

УДК 669.332.244:669.046.584

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ ШЛАКОВ**

© 2019 г. *Е. Н. Селиванов<sup>а,\*</sup>, Р. И. Гуляева<sup>а,\*\*</sup>, Р. З. Зарипов<sup>а</sup>,  
Н. И. Сельменских<sup>а</sup>, Л. А. Маршук<sup>а</sup>*

<sup>а</sup>*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

*\*e-mail: pcmlab@mail.ru*

*\*\*e-mail: gulroza@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.01.2019 г.

После доработки 10.04.2019 г.

Принята к публикации 23.04.2019 г.

Методами металлогрaфии, рентгеногpaфии и спектрального рентгеновского микроанализа оценено влияние оксида кальция (от 3.5 до 11.1%) на микроструктуру, элементный состав и микротвердость фаз, формирующихся при водной грануляции расплавленного шлака, полученного в автогенной плавке медно-цинковых концентратов. Грануляция шлаков приводит к формированию аморфной составляющей, количество которой снижается с ростом содержания оксида кальция. Медь, свинец и мышьяк в шлаках находятся преимущественно в виде сульфидных включений, а цинк присутствует как в сульфидах, так и в оксидах. Введение в шлак оксида кальция (до 11.1%) способствует укрупнению сульфидных включений и повышению микротвердости силикатных фаз. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии определены термические свойства шлаков – температуры и теплоты девитрификации, “холодной” кристаллизации аморфных фаз, плавления и кристаллизации расплава. Полученные результаты предлагается использовать для обоснования способов охлаждения шлаков и их подготовки к доизвлечению ценных металлов методами обогащения.

*Ключевые слова:* шлак, автогенная плавка, грануляция, медь, цинк, оксиды железа, оксид кальция, микроструктура, состав, микротвердость, термические свойства.

DOI: 10.1134/S0235010619050086

**ВВЕДЕНИЕ**

На ОАО “Среднеуральский медеплавильный завод” реализована технология автогенной плавки сульфидных медно-цинковых концентратов (14–18% Cu) в печи Ванюкова с выделением штейна, содержащего 45–55% Cu. Относительно низкое качество поступающего концентрата и стремление повысить содержание меди в штейне определяют повышенный расход подаваемой через фурмы кислородно-воздушной смеси и большое количество образующегося отвального шлака, содержащего около 0.3–1.0% Cu и до 6% Zn [1]. Одним из путей уменьшения потерь меди и цинка со шлаком является корректировка состава оксидного расплава путем введения в шихту кальцийсодержащих флюсов [2–4]. Основой шлаков автогенной плавки сульфидных медно-цинковых концентратов является система  $FeO_x-SiO_2$  с небольшим количеством CaO, MgO и  $Al_2O_3$  и др. Повышение содержания CaO влияет на физико-химические свойства расплавленных шлаков [5]. Так, увеличение концентрации оксида кальция до 13% в промышленных шлаках снижает их вязкость, энергию активации вязкого течения и температуры плавления и кристаллизации [6]. Поскольку медь в жидких шлаках содержится в растворимом виде и в виде механических потерь сульфидных ча-

Таблица 1

## Химический состав образцов шлака

Образец	Содержание, мас. %								
	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>М</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Zn	Cu	S
1	39.3	0.8	0.1	38.4	29.6	3.5	5.2	1.0	2.3
2	38.2	1.1	1.1	36.0	28.2	7.1	5.2	1.1	2.2
3	36.8	1.7	1.8	33.3	26.4	11.1	5.1	1.1	2.1

стиц штейна, то снижение вязкости ведет к их коалесценции и отстаиванию [7, 8] и, в конечном итоге, к снижению содержания меди и других ценных примесей в шлаке. Кроме того, повышенное содержание оксида кальция влияет на равновесие шлак-штейн, снижая растворимость меди в шлаке [9]. Однако, оптимальное количество CaO в шлаке ограничено содержанием в 10–12%, превышение которого ведет к росту температуры плавления [7]. Для доизвлечения цветных металлов из охлажденного шлака широко используются методы обогащения, например флотация. Использование этого метода требует, для достижения высоких показателей по извлечению меди, предварительного медленного охлаждения для формирования фаз, вскрываемых в ходе измельчения материала [10, 11]. Повышение скорости охлаждения отражается на кристаллохимических превращениях и размерах фаз, что в конечном итоге меняет производительность отдельных процессов технологии. Предполагается, что повышение основности шлака сделает возможным увеличение скорости их охлаждения без существенного изменения технологических показателей.

