерметаллида железа с мышьяком по реакции

$$Cu3As + 3Fe = Fe3As + 3Cu.$$
 (2)

Согласно расчетам, для образования интерметаллида железа по стехиометрии реакции (2), расходуется не полное количество металлического железа, присутствующего в штейне. Оставшаяся после увязывания с мышьяком часть металлического железа, связываясь с сурьмой, образует интерметаллид железа с сурьмой – Fe<sub>3</sub>Sb. При этом отметим, что оставшегося количества металлического железа для полного связывания сурьмы в интерметаллид по стехиометрии Fe<sub>3</sub>Sb недостаточно. Следовательно, в штейне будет оставаться избыточное количество сурьмы в виде растворенного металла, что и установлено в результате исследований форм нахождения металлов в штейне.

Данное положение о механизме образования интерметаллидов меди и железа с мышьяком и сурьмой подтверждается результатами математической обработки составов промышленных штейнов (общее количество массива, принятого к обработке – 57 среднемесячных анализов). Образование интерметаллидов меди и железа должно предусматривать прямую зависимость между содержанием металлической части меди и железа в штейне и содержанием мышьяка и сурьмы в нем. И действительно, в результате математической обработки установлена тесная связь между содержанием металлической меди (r = 0.69) и металлического железа (r = 0.86) и содержанием мышьяка в штейнах. Полученные уравнения имеют вид

Cu<sub>Met</sub> = 
$$2,58 + 0,75 * [As], r = 0,69, (3)$$

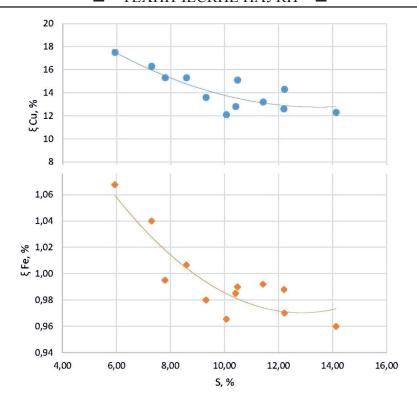
$$Fe_{MET} = 0.18 - 0.02 * [As], r = 0.86.$$
 (4)

Таблица 2

Результаты составов сульфидной и металлической фазы промышленных штейнов

34						Coct	Состав штейна, % (мас.)	,% (мас.)						
JAS II DOOBI	[Си] общ	Cu2S	[Си] мет	[Cu] ocr*	[Рb] общ	PbS	[Рb] мет	ZnS	[Fe] общ	FeS	[Fe] мет	[Fe] ocr*	[As]	[Sb]
1	38,66	39,20	5,10	2,24	26,33	15,22	17,58	6,26	7,63	2,28	2,24	3,94	4,38	1,56
2	42,55	40,48	6,51	3,70	24,57	12,34	13,90	6,32	8,94	4,04	2,86	3,51	4,77	1,57
3	44,25	42,10	89'9	3,94	21,06	12,52	10,24	7,05	9,49	5,72	2,94	2,92	4,39	1,52
4	37,19	38,31	4,76	1,82	30,76	16,29	16,68	6,45	8,29	4,71	2,09	3,20	4,19	1,49
5	40,52	40,07	6,60	1,90	31,53	15,47	18,16	4,83	5,96	1,16	2,90	2,32	4,98	1,6
9	42,41	41,89	7,42	1,53	28,71	18,28	12,91	4,41	5,62	1,07	3,26	1,68	5,94	1,62
7	39,92	40,73	5,43	1,96	27,73	14,11	15,53	6,15	8,88	4,81	2,39	3,44	3,91	1,55
8	39,28	39,88	5,62	1,81	21,97	13,30	10,47	7,09	12,93	11,46	2,47	3,18	3,29	1,44
6	37,51	38,83	4,61	1,88	22,94	13,73	11,07	7,82	13,17	12,34	2,03	3,30	2,88	1,51
10	38,76	40,22	4,69	1,94	21,78	9,95	13,18	9,04	12,43	10,95	2,06	3,41	3,06	1,5
11	40,53	40,23	6,20	2,19	25,25	16,07	11,36	7,37	96'6	5,33	2,72	3,85	3,22	1,45
12	35,8	37,20	4,51	1,58	32,56	19,09	16,06	6,32	7,87	4,91	1,98	2,77	4,02	1,58

 $\Pi \, p \, n \, m \, e \, q \, a \, h \, u \, e \, . \, \ * \, [Cu] \, o \, cr = [Cu] \, o \, 6m \, - \, (Cu_{Cu2S} \, + \, [Cu] \, mer); \, * \, [Fe] \, o \, cr = [Fe] \, o \, 6m \, - \, (Fe_{FeS} \, + \, [Fe] \, mer).$ 



 $Puc.\ 1.\ 3$ ависимость степени металлизации ( $\xi_{_{Me}}$ ) меди и железа от содержания серы в штейне

