

УДК 622.765:620:669

DOI: 10.21209/2227-9245-2022-28-4-35-49

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЕЖАЛОГО ВЕЛЬЦ-КЛИНКЕРА

STUDY OF MINERALOGICAL AND TEXTURAL-STRUCTURAL FEATURES OF OLD WELTZ-CLINKER



Н. Н. Орехова,
Магнитогорский
государственный
технический университет
им. Г. И. Носова,
г. Магнитогорск
n_oreho@mail.ru

N. Orekhova,
Nosov Magnitogorsk State
Technical University,
Magnitogorsk



И. В. Глаголева,
Магнитогорский
государственный
технический университет
им. Г. И. Носова,
г. Магнитогорск
iva_290983@mail.ru

I. Glagoleva,
Nosov Magnitogorsk
State Technical University,
Magnitogorsk



Ю. Ю. Ефимова
Магнитогорский
государственный
технический университет
им. Г. И. Носова,
г. Магнитогорск
jefimova78@mail.ru

J. Efimova,
Nosov Magnitogorsk
State Technical University,
Magnitogorsk



О. Е. Горлова,
Магнитогорский
государственный
технический университет
им. Г. И. Носова,
г. Магнитогорск
gorlova_o_e@mail.ru

O. Gorlova,
Nosov Magnitogorsk
State Technical University,
Magnitogorsk

В условиях ограниченности природных ресурсов отходы минерального сырья становятся потенциальной сырьевой базой. Одним из востребованных видов такого сырья является клинкер вельцевания цинковых кеков. Появилась необходимость в разработке технологии его переработки. Объектом исследования послужила проба клинкера, долговременно хранящегося в отвале, крупностью 50 мм. Предметом исследования – минералогические и текстурно-структурные особенности клинкера. Цель исследования – выявить особенности структуры и фазового состава лежалого клинкера Челябинского цинкового завода. Анализируется химический, минералогический и фазовый состав лежалого клинкера вельцевания цинковых кеков Челябинского цинкового завода. Проводится анализ свойств основных компонентов этого техногенного отхода. Массовая доля металлов в клинкере сопоставима с массовой долей их в сульфидных рудах, в связи с этим клинкер рассматривается как сырьевой железосодержащий, медьсодержащий, цинксодержащий материал. Проанализированы существующие методы обогащения клинкера вельцевания. Исследуются особенности текстурно-структурного состава и обосновывается целесообразность применения механических и физико-химических методов разделения фаз клинкера. Для изучения вещественного состава клинкера используется комплекс минералого-аналитических методов, включающий оптическую микроскопию, электронную микроскопию и рентгеноспектральный анализ. В результате изучения фазового и минералогического составов клинкера установлено, что часть железосодержащих фаз, атомарный состав которых близок к составу минералов пирит-пиротинового ряда, представлена троилитом. Обоснована возможность образования троилита в вельц-процессе. Электронно-микроскопический анализ подтвердил, что распознанные при картировании поверхности шлифа богатые по меди фазы (при сильном увеличении) состоят из рассредоточенных в шпинелевой или меллилитовой матрице сульфидов меди размером менее 15 мкм. Относительно богатые цинксодержащие фазы по составу преимущественно представлены железистым сфалеритом (марматитом) и ферритом цинка. Результаты комплексного изучения структурно-фазовых особенностей

клинкера показали необходимость включения в план исследований на обогатимость гравитационного разделения с целью более полного выделения железа в концентрат и флотацию тонкоизмельченного клинкера с целью повышения извлечения медь- и цинксодержащих фаз

Ключевые слова: клинкер вельцевания, вельц-процесс, структурный анализ, минералогический состав, фазовый состав, оптическая микроскопия, электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, троилит, пирит, сфалерит, шпинелевая структура

The chemical, mineralogical and phase composition of clinker from zinc cakes is analyzed. An analysis of the properties of the main components of the Waelz-clinker is carried out. It has been established that the mass fraction of copper in it is comparable to its mass fraction in sulfide ores, in connection with this, clinker is considered as a raw iron-containing, copper-containing, zinc-containing and carbon-containing material. The existing methods of clinker enrichment are analyzed. The features of the textural and structural composition of the old clinker of the Chelyabinsk zinc plant are investigated and the use of mechanical and physico-chemical separation methods for different phases of the clinker is substantiated. To study the material composition of clinker, a complex of mineralogy and analytical methods is used, including optical microscopy, electron microscopy and X-ray spectral analysis. As a result of studying the phase and mineralogical compositions of clinker, it has been found that some of the iron-containing phases, the atomic composition of which is close to the composition of pyrite-pyrrhotite type minerals, is represented by troilite. The possibility of troilite formation in the Waelz process is substantiated. Electron microscopic analysis confirmed that the copper-rich phases identified during the mapping of the surface of the thin section at high magnification consist of copper sulfides dispersed in the spinel or mellilite matrix with a size of less than 15 μm . The composition of the relatively rich zinc-containing phases is predominantly represented by ferruginous sphalerite (marmatite) and zinc ferrite. The results of a comprehensive study of the structural and phase characteristics of clinker showed the need to include gravity separation in the plan of research on the washability of gravitational separation in order to more fully release iron into concentrate and flotation of finely divided clinker in order to increase the recovery of copper and zinc-containing phases

Key words: Waelz clinker, Waelz process, structural analysis, mineralogical composition, phase composition, optical microscopy, electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, troilite, pyrrite, sphalerite, spinel structure

Введение. В условиях ограниченности практически всех видов природных ресурсов и существенного истощения минерально-сырьевой базы страны отходы добычи и переработки минерального сырья, долгое время складываемые и хранящиеся, являются не только загрязнителями окружающей среды, но неизбежно становятся потенциальной сырьевой базой производства черных, цветных, благородных, редких металлов и других попутных продуктов. Состояние сырьевой базы предприятий цветной металлургии требует бережного отношения как к используемому сырью, так и к накопленным отходам производства. Спрос на черные и цветные металлы, а также затраты на разработку новых месторождений стабильно высоки, что обуславливает необходимость переработки вторичного сырья. К такому сырью относится клинкер вельцевания цинковых кеков. Вследствие того, что цветные и благородные металлы в нём присутствуют в количествах, сопоставимых с первичным рудным сырьем, необходимо разрабатывать технологии его переработки.

Объектом исследования является проба клинкера вельцевания цинковых кеков, одновременно хранящегося в отвале Челябинского цинкового завода (ЧЦЗ) крупностью -50 мм. Массовая доля класса +25 мм составляла 10,2 %, а класса минус 1 мм – 19,6 %.

Клинкер по условиям своего образования является продуктом двух этапов высокотемпературного обжига цинкового сырья и выщелачивания электролитом, что предопределяет его сложный многокомпонентный состав и нахождение большей части ценных металлов в форме твердых растворов, которые практически невозможно разделить обогатительными способами.

Клинкер – это металлургический твердый спеченный остаток после вельцевания полиметаллических отходов пирометаллургического передела концентратов обогащения руд цветных металлов, в частности цинковых кеков. В процессе вельцевания получают обогащенные цинком возгоны и клинкер. Пределы колебаний составов цинковых кеков и отхода от их переработки даны в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Состав* / Composition*

Продукт / Product	Элемент или фаза, % / Element or phase											
	Zn	Pb	Cu	Cd	Fe	S	SiO ₂	Ca	Mg	Mn	C	Ag г/т
Цинковый кека / Zinc cake	19-24	5-12	0,5-1,5	0,1-0,2	23-32	5-10	1-12	0,4-3,2	0,3-1,3	0,5-1,0	–	200-450
Клинкер / Clinker	0,7-2,0	0,5-1,5	0,9-6,0	–	20-40	1,38-5,1	–	–	–	–	10-20	50-350

* в кеках и клинкерах находятся также индий, таллий, олово, мышьяк, сурьма, золото.