С другой стороны, для эвакуации шлакового расплава из плавильного агрегата с использованием его тепла в качестве вторичного энергоресурса широкое распространение находят методы грануляции [12, 13]. Использование тепла шлаков как вторичного энергоресурса предполагает их охлаждение с высокой скоростью. Выполнение этой операции применительно к шлакам автогенной плавки медных концентратов меняет формы нахождения металлов и, следовательно, отражается на эффективности передела флотационного доизвлечения металлов. Поэтому совмещение методов утилизации тепла шлака с последующим доизвлечением из него цветных металлов требует уточнения структуры и термических свойств материалов для технологической оценки процессов. В этом направлении значимым является создание условий для кристаллизации фаз при высоких скоростях охлаждения, напр., путем повышения содержания оксида кальция в шлаке.

Цель работы – оценить влияние добавок оксида кальция на структуру и термические свойства гранулированного шлака автогенной плавки медно-цинковых концентратов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Исходный образец шлака печи Ванюкова (ОАО “СУМЗ”), имел химический состав, %: 39.5 Fe; 1.0 Cu; 6.4 Zn; 29.5 SiO<sub>2</sub>; 3.3 CaO; 1.3 MgO; 2.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2.4 S. Образец переплавляли (1300°С) в печи сопротивления с углеграфитовым нагревателем в алундовых тиглях с добавлением 0.0, 6.7 и 12.6% CaCO<sub>3</sub>. Охлаждение расплавов осуществляли путем слива в водный бассейн, что обеспечило скорость снижения температуры, близкой к достигаемой в аппаратуре по использованию вторичного тепла шлаков [12]. Гранулированный шлак имел размер частиц менее 2.0 мм и содержал от 3.5 до 11.1% CaO при отношении Fe<sub>общ</sub>/SiO<sub>2</sub> от 1.33 до 1.39 (табл. 1).

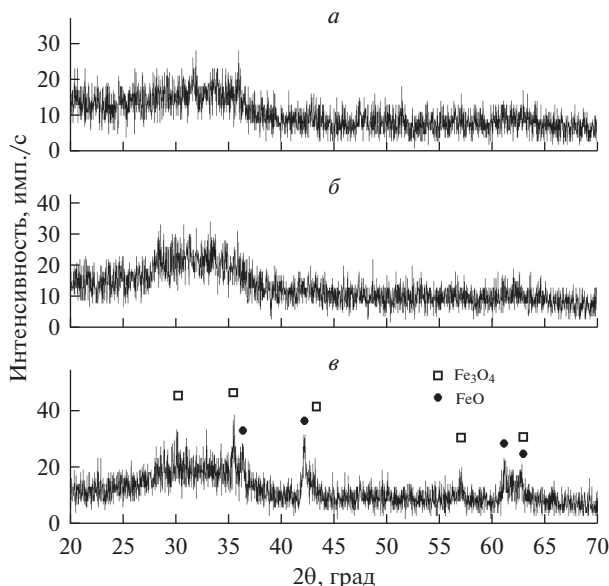


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) гранулированных шлаков.

Для изучения микроструктуры и фазового состава охлажденных шлаков использованы методы металлографии (оптический микроскоп Olympus, прикладной пакет Simagic), рентгенографии (автоматизированный дифрактометр Дрон 2.0, база данных ICDD 2011), спектрального рентгеновского микроанализа (растровый электронный микроскоп JSM-59000LV, энергодисперсионный рентгеновский спектрометр OXFORD INCA Energy 200) и химического анализа. Измерения микротвердости фаз проведено методом Виккерса на приборе MicroMet 5103 при нагрузках 25 г (для силикатных фаз) и 10 г (для сульфидов). При обработке изображений использована программа Thixomet Pro. Температуры ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) и теплоты ( $\pm 5\%$ ) фазовых превращений установлены методом дифференциально-сканирующей калориметрии на термоанализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter при нагреве до  $1200^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении ( $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) до  $400^\circ\text{C}$  в токе аргона.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным химического анализа, увеличение концентрации CaO в шлаках приводит к повышению содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в них от 0.1 до 1.8%, что согласуется с результатами работ [2]. В совокупности с изменением доли металлического железа в шлаке, можно заключить, что CaO способствует диспропорционированию FeO с образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{\text{мет}}$ .