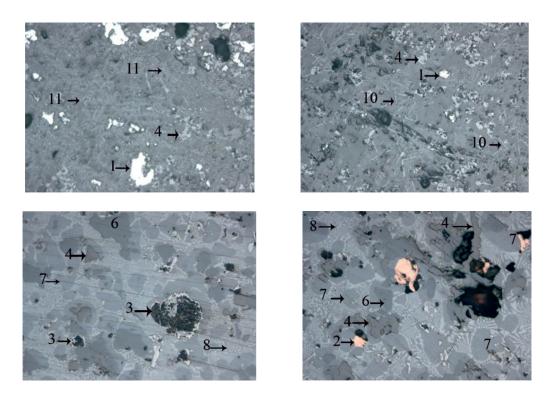


Рис. 2. Фрагменты микрошлифов твердых проб штейнов. x 300 I- Сплав меди, железа с мышьяком и сурьмой; 2- Металлическая медь; 3- Металлический свинец; 4- Магнетит (Fe $_3O_4$ ); 6- Сфалерит (ZnS); 7- Платтнерит (PbO $_2$ ); 8- Галенит (PbS); 10- Делафоссит (CuFeO $_2$ ); 11- Вюстит (FeO)

Из анализа уравнений (3), (4) видно, что с увеличением содержания мышьяка в штейне содержание меди в форме металла растет, а содержание металлического железа снижается (рис. 3).

Несмотря на установленную более тесную связь железа с мышьяком (4), высокие значения коэффициентов уравнения (3), с одной стороны, и повышенное содержание металлической в штейне, с другой, указывают на предпочтительность вначале образования интерметаллида меди с мышьяком и лишь затем - на его взаимодействие с металлическим железом по реакции (2). Об этом свидетельствует и более резкий характер изменения зависимости металлического железа от содержания мышьяка в штейне, чем для меди (рис. 3). Это объясняется тем, что взаимодействие интерметаллида меди с железом сопровождается выделением теплоты, которая замедляет падение температуры расплава. Дальнейшее снижение температуры ведет к образованию эвтектического состава расплава, где начинается выпадение твердой эвтектики смеси кристаллов интерметаллида меди, железа с мышьяком. При этом, независимо от установленного механизма образования интерметаллидов меди и железа, степени металлизации меди и железа от содержания мышьяка в штейне должны расти, что и наблюдается на рис. 4.

В случае поведения сурьмы, согласно диаграмме состояния системы Pb — Sb [14], необходимо учитывать ее растворимость в металлическом свинце, присутствующем в штейне. Однако общий анализ зависимости содержания сурьмы в штейне от других его компонентов позволил установить лишь одну ярко выраженную зависимость — от содержания металлического железа, которая показана на рис. 5.

В результате математической обработки построено уравнение парной корреляции содержания металлического железа в штейне от содержания сурьмы в нем:

$$Fe_{MET} = 0.55 - 0.3 * [Sb], r = 0.76.$$
 (5)

Высокое значение коэффициента корреляции r=0,76 указывает на сильную связь металлического железа с сурьмой. Предполагаемых зависимостей сурьмы с медью и свинцом установить не удалось: зависимости содержания сурьмы в штейне от содержания металлической меди и свинца показали слабую (r=0,39) и среднюю связь (r=0,5) между ними.

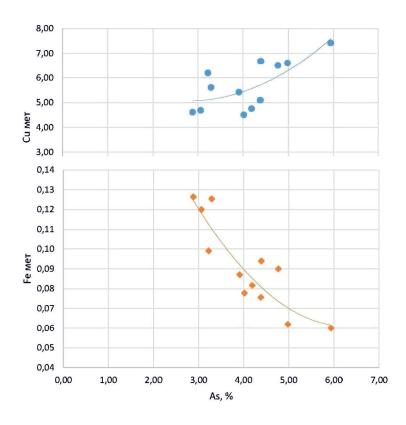


Рис. 3. Зависимость содержания меди в форме металла и металлического железа от содержания мышьяка в штейне

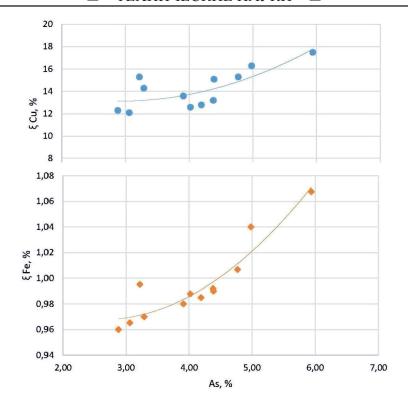


Рис. 4. Зависимость степени металлизации меди и железа от содержания мышьяка в штейне

