

На правах рукописи

Лукавый Сергей Леонидович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВАНЮКОВА ПРИМЕНительно К
НЕПРЕРЫВНОМУ КОНВЕРТИРОВАНИЮ МЕДНЫХ ШТЕЙНОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

Федоров Александр Николаевич
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Птицын Алексей Михайлович

доктор технических наук, профессор
ЗАО «Институт Гипроцветмет»
главный инженер

Баласанов Андрей Владимирович

кандидат технических наук
ООО «Институт Стальпроект»
технический директор

Ведущая организация

ФГУП «Институт Гипроцветмет»
г. Москва

Защита диссертации состоится «28» мая 2013 г. в 14⁰⁰ в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119991, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан « » апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние два десятилетия в зарубежной практике отмечается расширяющееся применение непрерывных процессов конвертирования медных штейнов, среди них технология на базе взвешенной плавки Kennecot-Outotec (Финляндия, Канада), процесс Mitsubishi (Япония), широко рекламируемые, но пока не внедренные технологии Ausmelt-C3 и Isaconvert (Австралия, США). Разрабатываемая отечественная технология непрерывного конвертирования медных штейнов по способу Ванюкова отличается от них рядом выгодных преимуществ: высокая удельная производительность, гибкость процесса относительно загружаемых в печь материалов, малый объем отходящих газов с высокой концентрацией SO_2 (что сокращает размеры газоутилизационного оборудования), низкий пылевывнос – не более 1 % от массы загруженной шихты, работа с любыми видами топлива (жидкое, твердое, газообразное), его низкий расход (не более 2 % от массы шихты), отсутствие технологических простоев, низкие капитальные и эксплуатационные затраты. Не смотря на все перечисленные достоинства конвертерной печи Ванюкова (КПВ) технология непрерывного конвертирования на ее основе до настоящего времени не внедрена на отечественных предприятиях медного производства, а получение черновой меди осуществляется с применением традиционного метода конвертирования в горизонтальных аппаратах Пирса-Смита, со всеми присущими ему недостатками. Полностью устранить все недостатки традиционного процесса путем его модернизации принципиально не возможно. Только применением непрерывных способов конвертирования медных штейнов можно создать эффективный и безопасный передел производства черновой меди.

Технология непрерывного конвертирования медных штейнов в КПВ предусматривает создание в перемешиваемой ванне расплава шлаковой системы, обеспечивающей высокий окислительный потенциал для получения кондиционной по содержанию серы черновой меди (не более 0,3 %). Как показали результаты ранее выполненных на кафедре ЦМиЗ исследований, достичь этого можно только при высокой концентрации оксида меди (I) в шлаковом расплаве, не менее 15-20 %. Поскольку промышленно применяемые непрерывные процессы – Kennecot-Outotec и Mitsubishi, не осуществляются напрямую в шлаковом расплаве, экспериментальные данные физико-химических величин высокомедистых шлаков в настоящее время отсутствуют. В то же время процессы конвертирования штейнов и формирования капель черновой меди при использовании конвертерной печи Ванюкова (КПВ) протекают непосредственно в металло-шлаковой эмульсии, и потому необходимы для разработки новой перспективной технологии непрерывного конвертирования.

Накопленный опыт промышленного использования процесса Ванюкова на переделе плавки медных руд и концентратов на штейн служит основой для использования его прин-

ципов и аппаратного оформления для разработки нового эффективного процесса непрерывного конвертирования медных штейнов. В связи с этим несомненный интерес представляют экспериментальные и теоретические исследования физико-химических свойств высококомедистых шлаковых расплавов.

Данные по динамической и кинематической вязкости, плотности и температуре плавления высококомедистых шлаковых систем позволят использовать математическую гидродинамическую модель КПВ для выбора технологических параметров процесса непрерывного конвертирования медных штейнов различного состава, определения границ устойчивого его протекания и представлять концепцию конструктивного оформления печного агрегата.

Настоящая работа является продолжением многолетних научных исследований, выполняемых на кафедре цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС», по созданию новой перспективной технологии непрерывного конвертирования медных штейнов по способу Ванюкова.