Химический анализ пробы клинкера представлен в табл. 2. Анализ выполнен на рентгено-флуоресцентном анализаторе (РФА) 8000-DX компании Shimadzu.

Таблица 2 / Table 2

Состав клинкера вельцевания / Waelz clinker composition

Продукт / Product	Массовая доля, % / Mass fraction, %												
	Cu	Fe	Zn	Mn	Pb	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Ba	As	MgO	Ni
Клинкер / Clinker	3,34	27,8	2,02	0,53	0,2	7,96	15,73	3,25	6,17	0,25	0,28	2,65	0,018

Предметом исследования являются текстурно-структурные и фазовые особенности клинкера.

Актуальность исследования. При выборе и обосновании ресурсосберегающих технологий комплексной переработки техногенного минерального сырья необходимо изучить формы нахождения ценных компонентов в нем, распределение их по минеральным формам, характер срастания техногенных фаз и их морфометрические характеристики, микротвердость фаз в сростках¹. Фазовый и минеральный состав клинкера вельцевания цинковых кеков зависит от состава исходного цинкового концентрата, способа переработки цинковых кеков, от параметров и особенностей процесса вельцевания.

Целью исследования является выявление особенностей структуры и фазового состава лежалого клинкера ЧЦЗ с использованием комплекса минералого-аналитических методов и обоснование применения комбинации механических и физико-химических методов выделения для разных фаз клинкера. Задачи исследования: провести микроскопический анализ, определить и описать фазы клинкера с позиций технологической минералогии.

Разработанность темы. Наиболее часто для переработки цинковых кеков применяют

процесс их вельцевания в смеси с коксом в трубчатых вращающихся печах при температуре 1100...1200 °С. Содержание кокса составляет порядка 35...40 % от массы перерабатываемого материала. Верхний предел температуры ограничивается плавлением шихты, которая в течение процесса должна находиться в твердом состоянии. В соответствии с описанием химических процессов [16] в результате протекающих в печи химических реакций сульфаты цветных металлов частично восстанавливаются до сульфидов, железо, присутствующее в кеке в виде ферритов цинка, меди, кадмия, а также в форме Fe₃O₄ и Fe₂O₃, восстанавливается до металла. Образующийся фаялит 2FeO·SiO₂ создает с FeO легирующую (1180 °С) эвтектику. Выделяющееся металлическое железо частично науглероживается, что приводит к образованию чугуна, мелкие частицы которого свариваются в крупные комья. Глинозём, содержащийся в кеках, образует алюминаты ZnO·Al₂O₃ и PbO·Al₂O₃. Окисленная медь восстанавливается до металлической и образует с металлическим железом и полусернистой медью сплав Fe-Cu-S переменного состава, обладающий магнитными свойствами [14]. Цинк в клинкере встречается в виде сульфидов, силикатов, ферритов и оксидов; медь в основном представлена металлической ме-

¹Горлова О. Е., Орехова Н. Н. Разработка алгоритма формирования ресурсосберегающих технологий комплексной переработки техногенного минерального сырья // Современные достижения университетских научных школ: сб. докладов нац. науч. школы-конф. – Магнитогорск: Магнитогор. гос. техн. ун-т им. Г. И. Носова, 2020. – С. 159–164.

дью, ферритами и сульфидами (борнит, халькозин, халькопирит) [1]. Отличительной особенностью лежалого клинкера, по сравнению с только что образованным, является более низкое содержание меди, серы и благородных металлов и более высокое содержание окисленных соединений [10].

Таким образом, технологический процесс образования клинкера и происходящие при этом физико-химические процессы определяют поведение всех компонентов исходных цинковых кеков и, соответственно, сложный многоэлементный состав образующегося клинкера с широким набором качественных и количественных характеристик.

С. И. Митрофанов и П. Ф. Еремин еще в 1940 г. показали, что эффективное выделение кокса из клинкера возможно с применением отсадки, магнитной сепарации и флотации. Металлическое железо, германий, галлий, индий и медь из клинкеров в коллективный железный концентрат можно выделить с помощью магнитного обогащения. На комбинате им. Д. Благоева (г. Пловдив) для получения медьсодержащего продукта клинкер фракции –16 мм обогащают в тяжелой суспензии, и далее тяжелую фракцию –16 мм подвергают магнитной сепарации [21]. В последние годы предпринимаются попытки решить проблему переработки клинкера с использованием современных приемов гидрометаллургической технологии: автоклавное выщелачивание, окислительное каталитическое вскрытие и др. [13; 15; 19; 20; 22; 23]. В исследованиях предлагаются развернутые схемы обогащения, включающие магнитную сепарацию, угольную и сульфидную флотации [6; 11].

Эффективность разрабатываемых ресурсовоспроизводящих технологий переработки клинкера будет напрямую зависеть от степени выявления его минерального состава и особенностей структуры этого отхода цинкового производства.

Методология и методы исследования. Для изучения текстурно-структурных особенностей клинкера использовался комплекс минералого-аналитических методов, включающий оптическую микроскопию, электронную микроскопию и рентгеноспектральный анализ. Комплекс используемых методов позволил получить более полную и достоверную информацию о минеральном (фазовом) составе техногенного сырья.

Микроскопический анализ проводили с использованием аншлифов и монтированных шлифов. Аншлифы изготовлены из штучных образцов крупностью не менее 25 мм приблизительно одного размера. Штучные образцы макроскопически отличались по цвету, текстуре и удельному весу и являлись типичными для данной пробы. Монтированные шлифы готовились отдельно из продуктов магнитного разделения фракции клинкера -3+1 мм. Фракция -3+1 мм получена при дроблении представительной пробы исходного клинкера до класса менее 5 мм и последующего отсева с целью изучения гранулометрических характеристик пробы и обогатимости магнитными методами. Разделение проводили ручным магнитом с напряженностью магнитного поля 102 кА/м.

Шлифы и аншлифы готовились по стандартным методикам, принятым для руд. Для проведения электронно – микроскопических исследований с целью обеспечения электропроводимости монтированного шлифа при заливке перпендикулярно поверхности шлифа вставляли медную проволоку.

Оптико-микроскопический анализ проведен на анализаторе «Минерал С7» с управляющей программой «SIAMS Photolab»; микротвердость определена на микротвердомере Buehler Micromet 5103 Buehler; анализ индивидуальных фаз, их элементного и атомарного составов выполнен методом СЭМ с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6490 LV в режиме вторичных электронов. РСМА проводили с использованием специальной приставки к сканирующему микроскопу – системы INCA Energy.

Поверхность сканировали при увеличении, позволяющем охватить всю поверхность шлифа, и при многократном увеличении ярко выраженных различных по цвету участков. Изображение, полученное в результате «бомбардировки» поверхности потоком электронов, позволило визуально идентифицировать частицы как соединения с разной молекулярной массой. Для поиска областей концентрации металлов использовали картирование просматриваемой области.

Результаты исследования. Клинкер характеризуется угловатой формой частиц с поверхностью, подвергнутой окислению, о чем свидетельствует рыжий и грязно-коричневый налет. Частицы представляют собой сросстки кокса со шлаком, штейном и метал-

лическим железом. Макроскопически (рис. 1) куски клинкера отличаются между собой цветом, блеском, количеством пор. Выделяются куски охристого цвета, реже встречаются светло-серые. В большей массе куски имеют характерный для шлаковой массы тёмно-серый цвет. Куски отличаются по массе: легкие имеют многочисленные, неравномерно распределенные поры и пустоты. Поры обладают разными размерами – от десятых долей мм до 10 мм и имеют различную форму. Преобладают поры округлой и округло-овальной формы. Тяжелые куски – плотные с шероховатой поверхностью.