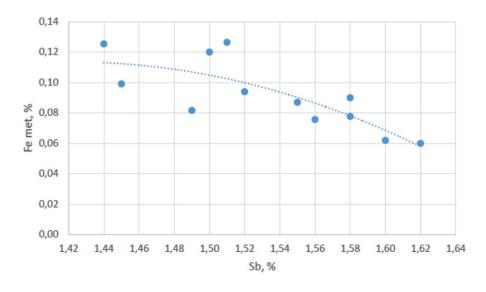


Рис. 5. Зависимость содержания металлического железа в штейне от содержания сурьмы

Таким образом, полученные результаты показывают, что степень металлизации медно-свинцовых штейнов можно рассчитывать на основании данных по формам нахождения металлов в штейнах. При этом большое значение имеет закалка штейновых расплавов, так как структура медлен-

но закаленных проб будет значительно отличаться от исходного состава реальных штейнов, полученных при заданной температуре плавки.

Повышенное содержание мышьяка в штейне ведет к образованию интерметаллида меди (Cu<sub>3</sub>As) и железа (Fe<sub>3</sub>As). Наличие

новой металлической фазы в штейне не влияет на характер роста кривой зависимости степени металлизации меди и железа от содержания мышьяка. С практической точки зрения образование интерметаллидов нежелательно ввиду перераспределения форм нахождения цветных металлов и железа между продуктами плавки, что существенно влияет на извлечение меди и свинца в штейн и черновой свинец соответственно.

#### Выволы

- 1. С использованием современных методов минералогических исследований, элементного и рентгенофазового анализа установлены формы нахождения металлов в штейнах шахтной сократительной плавки.
- 2. На основании математической обработки массива составов промышленных штейнов установлены зависимости содержания меди и железа в штейне от содержания мышьяка и сурьмы.
- 3. Показано, что увеличение содержания мышьяка в штейне оказывает существенное влияние на формирование конечного состава штейна: с ростом содержания мышьяка в штейне образуются интерметаллиды меди и железа с мышьяком. Образование интерметаллидов в штейне ведет к росту степени металлизации штейна, что окажет значительное влияние на конечное распределение цветных металлов, мышьяка и сурьмы между продуктами плавки.

### Список литературы

1. Coursol P., Valencia N.C., Mackey P., Bell S., Davis B. Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment. JOM. 2012. Vol. 64. No. 11. P. 1305–1313.

- 2. Jak E. Modelling Metallurgical Furnaces Making the Most of Modern Research and Development Techniques // Extraction 2018. Part B-1: 7th International Symposium on Advances in Sulfide Smelting (Ottawa, August 26–29, 2018). Ottawa, 2018. P. 103–127. DOI: 10.1007/978-3-319-95022-8 8.
- 3. Chen Ch., Zhang L., Jahanshahi Sh. Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes. Metallurgical and Materials transactions. 2010. Vol. 41B. P. 1175–1185. DOI: 10.1007/s11663-010-9431-z.
- 4. Shishin D., Jak E., Decterov S.A. Thermodynamic assessment of slag-matte-metal equilibria in the Cu-Fe-O-Si system. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2018. P. 456–475. DOI: 10.1007/s11669-018-0661-0.
- 5. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. 2011. 411 p. DOI: 10.1016/C2010-0-64841-3.
- 6. Matousek J.W. Oxidation Potentials in Lead and Zinc Smelting, JOM. 2010. Vol. 62. No 3. P. 63-67.
- 7. Dosmukhamedov N., Kaplan V. Efficient Removal of Arsenic and Antimony During Blast Furnace Smelting of Lead-Containing Materials. JOM. 2017. Vol. 69. No 2. P. 381–387.
- 8. Dosmukhamedov N., Egizekov M., Zholdasbay E., Kaplan V. Metal Recovery from Converter Slags Using a Sulfiding Agent. JOM. 2018. Vol. 70. No 10. P. 2400–2406. DOI: 10.1007/s11837-018-3093-8.
- 9. Люмкис С.М. Распределение Ni, Co, Fe между штейном и шлаком // Цветные металлы. 1991. № 3. С. 15–17.
- 10. Зайцев В.Я., Малевский А.А., Кириллин И.И. Растворимость никеля и кобальта в железосиликатных расплавах // Цветные металлы. 1989. № 5. С. 43–46.
- 11. Старых Р.В., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н. О степени металлизации штейнов // Цветные металлы. 2001. № 4. С. 33–35.
- 12. Жолдасбай Е.Е., Кабылбеков Ж., Федоров А.Н., Досмухамедов Н.К. Особенности перехода меди, мышьяка и сурьмы из медно-свинцового штейна в черновой свинец // Цветные металлы. 2015. № 3. С. 48–52.
- 13. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
- 14. Kholkina A.S., Arhipov P.A., Zaikov Yu.P. Lead Activity in Pb-Sb-Bi Alloys. Chimika Techno Acta. 2014. № 1. C. 33–37.