Как было показано ранее [3, 14, 15], грануляция высокожелезистого шлакового расплава путем слива в воду приводит к аморфизации образцов. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) образцы 1 и 2 аморфизированы, а количество упорядоченных силикатных и сульфидных фаз весьма незначительно. Основу образца 3 (11.1% CaO) также составляет стекло, наряду с которым на дифрактограмме выявлены рефлексы, отвечающие магнетиту и вюстити. Влияние оксида кальция выражается в разукрупнении кремнекислородных комплексов расплавленного шлака, что способствует появлению кристаллических фаз при его охлаждении.

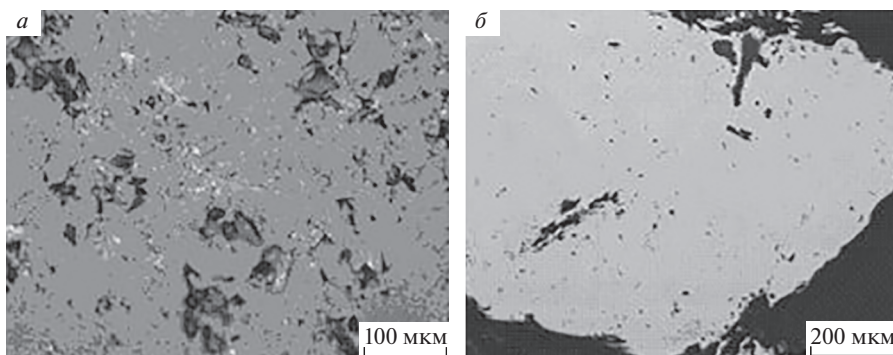


Рис. 2. Микроструктура образцов 1 (а) и 2 (б) гранулированных шлаков.

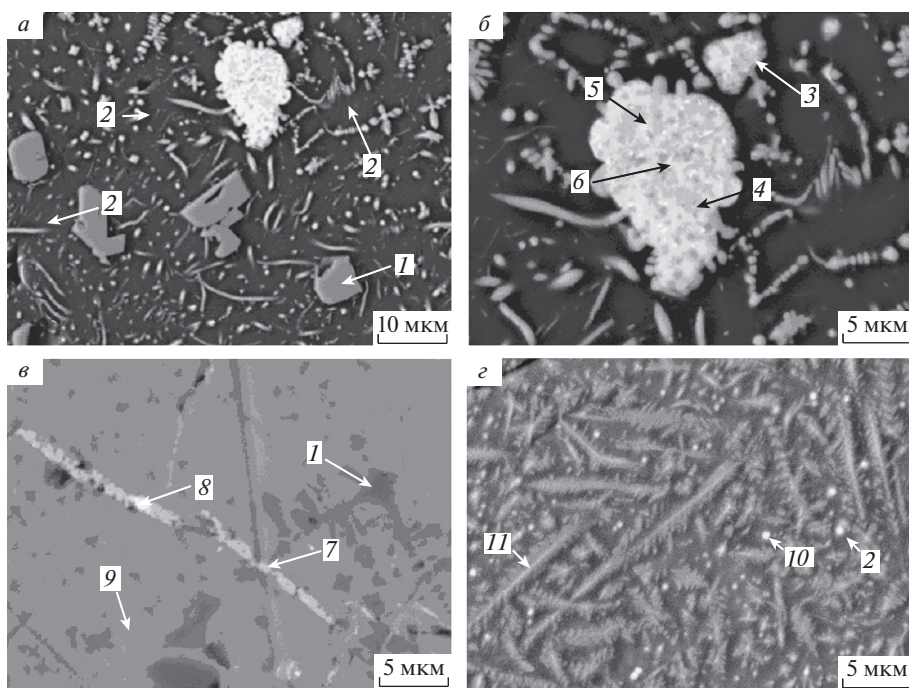


Рис. 3. Микроструктура образца 3 гранулированного шлака и точки локального зондирования фаз.

Согласно результатам оптической микроскопии на поверхности шлифа образца 1 обнаружены участки с крупными и мелкими порами (рис. 2). При повышении масштаба изображения выявлены сульфидные фазы размером 0.1–0.5 мкм. Микроструктура образца 2 более однородна, на шлифе зафиксированы редкие мелкие сульфидные включения (рис. 2).