Цель работы – совершенствование процесса непрерывного конвертирования медных штейнов по способу Ванюкова на основе комплексных исследований физико-химических свойств высококомедистых шлаков.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать фазовый состав и структуру синтетических шлаков многокомпонентной системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$, характерных для процесса непрерывного конвертирования медных штейнов;
- разработать методики исследований физико-химических свойств высококомедистых шлаковых расплавов (вязкость, плотность, температура плавления), проводимых в интервале температур 1250-1400 °С;
- исследовать влияние содержания меди в шлаковых расплавах системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ на их физико-химические характеристики;
- на основе полученных данных по физико-химическим свойствам высококомедистых шлаков усовершенствовать гидродинамическую модель конвертерной печи Ванюкова для определения оптимальных технологических параметров осуществления конвертерного процесса;
- разработать практические рекомендации по конструктивному оформлению процесса непрерывного конвертирования в конвертерной печи Ванюкова.

Методы исследований. Экспериментальные исследования по измерению динамической вязкости высококомедистых шлаков проведены с применением ротационного способа по специально разработанной методике с использованием ротационного вискозиметра BROOKFIELD марки DV-III+, модернизированного под высокотемпературные исследования.

Измерение плотности высокомедистых шлаков как в твердом, так и в жидком состояниях выполнено методом гидростатического взвешивания.

При исследовании состава исходных материалов и конечных образцов использованы современные методы анализа: химический, фазовый, атомно-абсорбционная спектрометрия, дифференциальный термический, оптическая и электронная микроскопия, метод анализа изображений.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и результатов, полученных в диссертационной работе, подтверждена представительным объемом лабораторных экспериментов, статистической обработкой полученных результатов и достаточной сходимостью экспериментальных данных с расчетными.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. результаты изучения фазового состава и структуры синтетических шлаков с высоким содержанием меди, характерных для процесса непрерывного конвертирования медных штейнов;

2. результаты исследования физико-химических свойств многокомпонентной шлаковой системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ в интервале температур 1200-1400 °С, в том числе динамической и кинематической вязкости, плотности и удельного объема, температур плавления, температурного коэффициента плотности и коэффициента объемного теплового расширения;

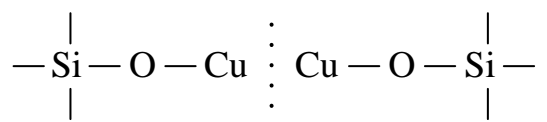
3. усовершенствованная гидродинамическая модель конвертерной печи Ванюкова;

4. практические рекомендации по выбору оптимального технологического режима процесса конвертирования медных штейнов в печи Ванюкова и по его конструктивному оформлению для их использования на Медном заводе ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель».

Научная новизна работы:

1. В результате комплексных исследований впервые изучены физико-химические свойства высокомедистых шлаков (9,7-27,2 % Cu) системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ и экспериментально определены их температуры плавления, динамическая вязкость и плотность в интервале температур, характерных для процесса непрерывного конвертирования медных штейнов по способу Ванюкова. Полученные данные могут быть использованы в качестве справочных.

2. Обнаружен эффект снижения динамической вязкости высокомедистых шлаковых расплавов при содержании меди в них более 20 %, что обусловлено разукрупнением кремнекислородных анионных комплексов за счет внедрения в их структуру одновалентных катионов меди по схеме:



3. На основе полученных данных по физико-химическим свойствам высокомедистых шлаков предложена усовершенствованная гидродинамическая модель фурменной и подфурменной зон конвертерной печи Ванюкова, позволяющая прогнозировать оптимальные технологические параметры процесса непрерывного конвертирования медных штейнов и выбирать конструкцию печного агрегата.

Практическая значимость работы:

1. Предложены методики высокотемпературных (1250-1400 °С) измерений вязкости и плотности высокомедистых шлаковых расплавов системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$.

2. Рекомендованы технологические параметры промышленного осуществления непрерывной переработки медных штейнов в конвертерной печи Ванюкова.

3. Разработана усовершенствованная гидродинамическая модель печи Ванюкова, предназначенная для расчетной оценки возможных, выбора оптимальных и корректировки реализуемых режимов ведения процесса непрерывной переработки медных штейнов в конвертерной печи Ванюкова, и представлены рекомендации по ее конструктивному оформлению.

Результаты работы использованы при разработке технологической документации техническим отделом Медного завода ЗФ ОАО "ГМК "Норильский никель" для проектируемой конвертерной печи Ванюкова (ДКПВ) (акт от 08.04.2013 г.).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы и ее отдельные части докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (МИСиС, Москва, 2009 г.); на 65-й конференции молодых ученых и студентов МИСиС, (Москва, 2010 г.); на международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании» (Одесса, 2011 и 2012 гг.); на международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» (ВИАМ, Москва, 2012 г.).