Рентгенофазовый анализ показал, что железосодержащие фазы в исследуемой пробе клинкера представлены оксидами и гидроксидами – магнетитом и лимонитом $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, массовые доли которых в пробе суммарно составляют около 8 %, сульфидами пирротин-пиритового ряда, массовые доли которых в пробе суммарно составляют около 11 %, а также силикатами – 14 %. На долю металлического железа приходится лишь 3 %.

Цинксодержащие фазы представлены ферритами цинка ZnFe_2O_4 , силикатами цинка Zn_2SiO_4 , суммарно на их долю в клинкере приходится 3 %, и железистыми сульфидами цинка $\text{Zn}[\text{Fe}]\text{S}$ – 2 %.

Медьсодержащие фазы представлены сульфидами меди в форме халькозина Cu_2S , ковеллина Cu_2S , борнита Cu_5FeS_4 , халькопи-

рита CuFeS_2 в количестве 5 %; ферритами меди CuFeO_2 и металлической медью, на долю которых суммарно приходится немного больше 0,1 %.

Оптико-микроскопическое исследование аншлифов показало, что клинкер имеет достаточно четкую зональность вновь сформированных при его образовании фаз и невыраженную кристаллизацию. С позиций рудной минералогии текстура клинкера может быть охарактеризована как массивная, а структура – как порфиновая неполнокристаллическая и неравномернозернистая (рис. 2).

На представленных изображениях при увеличении в 200 раз визуально выделяются четыре основные фазы клинкера. Отчетливо различимы зоны концентрации ферритов, нерудных минералов и зоны, состоящие из мелкокристаллической смеси четырех фаз (см. рис. 2), что четко видно при большем увеличении рис. 3. В этой зоне хорошо различимы фаза сульфида железа, которая, по данным электронно-микроскопических исследований, по атомарному соотношению элементов в своем составе близка к пирротину – пиритовому ряду минералов; темно-серая игольчатая фаза – сложный алюмосиликат калия, кальция и железа; светло-серая ксеноморфная фаза сложного состава по типу твердого раствора и фаза, представляющая собой смесь медных минералов ковеллин – борнитового состава.



фракция менее 10 мм



фракция более 10 мм

Рис. 1. Макрофотография клинкера / Fig. 1. Macro photograph of clinker

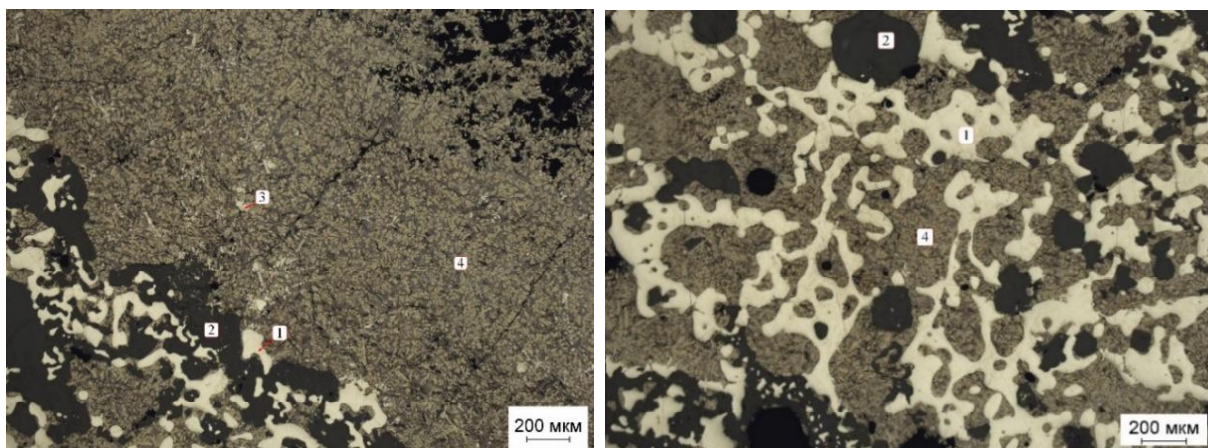


Рис. 2. Общий вид рудной части клинкера (Челябинск). Отраженный свет: 1 – ферриты; 2 – нерудные; 3 – пирит; 4 – смесь из 4-х различных фаз / Fig. 2. General view of the ore part of the clinker (Chelyabinsk). Reflected light. 1 – ferrites; 2 – non-metallic; 3 – pyrite; 4 – a mixture of 4 different phases

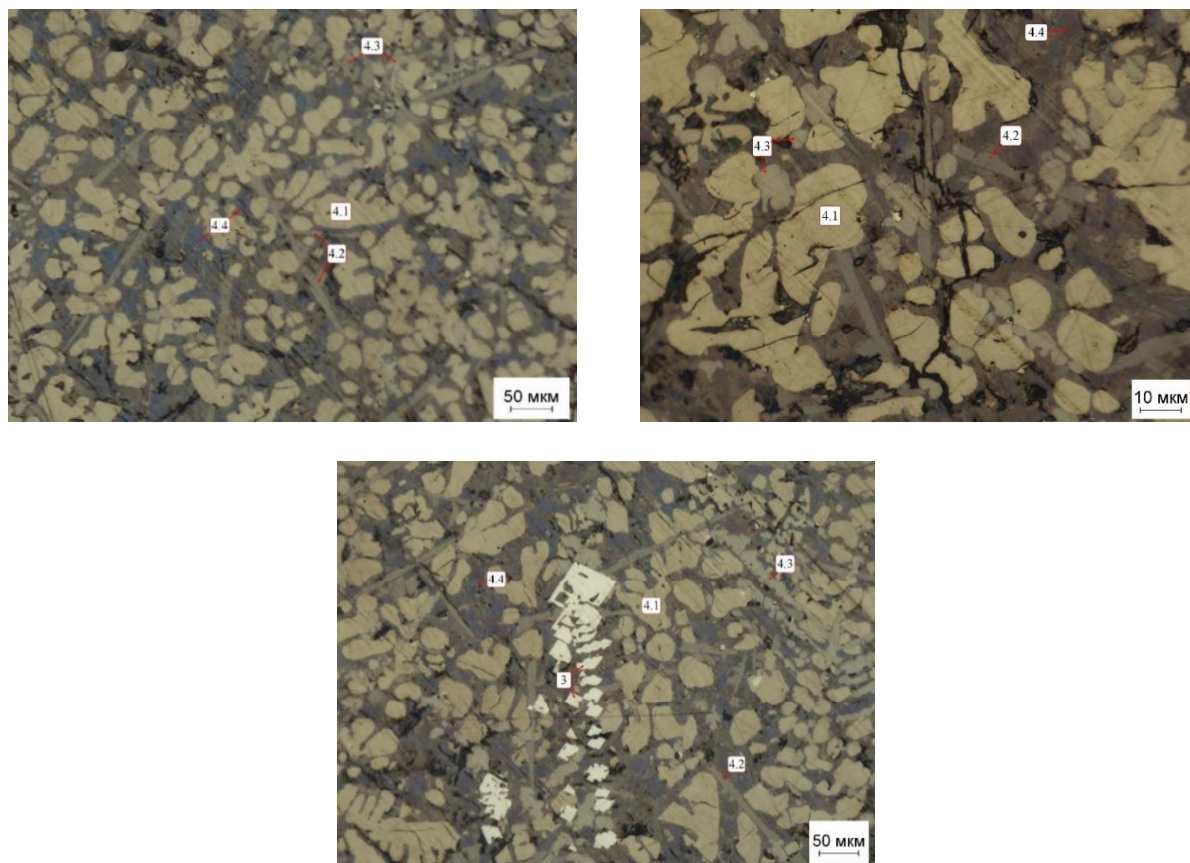


Рис.3. Увеличенная область рудной части клинкера зоны 4 (см. рис.2.) Отраженный свет: 4.1 – сульфид железа; 4.2 – темно-серая игольчатая фаза – сложный алюмосиликат калия, кальция и железа; 4.3 – светло-серая ксеноморфная фаза – шпинель; 4.4 – смесь медных минералов ковеллин-борнитового состава / Fig. 3. Enlarged area of the ore part of the clinker zone 4 (see Fig. 2.) Reflected light. 4.1 – iron sulfide; 4.2 – dark gray acicular phase - a complex aluminosilicate of potassium, calcium and iron; 4.3 – light gray xenomorphic phase – spinel; 4.4 – a mixture of copper minerals covellite-bornite composition