Микроструктура гранулированных частиц шлака (образец 3) размером около 2 мм представлена стеклом, пронизанным дендритами кальцийсодержащей силикатной фазы (рис. 3). На поверхности шлифа выявлены мелкие единичные сульфиды (Fe, Cu, Zn)S размером 0.2–0.6 мкм. Состав дисперсных фаз размером менее 1 мкм является ориен-

Таблица 2

Данные рентгеноспектрального микроанализа по составу фаз образца 3 в точках локального зондирования (рис. 3)

№ точки	Содержание, %										Состав
	O	Al	Si	S	Ca	Pb	As	Fe	Cu	Zn	
1	26.8–27.7	2.8–3.0	0.5–1.1	<2.7	<0.6	–	–	63.1–64.5	–	3.6–3.8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2	31.7–32.7	1.7–2.0	15.7–16.0	1.7–1.9	9.2–9.5	–	–	30.6–31.1	–	6.8–6.9	CaO–FeO–ZnO–SiO <sub>2</sub>
3	–	–	–	28.1	–	2.0	1.1	31.3	28.4	9.1	Cu <sub>2</sub> S–FeS–ZnS–PbS
4	–	–	–	28.9	–	–	0.9	27.8	38.5	4.0	Cu <sub>2</sub> S–FeS–ZnS
5	–	–	–	26.5	–	6.4	1.7	27.5	29.2	8.7	Cu <sub>2</sub> S–FeS–ZnS–PbS
6	–	–	–	27.0	–	4.8	1.0	26.4	34.8	6.0	Cu <sub>2</sub> S–FeS–ZnS–PbS
7	2.4	–	–	5.5	–	–	–	7.0	85.6	–	Cu–Cu <sub>2</sub> S–FeS
8	11.3	–	–	6.7	–	38.0	–	11.3	28.4	4.4	Cu <sub>2</sub> S–ZnS–PbS–FeS
9	3.8	–	0.3	24.3	–	–	–	24.7	42.9	4.2	Cu <sub>2</sub> S–FeS–ZnS
10	26.2–27.0	1.4	11.6–12.1	5.5–6.2	6.5–6.9	–	–	31.5–32.6	3.0–5.8	6.6–7.8	CaO–FeO–ZnO–SiO <sub>2</sub>
11	31.1–32.3	1.4–1.5	12.2–12.5	1.3–1.5	6.8–7.1	–	–	39.0–40.0	–	5.2–5.6	CaO–FeO–ZnO–SiO <sub>2</sub>

Таблица 3

Микротвердость фаз образцов гранулированных шлаков, кг/мм<sup>2</sup>

Фазы	Образец		
	1	2	3
Оксидная основа	573–664	557–628	690–709
Включения сульфидов	–	182–300	239–309

тировочным (табл. 2), что связано со спецификой использованного метода анализа. Образец имеет большую неоднородность гранул, в которых сформированы различающиеся по размеру и форме фазы (рис. 3). Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа (табл. 2) состав частиц магнетита меняется в пределах, %: 63.4–64.1 Fe, 2.4–3.7 Zn; 0–5.4 Cu, до 2.9 Al; до 0.75 Si; до 0.58 Ca; до 0.45 Mg и до 0.47 Ti. Состав сульфидных включений (размер 5–15 мкм) также изменяется в пределах, %: 26.5–28.9 S; 26.4–31.3 Fe; 28.4–38.5 Cu; 6.0–9.1 Zn; 0.94–1.7 As; 2.0–6.4 Pb. Основной составляющей мелких (1–5 мкм) сульфидных включений является твердый раствор системы Cu<sub>2</sub>S–FeS–ZnS с содержанием, %: 42.9 Cu, 24.7 Fe, 4.2 Zn, 24.3 S. В крупных сульфидных включениях (до 50 и более мкм) выявлены нитевидные фрагменты металлической меди, содержащие, %: 85.1 Cu; 7.0 Fe; 5.5 S. Наряду с указанными, в шлаке обнаружены включения на основе сульфида свинца размером до 1 мкм, содержащие, %: 38.0 Pb; 28.4 Cu; 11.3 Fe; 4.4 Zn; 6.7 S. Следует отметить, что медь, свинец и мышьяк в рассматриваемом образце гранулированного шлака (11.1% CaO) находятся, преимущественно, в сульфидных включениях, тогда как цинк распределен практически по всем фазовым составляющим.