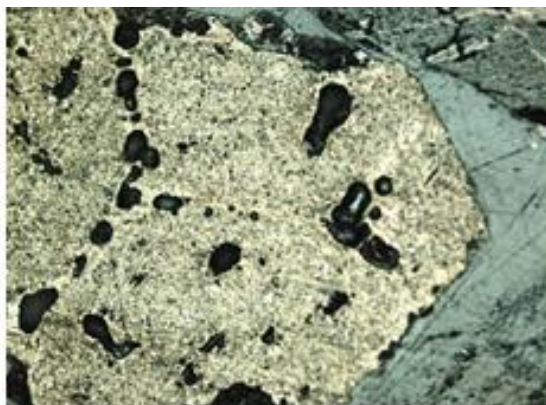
В отличие от характеристик клинкера, представленных в источниках [2; 3; 5; 7; 9; 12], изученная нами проба не содержит значительного количества металлического железа. Диагностируется металлическое железо с использованием оптического микроскопа по высокой отражательной способности, кремово-белому цвету, хорошей полировке, изотропности. С помощью электронного микроскопа – по ярко-белому цвету, элементному и атомарному составам фазы. Размеры наблюдаемых выделений металлического железа составляют 20...500 мкм. Зерна железа имеют в основном сферическую или близкую к сферической форму (корольки). Изредка встречаются зерна неправильной формы.

Широко распространены в пробе сульфиды железа (рис. 4). Анализ состава таких образований (табл. 3) показывает, что они могут относиться к пирротин-пиритовому ряду минералов (пирит FeS_2 , троилит FeS , пирротин Fe_7S_8) [21]. Пирротин и троилит следует отнести к классу халькогенидов 3d-металлов с химической формулой M_{1-z}X , где М – 3d-металл, X = (S, Se) – халькогенид. Минерал пирротин (Fe_{1-z}S) – это бедный железом ($0,05 \leq z \leq 0,125$) сульфид железа. В случае точного и почти точного совпадения с формулой FeS минерал называют троилитом (величина недостатка железа $0 \leq z \leq 0,05$). Минерал в отраженном свете имеет кремовый цвет, невысокую отражательную способность, он сильно анизотропен. Троилит является редким минералом, встречается в ультраосновных магматических породах и метеоритах. Однако в отходах пирометаллургической переработки рудных концентратов (шлаках и штейнах) троилит встречается часто [8; 18]. Известно, что пирит, разлагаясь под воздействием температуры, переходит в метастабильный пирротин и затем – в троилит, образуя различное сочетание фаз². Температура плавления пирита равна 1177...1188 °С [24], а температура шихты в вельц – печи составляет 1100...1460 °С, в зависимости от зоны печи [17]. Это обосновывает возможность присутствия троилита в клинкере вельцевания. Размеры выделений достигают 200 мкм. В

исследуемой пробе содержание сульфидов железа составляет около 11 %.

Пирит диагностировался по желтовато-белому цвету, плохой полировке, зональности (рис. 4b). Минерал представлен зернами идиоморфной, гипидиоморфной и ксеноморфной форм. Сульфиды железа находятся в тесных и сложных эвтектикоподобных прорастаниях.

a)



b)

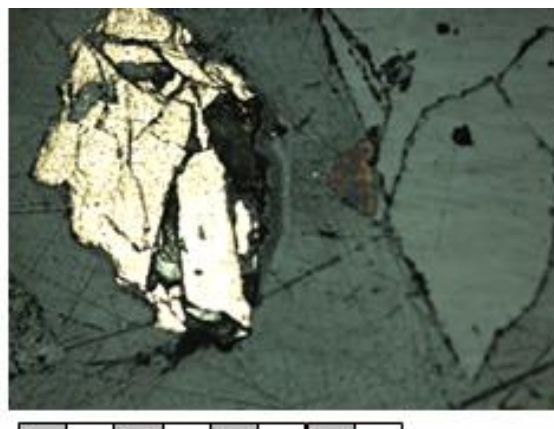


Рис. 4. Сульфиды железа: а) троилит; б) пирит /
Fig. 4. Iron sulfides: a) troilite; b) pyrite

Магнетит по содержанию в клинкере уступает по распространенности сульфидам железа, но часто находится в сростаниях с ними. В пробе также присутствует лимонит, что объясняется окислением сульфидов железа в результате долговременного контакта

²Орехова Н. Н., Глаголева И. В. Микроскопическое изучение особенностей концентрации металлов в фазах вельц-клинкер // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 79-й Междунар. науч.-техн. конф. – Магнитогорск: Магнитогор. гос. техн. ун-т им. Г. И. Носова, 2021. – С. 33.

клинкера с воздухом и осадками. Для пирита, лежащего на влажном воздухе, характерна реакция: $FeS_2 + mO_2 + nH_2O \rightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (лимонит) [4].

Халькозин, ковеллин, халькопирит, борнит присутствуют в небольших количествах (1,0...1,5 %) в ассоциации между собой и с пиритом, троилитом, в сростках с мелилитом и как компоненты эвтектических сростаний

с сульфидами железа и арсенатами. Выделения сульфидов меди имеют размеры 10...100 мкм. Форма зерен неправильная, границы сростания извилистые.

В табл. 3 представлен полученный сканирующей электронной микроскопией атомарный состав фаз и результат их идентификации.

Таблица 3 / Table 3

Результат идентификации фаз клинкера по атомарному составу /
The result of clinker phases identification by atomic composition

Спектр / Range	Доля элемента в атомарном составе, % / The proportion of an element in the atomic composition														Идентифицированные фазы / Identified phases	
	Fe	Cu	Zn	S	Ca	Ti	As	Na	Al	Si	Sb	Mn	O	P		Mg
21	46,99	3,88	–	48,69	–	–	–	–	–	–	–	0,45	–	–	–	Троилит / Troilite
18	43,72	13,27	–	38,33	–	–	–	–	2,01	1,01	–	1,66	–	–	–	Пирротин / Pyrrhotite
7	36,85	13,81	1,46	43,63	1,29	–	–	–	–	–	–	2,95	–	–	–	Пирит / Pyrite
4	94,33	1,69	–	2,41	–	–	1,57	–	–	–	–	–	–	–	–	Металлическое железо / Metallic iron
3	16,53	–	–	0,43	–	–	2,25	–	–	0,46	–	–	80,33	–	–	Оксид железа / Iron oxide
20	42,91	12,24	–	41,59	–	–	1,69	–	–	–	–	1,57	–	–	–	Сульфид железа (троилит) / Iron sulfide (troilite)
12	76,58	3,51	–	3,92	–	–	1,56	–	–	–	–	–	14,43	–	–	Карбид железа / Iron carbide
11	2,87	2,17	–	13,54	9,41	–	–	–	–	0,48	–	0,63	70,89	–	25,01	Магниево-железная шпинель / Magnesium spinel
5	2,04	60,00	–	18,83	5,69	–	–	–	2,77	6,72	–	–	–	–	3,94	Халькозин / Chalkozin
9	36,03	21,03	–	38,11	2,27	–	–	–	–	–	–	2,56	–	1,01	–	Халькопирит / Chalcopyrite
24	0,24	–	0,25	0,34	8,69	0,14	–	0,42	5,00	12,78	–	–	72,14	–	8,75	Алюминиево-магниевый силикат сложного состава / Aluminum-magnesium silicate of complex composition
28 рис. 5	0,43	–	0,58	–	12,02	–	–	1,24	2,26	14,07	–	–	64,21	–	5,18	Окерманит / Okermanite
27 рис. 5	12,48	1,23	32,12	48,50	0,44	–	–	–	–	–	–	5,24	м	–	–	Сфалерит / Sphalerite
2	1,30	–	0,91	1,26	10,71	–	–	–	3,89	13,44	–	0,20	–	–	7,22	Мелилит / Melilite
7 рис. 7	54,56	11,50	–	13,31	–	–	16,38	–	–	–	–	2,31	м	–	1,94	Арсенопирит / Arsenopyrite
15	–	81,62	–	18,38	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Халькозин / Chalkozin
26	0,35	0,24	–	0,58	12,95	–	–	0,53	4,83	13,22	–	–	–	–	5,85	Оксид кремния / Silicon oxide
13	31,00	19,84	–	40,92	4,48	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Халькопирит / Chalcopyrite
14	19,59	10,99	0,66	21,10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Халькопирит / Chalcopyrite
41	9,91	2,76	25,46	40,94	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Марматит / Marmitite
32	16,78	4,67	43,11	69,32	–	–	–	–	–	–	–	–	8,62	26,82	–	Эвтектика ферритов цветных металлов / Eutectics of ferrites of non-ferrous metals

Электронно-микроскопический анализ монтированных шлифов показал, что относительно богатые цинксодержащие фазы по составу представлены преимущественно железистым сфалеритом (марматитом) и ферритом цинка. Цинксодержащие сульфидные образования имеют округлую, каплевидную форму и часто ассоциированы со шпинелью. В составе клинкера обнаружены отдельные округлые частицы марматита с содержанием Zn 19,7...44,34 % (рис. 5). Вокруг частиц находится область, идентифицируемая по соотношению атомов как окерманит, с содержанием Zn – 1,61 % и большим содержанием Si – 16,88 и Ca – 20,59 %. Размеры образований сульфида цинка колеблются в пределах 2...40 мкм.

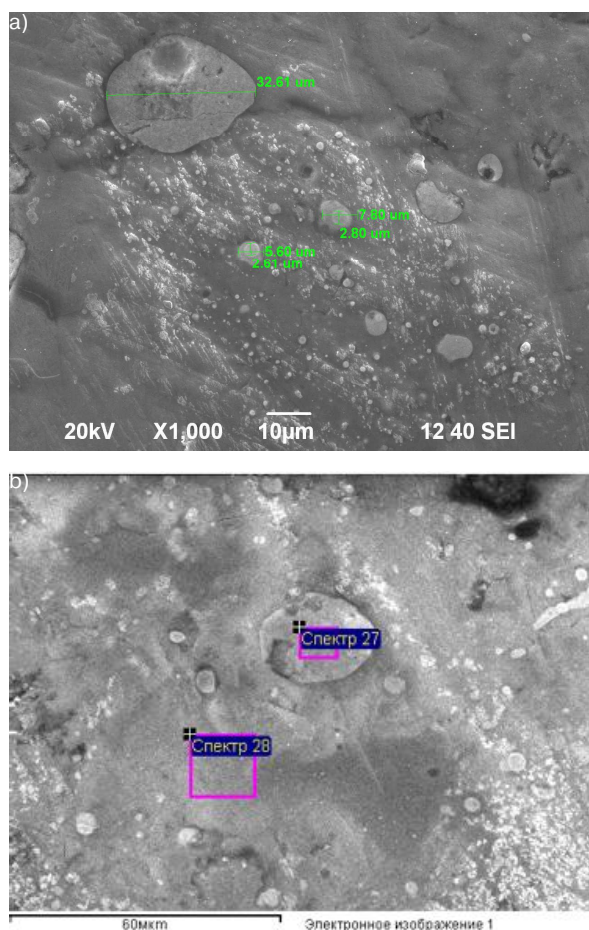


Рис. 5. Микрофотографии цинксодержащих фаз клинкера: а) определение диаметра; б) определение состава: спектр 27 – сфалерит (Zn 44,34 %); спектр 28 – окерманит / Fig. 5. Micrographs of zinc-containing clinker phases: а) determination of the diameter; б) determination of the composition spectrum 27 sphalerite, Zn content – 44,34 %; spectrum 28

Электронно-микроскопический анализ подтвердил, что распознанные при картировании поверхности шлифа богатые по меди фазы при сильном увеличении позволяют увидеть рассредоточенные в шпинелевой или меллилитовой матрице сульфиды меди размером менее 15 мкм (рис. 6).

В клинкере присутствуют мышьяковистые соединения в форме арсенипирита. Мышьяк распределен неравномерно, обнаруживается в отдельных фазах в виде арсенипирита, сросшего с сульфидом железа (рис. 7).

Коксик представляет собой скопления графитоподобного материала, его доля достигает 14 %. Выделения коксика имеют изометрично-округлую, иногда слегка удлиненную форму, размеры варьируются от 1 до 5...6 мм. Их большая часть не содержит посторонних включений, но в отдельных случаях в частицах коксика наблюдаются включения металлического железа.

С точки зрения возможности применения механических и физико-химических методов разделения для разных фаз клинкера следует отметить, что в микроструктуре клинкера медь, цинк и железо только частично распределены в разных фазах, между которыми есть четкие границы. Но именно эти фазы и являются наиболее богатыми по содержанию цветных металлов с массовыми долями более 10 %. Фазы по типу твердых растворов, эвтектики одновременно содержат медь и цинк, но имеют небольшие массовые доли цветных металлов, в среднем 1,5...3 %, максимально – до 10 %. Магнитное разделение изученной пробы не позволит эффективно и достаточно полно извлечь цинк в магнитную фракцию, поскольку богатые по цинку фазы клинкера ассоциированы с немагнитными шпинелями. По аналогичной причине в немагнитной фракции следует ожидать наличие меди. Железосодержащий магнитный продукт будет разубожен коксиком, в котором есть включения металлического железа. И, наоборот, в немагнитный углеродсодержащий продукт будет наблюдаться извлечение раскрытых в процессе измельчения немагнитных железосодержащих фаз. Наличие в клинкере немагнитных сульфидов железа с их высокой плотностью или удельным весом может сделать целесообразным применение гравитационных способов разделения.

Морфометрические параметры сульфидов меди обосновывают необходимость тонкого измельчения клинкера для селективного их извлечения и, следовательно, флотационный способ разделения как один из основных в комбинированной технологической схеме переработки клинкера. Наличие в пробе гидроксидных соединений железа, таких как лимонит, а также присутствие металлического

железа и коксика, создающих гальванопару, приведет к переходу в жидкую часть пульпы значительного количества ионов железа, что будет способствовать снижению селективности за счет адсорбции гидроксокомплексов железа на поверхности частиц клинкера. Для селективного извлечения цинковых фаз или минералов необходим еще более тонкий помол, чем для извлечения медьсодержащих.