Значения микротвердости фаз (табл. 3) образца 1 в плотных и пористых участках шлифа близки и в среднем составляют 624 и 617 кг/мм<sup>2</sup>, соответственно. Для образца 2

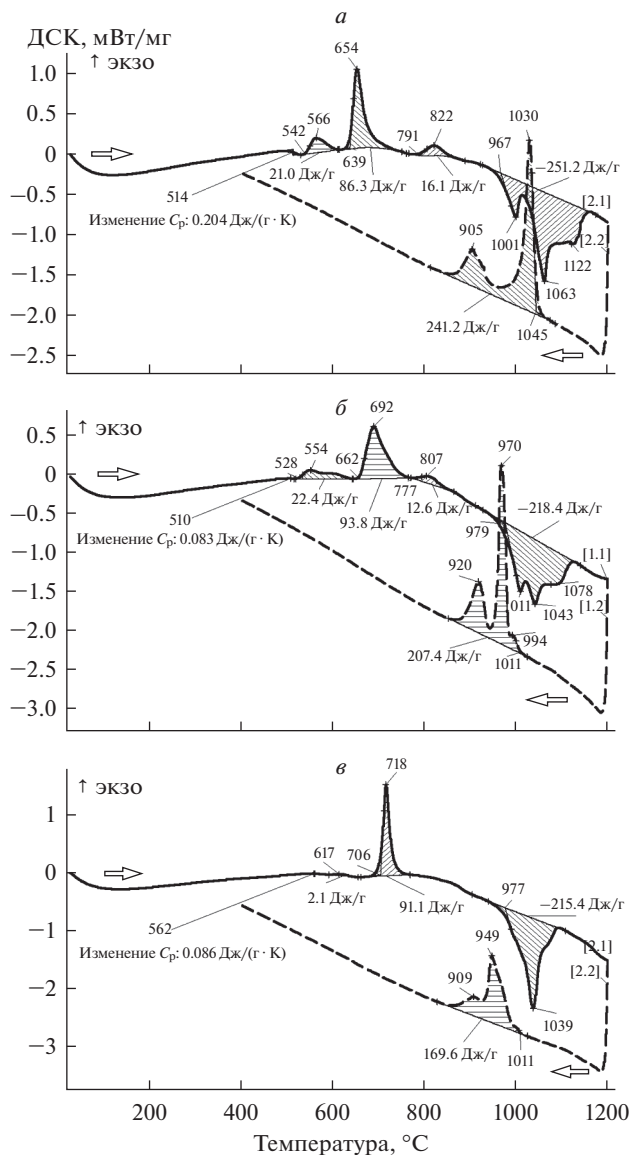


Рис. 4. ДСК кривые образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) гранулированных шлаков.

приведены данные микротвердости как стекла, так и сульфидной фазы. Микротвердость стекла находится на уровне значений, характерных для образца 1 и составляет, в среднем,  $601 \text{ кг/мм}^2$ . Сульфидные включения имеют различный состав, вследствие этого значения микротвердости для них меняются в диапазоне  $182\text{--}300 \text{ кг/мм}^2$  (среднее —  $242 \text{ кг/мм}^2$ ). Величины микротвердости сульфидных включений образца 3 находятся в интервале  $239\text{--}309 \text{ кг/мм}^2$ , а стекла —  $701 \text{ кг/мм}^2$ . Сопоставление микротвердости силикатных фаз исследованных образцов с литературными данными [16] указывает на меньшие их значения в сравнении с фаялитом ( $800\text{--}1100 \text{ кг/мм}^2$ ).

Микротвердость сульфидных фаз близка к величинам характерным для сфалерита ( $130\text{--}310\text{ кг/мм}^2$ ) и существенно превышают эти значения для борнита ( $84\text{--}133\text{ кг/мм}^2$ ) и халькозина ( $58\text{--}100\text{ кг/мм}^2$ ). В целом значения микротвердости гранулированных шлаков с повышенным содержанием оксида кальция несколько ниже идентичных, но медленно охлажденных образцов [17].