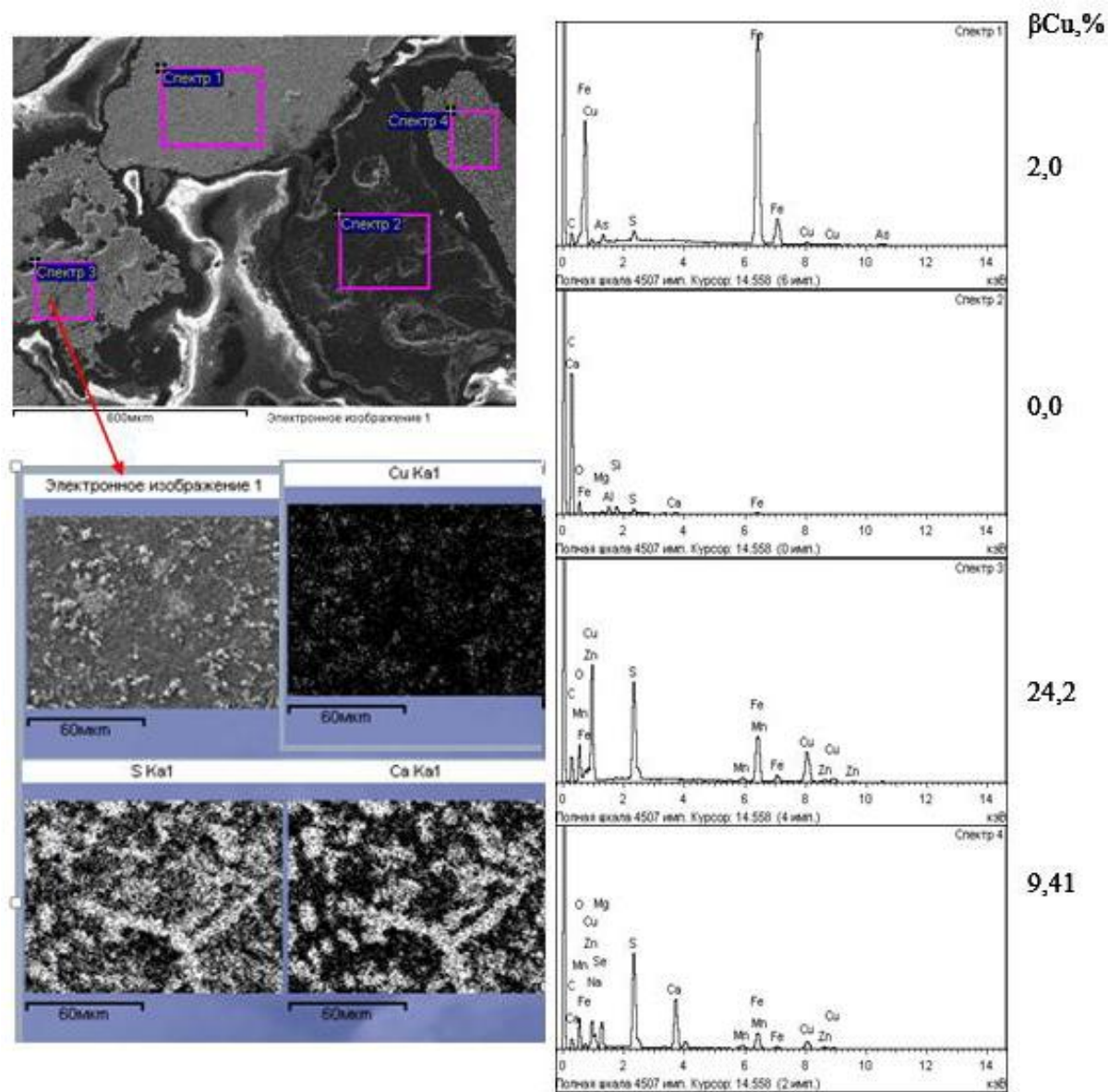


Рис. 6. Электронное изображение, спектрограммы и карта распределения элементов в клинкере / Fig. 6. Electronic image, spectrograms and a map of the elements distribution in clinker

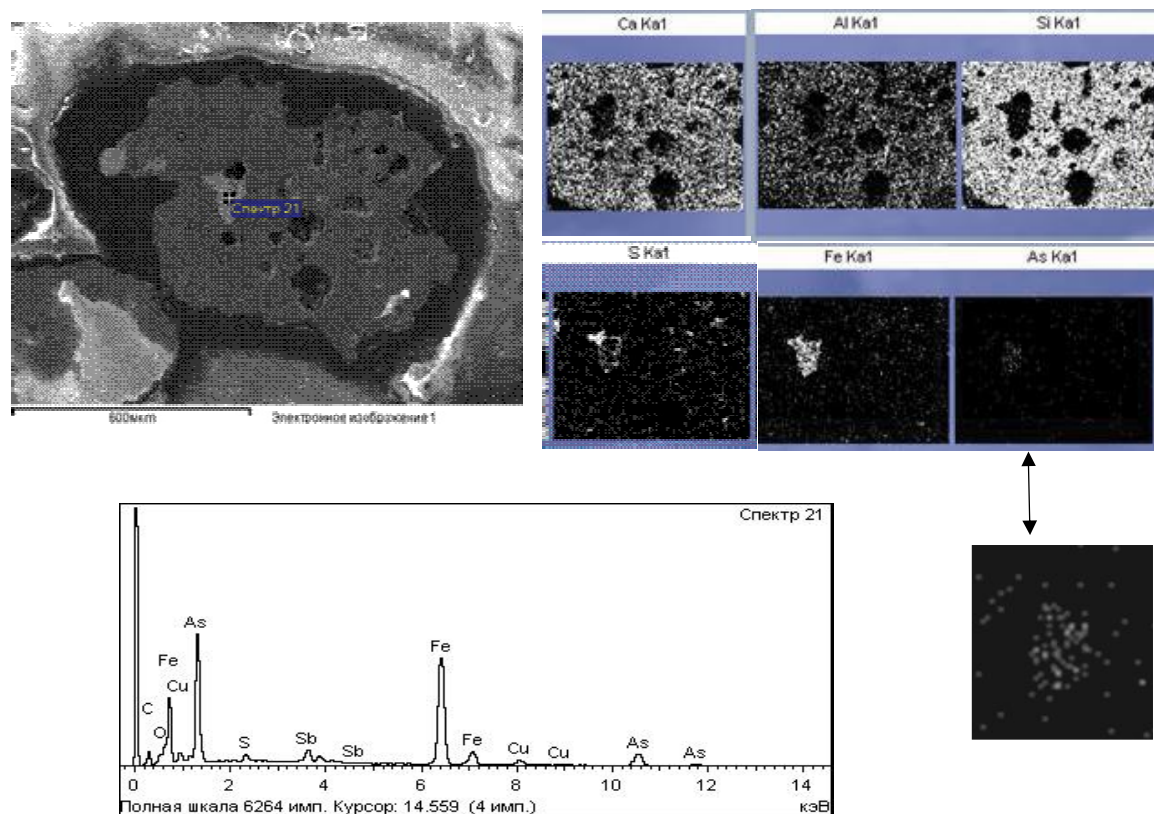


Рис. 7. Электронное изображение, спектрограмма и карта распределения элементов в сростке, содержащем арсенопирит / Fig. 7. Electronic image, spectrogram and map of the elements distribution in an aggregate containing arsenopyrite

Закключение. В результате изучения фазового и минералогического составов клинкера установлено, что часть железосодержащих фаз, атомарный состав которых близок к составу минералов пирит-пирротинового типа, представлена троилитом. Обоснована возможность образования троилита в вельц-процессе.

Присутствие в клинкере, согласно фазовому анализу, около 11 % сульфидов железа обуславливает необходимость использования в схемах обогащения клинкера, помимо магнитной сепарации, операций гравитационного разделения.

Преобладающая форма существования богатых по цинку фаз в виде сферических образований размером менее 20 мкм, ассоциированных с окерманитом, свидетельствует о возможности перехода цинка в немагнитную фракцию при применении магнитного разделения исходного клинкера, необходимости сверхтонкого помола клинкера и использования флотации для селективного его выделения в одноименный концентрат.

При разработке технологии разделения клинкера следует обратить внимание на распределение мышьяка в виде арсенопирита, сросшего с сульфидом железа между продуктами.

Селективное выделение коксика в углеродсодержащий концентрат магнитной сепарацией или флотацией будет осложняться присутствием включений металлического железа в некоторых частицах коксика.

Таким образом, результаты комплексного изучения структурно – фазовых особенностей клинкера вельцевания цинковых кеков, как одного из основных побочных продуктов цинкового производства, при этом ресурсно ценного и наиболее крупнотоннажного, показали, что поликомпонентный, многофазовый состав клинкера, его неоднородное строение и сложный текстурно-структурный рисунок, указывают на необходимость включения в план исследований на обогатимость гравитационного разделения с целью более полного выделения железа в концентрат и флотацию тонкоизмельченного клинкера с целью повы-

шения селективного излучения цинксодержащих фаз.

К наиболее характерным особенностям вещественного состава и технологических свойств техногенного металлсодержащего сырья отнесены: наличие значительного количества сульфидов железа пирит-пирротинового ряда; низкое содержание ценных компонентов (металлов), поликомпонентный и полиминеральный (многофазовый) состав; наличие комплексных полиминеральных

сростков, для раскрытия которых требуется очень тонкое измельчение; сложные структурно-фазовые характеристики, которые обусловлены совместным присутствием агрегатов металлсодержащих фаз и техногенных минералов разных размеров и форм; тонкое, тесное прорастание металлсодержащих фаз и техногенных минералов между собой и с фаялитово-мелилитовой матрицей, фазовые преобразования поверхности зерен клинкера.

Список литературы

1. Абдурахмонов С., Тошкодирова Р. Э. Исследования по переработке клинкера-отхода цинкового производства // Вестник науки и образования. 2020. № 10-1. С. 18–21.
2. Аллабергенов Р. Д., Ахмедов Р. К., Михайлов С. В. Клинкер цинкового производства – новое промышленное полиметаллическое минеральное сырье цветной металлургии и пути его комплексной переработки // Узбекский химический журнал АН РУз. 2012. № 3. С. 43–49.
3. Аллабергенов Р. Д., Ахмедов Р. К., Ходжаев О. Ф. Комплексная переработка отходов цветной металлургии. Ташкент: Университет, 2013. 50 с.
4. Байбатша А. Б. Общая геология (динамика Земли). Алматы: КазНТУ, 2015. 483 с.
5. Брянцева О.С., Дюбанов В.Г., Паньшин А.М., Козлов П.А. Воспроизводство сырьевой базы цинка на основе рециклинга техногенного сырья // Экономика региона. 2013. № 2. С. 63–70.
6. Евдокимов С.И., Паньшин А.М. Выбор технологии обогащения клинкера от вельцевания цинковых кеков // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2009. №2. С. 19–25.
7. Ерохин Ю. В. Минералогия шлаков Режевского никелевого завода // Минералогия техногенеза. 2012. №. 13. С. 50–64.
8. Журавлев Е. А., Черный К. Н. Обнаружение на космических снимках и тушение очагов горения в отвалах цветной металлургии на примере отходов Беловского цинкового завода // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 9. С. 235–243.
9. Заалишвили В. Б., Сатцаев А. М., Болатова М. А., Еналдитев А. Ф. Ресурсосберегающие технологии переработки хвостов обогащения и металлургии // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2004. №. 2. С. 318–320.
10. Колесников А. С., Гонтаренко К. И., Овчинникова В. Н. Влияние отвала клинкера вельцевания цинковой руды на экологию п. Ачисай и региона в целом // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве: сборник докладов II Всерос. с междунар. участием науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2013) (г. Екатеринбург, 28–29 марта 2013 г.). Екатеринбург: УрФУ, 2013. С. 64–69.
11. Кривоносов Ю.С., Видуецкий М. Г., Габдулхаев Р. Л., Клягин В. В., Мамонов С. В., Паньшин А. М. Технология обогащения клинкера в ОАО «Электроцинк» // Горный журнал. 2007. № 12. С. 84–85.
12. Курбанкулов Х. А. Совершенствование процесса вельцевания цинковых кеков. Томск, 2016. URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/29500> (дата обращения: 23.03.2022). Текст: электронный.
13. Онуфриенок В. В. Сравнительный анализ распределения примесных атомов в структуре пирротина золотосодержащих руд // Современные наукоемкие технологии. 2013. №. 3. С. 51–57.
14. Патент Болгария № 60786. Способ переработки металлургического клинкера: заявл. 1996 / Митов К. Л.
15. Патент РФ 1836461. Способ переработки цинкового клинкера вельц-печей: заявл. 1992: опубл. Бюл. № 31 / Андреев Ю. В., Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г., Рыбаков В. В., Сандлер В. Р., Тихонов О. Н.
16. Пермяков П. Г., Ахметов М. Х., Мурышкин А. К. Комплексное использование клинкера – отходов цинкового производства. Новокузнецк: Сиб. горнометаллург. академия, 1995. С. 7.
17. Плешкова А. В., Воронов Г. В. Исследование тепловой работы вельц-печи // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве (ТИМ'2018). 2018. №. 7. С. 259–264.
18. Романов И. Р., Купеева Р. Д. Об одном способе оперативного определения сортности руды // Цветная металлургия. 1992. № 7–8. С.43.
19. Созонова Е. В., Быков Р. А., Иванов Г. И., Шведун М. А. Пути разработки технологии обогащения клинкера от вельцевания цинковых кеков // Научные исследования в горно-металлургическом производстве: сб. науч. трудов. Усть-Каменогорск: Медиа Альянс, 2012. С. 41–49.

20. Федоров С. А., Амдур А.М., Шваб Е. А., Царенко Е. В. Формы нахождения платины в Cu-Ni-Fe штейне // Уральская горная школа – регионам: материалы междунар. науч.-практ. конф. Екатеринбург: Урал. гос. горн. университет, 2019. С. 265–266.
21. Юсупходжаев А. А. Научно-технические основы технологий переработки техногенных отходов // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 5. С. 166–122.
22. Antrekowitsch J., Rösler G. and Steinacker C. State of the Art in Steel Mill Dust Recycling // Chemie Ingenieur Technik. 2015. Vol. 87 (11). P. 1498–1503.
23. Hui W. Study of Recovery of Value Metals from Waelz Clinker by Physical Separation // Rare Metals & Cemented Carbides. 2007. Vol. 1. P. 31–35.
24. Lychagin D. V., Bibko A. A., Zyryanova L. A. Features of plastic deformations of quartz-pyrite mineral associations of the Gabriel mine // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2019. Vol. 2167, no. 1. P. 020202.