Термическим анализом (рис. 4) образцов 1 и 2 выявлен процесс девитрификации (расстекловывания), протекающий при  $514$  и  $510^\circ\text{C}$  со ступенчатым изменением теплоемкости [18]. Величина изменения теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) образца 1 рассчитана равной  $0.204\text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ , а образца 2 –  $0.083\text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ . Девитрификация образца 3 наблюдается при температуре  $562^\circ\text{C}$  и сопровождается изменением теплоемкости на  $0.086\text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ . Дальнейший нагрев образцов ведет к появлению на линии ДСК экзотермических эффектов, связанных с “холодной” кристаллизацией стекла [14, 15]. Причем, с ростом содержания СаО в образцах температуры наиболее интенсивного эффекта повышаются от  $639$  (образец 1) до  $706^\circ\text{C}$  (образец 3). Эндотермический эффект плавления образца 1 состоит из трех совмещенных пиков с началом при  $967$  и максимумами при  $1001$ ,  $1063$  и  $1122^\circ\text{C}$ , первые из которых отвечают плавлению сульфидной и силикатной эвтектик. Кривые ДСК образцов 1 и 2 идентичны (рис. 4). Температуре плавления образца 3 соответствует эндотермический эффект, начинающийся при  $977$  и достигающий максимума при  $1039^\circ\text{C}$ . В целом, для образцов с повышенным содержанием СаО характерен рост температур девитрификации, “холодной” кристаллизации, но снижение температуры плавления оксидной составляющей. Установлено снижение теплоты плавления образцов с повышенным содержанием оксида кальция: от  $251\text{ Дж/г}$  (образец 1) до  $215\text{ Дж/г}$  (образец 3). Температуры кристаллизации расплавов находятся ниже, чем ликвидус, что согласуется с данными [19], показавшими способность шлаков к переохлаждению. Полученные результаты подтверждают мнение [20] о взаимосвязи температур кристаллизации с размером формирующихся кристаллов.

Таким образом, грануляция железосодержащих шлаков автогенной плавки с повышенным содержанием СаО (от  $3.5$  до  $11.1\%$ ) способствует кристаллизации магнетита и силикатов железа (система  $\text{SiO}_2\text{--FeO--CaO--ZnO}$ ) в основе из стекловидной массы. Наблюдается некоторое снижение микротвердости силикатной основы в образцах с повышенным содержанием СаО. Примеси меди, свинца и мышьяка в шлаках находятся преимущественно в виде сульфидных включений, а цинк присутствует как в сульфидах, так и в оксидах. Повышение содержания оксида кальция не только уменьшает долю стекла в гранулированном шлаке, но и приводит к повышению температур девитрификации и “холодной” кристаллизации шлаков, а также к снижению теплоты их плавления. Это обосновывает возможность получения требуемых характеристик расплавленных и охлажденных шлаков путем корректировки расхода флюсов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) и режимов охлаждения. Полученные сведения полезны для создания оригинальной технологии переработки шлаков, включающей использование тепла расплава с последующим извлечением кристаллизованных фаз с повышенным содержанием цветных металлов.

## ВЫВОДЫ

Установлена возможность частичной кристаллизации фаз при высокотемпературном охлаждении шлаковых расплавов. Эффект достигается за счет повышения содержания оксида кальция в шлаковом расплаве, подвергаемом водной грануляции. Определены температуры фазовых переходов в гранулированном шлаке, таких как девитрификация (расстекловывание), “холодная” кристаллизация, плавление и кристаллизация расплава. Рассчитаны значения изменения теплоемкостей образцов при девитрификации, позволяющие проводить уточненные технологические расчеты. Измерены микро-

твердости силикатных и сульфидных фаз, что позволяет судить об их стабильности в ходе выполнения операций измельчения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования “Урал-М”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халемский А. М., Тарасов А. В., Казанцев А. Н., Кинев В. Д. Плавка в печи Ванюкова медно-цинкового сульфидного сырья. Екатеринбург: Кедр, 1993.
2. Kongoli F., McBow I., Yazawa A., Takeda Y., Yamaguchi K., Budd R., Llubani S. Liquidus relations of calcium ferrite and ferrous calcium silicate slag in continuous copper converting // Sohn International Symposium. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2006. **1**. P. 69–87.
3. Selivanov E., Gulyaeva R. Crystallization of Iron-Containing Oxide-Sulphide Melts. Book Crystallization – Science and Technology, edited by Marcello Rubens Barsi Andreeta. InTech, 2012. Chapter 10. P. 271–302.
4. Kim H. G., Sohn H. Y. // Metallurgical and Materials Transactions. 1998. **29B**. P. 583–590.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-998-0093-z>
5. Huaiwei Z., Fei S., Xiaoyan S., Bo Z., Xin H. // Metallurgical and Materials Transactions. 2012. **43B**. P. 1046–1053.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-012-9698-3>.
6. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Belyaev V., Tyushnykov S., Bykov A. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2015. **124**. No 2. P. 88–95.  
<https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000078>.
7. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969.
8. Ванюков А. В., Быстров В. П., Васкевич А. Д. Плавка в жидкой ванне. М.: Металлургия, 1988.
9. Fallah-Mehrjardi A., Hayes P. C., Jak E. // Metallurgical and Materials Transactions. 2018. **49B**. P. 602–609.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1170-6>.
10. Sarrafi A., Rahmati B., Hassani H. R., Shirazi H. A. // Mineral Engineering. 2004. **17**. № 3. P. 457–459.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.018>
11. Gorai B., Jana R. K., Premchand / Resources, Conservation and Recycling. 2003. **39**. P. 299–313.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4)
12. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель. М.: ООО “Наука и технологии”, 2003. Т. 3.
13. Шадрюнова И. В., Радченко Д. Н., Матюшенко Г. А. Особенности технологических свойств гранулированных шлаков медной плавки Карабашского медеплавильного комбината // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2004. № 2. С. 338–341.
14. Mills K. C., Courtney L., Fox A. B., Harris B., Idoyaga Z., Richardson M. J. // Thermochemical Acta. 2002. **391**. P. 175–184.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00175-2)
15. Селиванов Е. Н., Гуляева Р. И., Зелютин Д. И., Беляев В. В., Сельменских Н. И. Влияние скорости охлаждения на структуру шлака от плавки медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова // Цветные металлы. 2009. № 12. С. 27–31.
16. Чвилева Т. Н., Бессмертная М. С., Спиридонов Э. М. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра. 1988.
17. Селиванов Е. Н., Гуляева Р. И., Зарипов Р. З., Беляев В. В., Сельменских Н. И. Влияние оксида кальция на микротвердость и структуру высокоуглеродистых шлаков автогенной плавки // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 18–23.
18. Мазурин О. В. Стеклование. Л.: Наука. 1986.



19. Селиванов В. Н., Дюльдина Э. В., Гельчинский Б. Р., Рыбалко О. Ф. Затвердевание расплавов шлакообразующих смесей, используемых при непрерывной разливке стали // *Расплавы*. 2012. № 4. С. 10–18.

20. Yang Z., Lin Q., Xia J., He Y., Liao G., Keb Yi // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. **574**. P. 354–360.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.091>

### Effect of Calcium Oxide on the Structure and Thermal Properties of Granular High-Ferruginous Slag

*E. N. Selivanov<sup>1</sup>, R. I. Gulyaeva<sup>1</sup>, R. Z. Zaripov<sup>1</sup>, N. I. Selmenskikh<sup>1</sup>, L. A. Marshuk<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of Ural Department of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

The effect of calcium oxide (from 3.5 to 11.1%) on microstructure, element composition and microhardness of phases formed during water granulation of autogenous smelting slags of copper-zinc concentrates was estimated by methods of metallography, X-ray diffraction and X-ray spectrum microanalysis. It was determined that granulation of slags leads to formation of glass, the amount of which decreases with growth of calcium oxide content. The adding of calcium oxide in slags (up to 11.1%) promotes the enlargement of sulfide inclusions and increase of the silicate phases microhardness. It was shown that copper, lead and arsenic in slags are mainly in form of sulfide inclusions, while zinc is in both sulphides and oxides. Thermal properties of slags such as temperatures and heats of devitrification, “cold” crystallization of amorphous phases, melting and crystallization of melt was determined by differential scanning calorimetry. It was shown that temperatures of devitrification ( $T_g = 562^\circ\text{C}$ ) and the “cold” crystallization ( $706^\circ\text{C}$ ) of slag containing 11.1% CaO exceeds the values typical for slags with it lower content. Thus  $T_g$  temperature for slag containing 3.5% CaO was  $514^\circ\text{C}$ . At the same time change of heat capacity close to  $0.204 \text{ J/g K}$ , in contrast to the slag with an increased calcium oxide content, where  $\Delta C_p = 0.086 \text{ J/g K}$ . Calcium oxide also promotes a slight decrease in the crystallization temperature of the slag melt. The obtained results are supposed to be used for substantiation of slag cooling methods and slag preparation for the extraction of valuable metals.