References

1. Abdurakhmonov S., Toshkodiroya R. E. *Vestnik nauki i obrazovaniya* (Bulletin of Science and Education), 2020, no. 10-1, pp. 18–21.
2. Allabergenov R. D., Akhmedov R. K., Mikhaylov S. V. *Uzbekskiy khimicheskiy zhurnal AN RUz* (Uzbek Chemical Journal of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan), 2012, no. 3, pp. 43–49.
3. Allabergenov R. D., Akhmedov R. K., Khodzhayev O. F. *Kompleksnaya pererabotka otkhodov tsvetnoy metallurgii* (Complex processing of non-ferrous metallurgy waste). Tashkent: University, 2013, 50 p.
4. Baybatsha A. B. *Obshchaya geologiya (dinamika Zemli)* (General Geology (Earth Dynamics)). Almaty: KazNTU, 2015, 483 p.
5. Bryantseva O. S., Dubanov V. G., Panshin A. M., Kozlov P. A. *Ekonomika regiona* (The economy of the region), 2013, no. 2, pp. 63–70.
6. Yevdokimov S. I., Panshin A. M. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya* (News of Higher Educational Institutions. Non-ferrous metallurgy), 2009, no. 2, pp. 19–25.
7. Yerokhin Yu. V. *Mineralogiya tehnogeneza* (Mineralogy of technogenesis), 2012, no. 13, pp. 50–64.
8. Zhuravlev Ye. A., Cherny K. N. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten* (Mining Information and Analytical Bulletin), 2016, no. 9, pp. 235–243.
9. Zaalishvili V. B., Sattsayev A. M., Bolatova M. A., Yenalditev A. F. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten* (Mining Information and Analytical Bulletin), 2004, no. 2, pp. 318–320.
10. Kolesnikov A. S., Gontarenko K. I., Ovchinnikova V. N. *Teplotekhnika i informatika v obrazovanii, nauke i proizvodstve: sbornik dokladov II Vseros. s mezhdunar. uchastiyem nauch.-prakt. konf. studentov, aspirantov i molodyh uchonykh (TIM'2013)* (g. Yekaterinburg, 28–29 marta 2013 g.) (Heat engineering and informatics in education, science and production: collection of reports II All-Russian with international participation of scientific-practical. conf. of students, postgraduates and young scientists (TIM'2013) (Yekaterinburg, March 28–29, 2013)). Yekaterinburg: UrFU, 2013, pp. 64–69.
11. Krivonosov Yu. S., Viduyetsky M. G., Gabdulkhayev R. L., Klyagin V. V., Mamonov S. V., Panshin A. M. *Gornyy zhurnal* (Mining Journal), 2007, no. 12, pp. 84–85.
12. Kurbankulov Kh. A. *Sovershenstvovaniye protsessa veltsevaniya tsinkovykh kekov. Tomsk, 2016* (Improving the process of waelzation of zinc cakes. Tomsk, 2016). Available at: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/29500> (Date of access: 03/23/2022). Text: electronic.
13. Onufriyev V. V. *Sovremennye naukoemkiye tehnologii* (Modern high technologies), 2013, no. 3, pp. 51–57.
14. Patent Bolgariya № 60786. Sposob pererabotki metallurgicheskogo klinkera: zayavl. 1996 / Mitov K. L. (Patent Bulgaria No. 60786. Method for processing metallurgical clinker: Appl. 1996 / Mitov K.L.).
15. Patent RF 1836461. Sposob pererabotki tsinkovogo klinkera velts-pechey: zayavl. 1992: opubl. Byul. № 31 / Andreyev Yu. V., Greyver T. N., Zaytseva I. G., Rybakov V. V., Sandler V. R., Tikhonov O. N. (RF patent 1836461. Method for processing zinc clinker in Waelz furnaces: Appl. 1992: publ. Bull. No. 31 / Andreev Yu. V., Graver T. N., Zaytseva I. G., Rybakov V. V., Sandler V. R., Tikhonov O. N.).
16. Permyakov P. G., Akhmetov M. KH., Muryshkin A. K. *Kompleksnoye ispolzovaniye klinkera – otkhodov tsinkovogo proizvodstva* (Integrated use of clinker - zinc production waste). Novokuznetsk: Sib. mining and metallurgist. Academy, 1995, p. 7.
17. Pleshkova A. V., Voronov G. V. *Teplotekhnika i informatika v obrazovanii, nauke i proizvodstve (TIM'2018)* (Heat engineering and informatics in education, science and production (TIM'2018)), 2018, no. 7, pp. 259–264.
18. Romanov I. R., Kupeyeva R. D. *Tsvetnaya metallurgiya* (Non-ferrous metallurgy), 1992, no. 7–8, pp. 43.
19. Sozonova Ye. V., Bykov R. A., Ivanov G. I., Shvedunov M. A. *Nauchnye issledovaniya v gorno-metallurgicheskom proizvodstve: sb. nauch. trudov* (Scientific research in mining and metallurgical production: Sat. scientific works). Ust-Kamenogorsk: Media Alliance, 2012, pp. 41–49.

20. Fedorov S. A., Amdur A. M., Shvab Ye. A., Tsarenko Ye. V. *Uralskaya gornaya shkola – regionam: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* (Ural Mining School to the Regions: Proceedings of the Intern.scientific-practical. conf.). Yekaterinburg: Ural State Mining University, 2019, pp. 265–266.
21. Yusupkhodzhaev A. A. *Sovremennyye naukoemkiye tehnologii* (Modern science-intensive technologies), 2013, no. 5, pp. 166–122.
22. Antrekowitsch J., Rösler G. and Steinacker C. *Chemie Ingenieur Technik* (Chemie Ingenieur Technik), 2015, vol. 87 (11). p. 1498–1503.
23. Hui W. *Rare Metals & Cemented Carbide* (Rare Metals & Cemented Carbides), 2007, vol. 1. p. 31–35.
24. Lychagin D. V., Bibko A. A., Zyryanova L. A. *AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC* (AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC), 2019, vol. 2167, no. 1. P. 020202.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований в 2022–2023 гг., соглашение номер 22-27-00526 и при участии НИИ Наносталей

Информация об авторе

Орехова Наталья Николаевна, д-р техн. наук, профессор кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия. Сфера научных интересов: закономерности обогащения природного и техногенного минерального сырья, извлечение металлов из техногенных вод
n_oreho@mail.ru

Глаголева Ирина Викторовна, старший преподаватель кафедры прикладной математики и информатики, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия. Сфера научных интересов: переработка и обогащение техногенных отходов
iva_290983@mail.ru

Ефимова Юлия Юрьевна, канд. техн. наук, доцент кафедры машиностроительных и металлургических технологий, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия. Сфера научных интересов: методы и приборы для изучения, анализа и диагностики наноматериалов, исследования свойств машиностроительных материалов, современные методы анализа структуры и свойств металлов и сплавов
jefimova78@mail.ru

Горлова Ольга Евгеньевна, д-р техн. наук, профессор кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия. Сфера научных интересов: развитие научно-методологических подходов к комплексной и глубокой переработке техногенного сырья
gorlova_o_e@mail.ru

Information about the author

Natalia Orekhova, doctor of technical sciences, professor, Geology department, Surveying and Mineral Processing, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia. Research interests: regularities of enrichment of natural and man-made mineral raw materials, extraction of metals from man-made waters

Irina Glagoleva, senior lecturer, Applied Mathematics and Computer Science department, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia. Research interests: processing and enrichment of technogenic waste

Yulia Efimova, candidate of technical sciences, associate professor, Mechanical Engineering and Metallurgical Technologies department, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia. Research interests: methods and devices for studying, analyzing and diagnosing nanomaterials, studying the properties of engineering materials, modern methods for analyzing the structure and properties of metals and alloys

Olga Gorlova, doctor of technical sciences, professor, Geology, Surveying and Mineral Processing department, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia. Research interests: development of scientific and methodological approaches to complex and deep processing of technogenic raw materials

Для цитирования

Орехова Н. Н., Глаголева И. В., Ефимова Ю. Ю., Горлова О. Е. Минералогические и текстурно-структурные особенности лежалого вельц-клинкера // Вестник Забайкальского государственного университета. 2022. Т. 28, № 4. С. 35–49. DOI: 10.21209/2227-9245-2022-28-4-35-49.

Orekhova N., Glagoleva I., Efimova Yu., Gorlova O. Study of mineralogical and textural-structural features of old wertz-clinker // Transbaikal State University Journal, 2022, vol. 28, no. 4, pp. 35–49. DOI: 10.21209/2227-9245-2022-28-4-35-49.

Статья поступила в редакцию: 07.04.2022 г.
Статья принята к публикации: 18.04.2022 г.