*Keywords:* slag of autogenous melting, granulation, copper, zinc, iron oxides, calcium oxide, microstructure, phase composition, microhardness, thermal properties

#### REFERENCES

1. Khalemskiy A.M., Tarasov A.V., Kazantsev A.N., Kinev V.D. et al. *Plavka v pechi Vanyukova medno-tsinkovogo sulfidnogo syrya* [Melting of copper-zinc sulphide raw materials in Vanukov furnace]. Ekaterinburg : Kedr, 1993. (in Russian).
2. Kongoli F., McBow I., Yazawa A., Takeda Y., Yamaguchi K., Budd R., Llubani S. Liquidus relations of calcium ferrite and ferrous calcium silicate slag in continuous copper converting // *Sohn International Symposium*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2006. **1**. P. 69–87.
3. Selivanov E., Gulyaeva R. Crystallization of Iron-Containing Oxide-Sulphide Melts. *Book Crystallization – Science and Technology*, edited by Marcello Rubens Barsi Andreeta. InTech, 2012. Chapter 10. P. 271–302.
4. Kim H.G., Sohn H.Y. // *Metallurgical and Materials Transactions*. 1998. **29B**. P. 583–590.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-998-0093-z>
5. Huaiwei Z., Fei S., Xiaoyan S., Bo Z., Xin H. // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2012. **43B**. P. 1046–1053.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-012-9698-3>.
6. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Belyaev V., Tyushnykov S., Bykov A. // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2015. **124**. No. 2. P. 88–95.  
<https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000078>.
7. Vanyukov A.V., Zaytsev V.Ya. *Shlaki i shteyny tsvetnoy metallurgii* [Slags and mattes of non-ferrous metallurgy]. M.: Metallurgiya 1969. (in Russian).

8. Vanyukov A.V., Bystrov V.P., Vaskevich A.D. *Plavka v zhidkoy vanne* [Melting in a liquid bath]. M.: Metallurgiya, 1988. (in Russian).
9. Fallah-Mehrjardi A., Hayes P.C., Jak E. // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2018. **49B**. P. 602–609.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1170-6>
10. Sarrafi A., Rahmati B., Hassani H.R. Shirazi H.A. // *Mineral Engineering*. 2004. **17**. № 3. P. 457–459.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.018>
11. Gorai B., Jana R.K., Premchand / *Resources, Conservation and Recycling*. 2003. **39**. P. 299–313.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4)
12. Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. *Nikel* [Nickel]. Moscow: Science and Technology Ltd. 2003. V. 3. (in Russian).
13. Shadrinova I.V., Radchenko D.N., Matyushenko G.A. *Osobennosti tehnologicheskikh svoystv granulirovannikh chlakov mednoy plavki Karabachskogo medeplavilnogo kombinata* [Features of technological properties of granulated slags of copper smelting of the Karabash copper smelter] // *Gorniy informatsionno-analiticheskiy bulletin (nauchno-tetchnicheskiy jurnal)* [Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal)]. 2004. № 2. P. 338–341. (in Russian).
14. Mills K.C., Courtney L., Fox A.B., Harris B., Idoyaga Z., Richardson M.J. // *Thermochemica Acta*. 2002. **391**. P. 175–184.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00175-2)
15. Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Zelyutin D.I., Belyaev V.V., Selmenskikh N.I. *Vliyanie skorosti okhlajdenia na strukturu chlaka ot plavki medno-tsinkovykh koncentratov v pechi Vanyukova* [The influence of the cooling rate on the slag structure from the smelting of copper-zinc concentrates in the Vanyukov furnace] // *Tsvetnye Metally*. 2009. № 12. P. 27–31. (in Russian).
16. Chvileva T.N., Bessmertnaya M.S., Spiridonov E.M. et al. *Spravochnik-opredelitel rudnykh mineralov v otrazhennom svete* (Reference book – determinant of ore minerals in reflected light). Moscow : Nedra, 1988. (in Russian).
17. Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Zaripov R.Z., Selmenskikh N.I. *Vliyanie oksida kalcii na mikroverdst i strukturu vusokolezistich shlakov avtogennoy plavki* [Influence of calcium oxide on microhardness and structure of high-ferruginous slags of autogenous melting] // *Tsvetnye Metally*. 2013. № 12. P. 18–23. (in Russian).
18. Mazurin O.V. *Steklovanie* [Vitrification] Nauka, Moscow: 1986. (in Russian).
19. Selivanov V. N., Dyul'dina E. V., Gel'chinskiy B. R., Rybalko O. F. *Zatverdevaniye rasplavov shlakoobrazuyushchikh smesey, ispol'zuyemykh pri nepreryvnoy razlivke stali* [Hardening of molten slag-forming mixtures used in the continuous casting of steel] // *Rasplavy*. 2012. № 4. P. 10–18.
20. Yang Z., lin Q., Xia J., He Y., Liao G., Keb Yi. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. **574**. P. 354–360.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.091>.