Публикации: основное содержание диссертационной работы изложено в 8 публикациях, в том числе: 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 1 свидетельство о регистрации ноу-хау и 5 тезисов и статей в сборниках трудов конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов по работе, списка использованной литературы, включающего 126 библиографических источников, и содержит 139 страниц машинописного текста, включая 53 рисунка, 10 таблиц, 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены строение и физико-химические свойства шлаковых расплавов медного производства, существующие промышленных способы непрерывного конвертирования медных штейнов, основные задачи математического моделирования металлургических процессов, включая процесс Ванюкова.

Отмечено, что роль шлаковых расплавов в пирометаллургических процессах производства меди очень велика. При высоких температурах в них протекают важнейшие физико-химические взаимодействия и превращения, которые непосредственно зависят от свойств шлаковых расплавов. К наиболее важным физико-химическим свойствам металлургических шлаковых систем относятся вязкость, плотность и температура плавления. Изучению этих свойств самых различных шлаковых систем посвящено множество работ, начиная с 30-х годов XX-го столетия. Однако, как отмечено в обзоре, не смотря на большое количество исследований, накопленный экспериментальный материал не позволяет дать исчерпывающую картину по физико-химическим свойствам шлаков. Данные же по вязкости, плотности и температурам плавления шлаков, характерных для процесса непрерывного конвертирования медных штейнов в литературе отсутствуют.

Свойства шлаков также определяют показатели производства: производительность металлургических агрегатов, извлечение меди в готовую продукцию, расход топлива и энергии, эксплуатационные затраты и др.

Обзор литературных источников в области моделирования показал, что спектр исследований довольно широк – от описания принципов математического моделирования пирометаллургических процессов и имитационного моделирования, направленного на выявление ошибок в управлении технологическим процессом до создания современных АСУ ТП с использованием технологий искусственного интеллекта. Универсальность гидродинамической модели процесса Ванюкова для плавки на штейн позволяет после внесения уточняющих данных по физико-химическим свойствам высокомедистых шлаковых систем применить ее к описанию процесса непрерывного конвертирования медных штейнов на черновую медь.

На основе анализа литературных данных сформулированы задачи работы, требующие решения для достижения поставленной в работе цели.

Во второй главе приведены данные химического и микроструктурного анализов синтезированных шлаковых образцов, а также представлены методика и результаты исследования динамической вязкости и температуры плавления высокомедистых шлаковых расплавов.

Выбор состава исследуемых шлаков осуществлялся с учетом результатов ранее выполненных на кафедре ЦМиЗ НИТУ «МИСиС» работ на основе многокомпонентной системы $\text{Cu}_2\text{O}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$, в которой отношение $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ изменялось в пределах от 0,5 до 1,0. Как показали исследования, шлаки такого диапазона составов подвержены значительно меньшему вспениванию, чем бескальциевистые шлаки, а по сравнению с кальций-ферритными шлаками они менее агрессивны к огнеупорным материалам, что имеет немаловажное значение для промышленного металлургического процесса.

Синтетические шлаки (таблица 1) готовились путем сплавления прокаленных химически чистых реактивов оксидов: меди, кальция, кремния и железа марок Ч и ЧДА.

Таблица 1 – Химический состав исходных шлаков

Шлак	Содержание, % масс.				
	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
1	9,7	39,3	16,9	7,0	5,4
2	10,6	39,3	16,9	10,2	3,7
3	13,8	37,2	14,7	6,0	9,0
4	14,7	33,1	15,5	10,4	12,1
5	19,0	34,4	14,3	7,1	6,2
6	19,6	28,4	13,5	10,5	8,2
7	24,1	27,3	14,2	7,2	8,5
8	22,4	26,8	11,7	10,5	9,1
9	27,2	24,2	11,8	7,3	9,9
10	25,6	21,9	11,4	11,8	12,4

Наиболее характерные синтезированные образцы шлаков (2, 5, 9) с содержанием меди 10, 20 и 27 % были подвергнуты рентгенофазовому и микрорентгеноспектральному анализам в научно исследовательских лабораториях НИТУ «МИСиС»

Фазовый состав образцов изучали на рентгеновской установке ДРОН-ЗМ со сцинтилляционным счетчиком и автоматической записью рефлексов отражения и их интенсивности, а микрорентгеноспектральный анализ выполнялся на программно-аппаратном комплексе MLA System, состоящем из электронного сканирующего микроскопа (SEM Quanta 650) и интегрированного программного обеспечения MLA Suite производства FEI Company (США).

На образцах шлаков 2, 5 и 9 (рисунок 1) были обнаружены фазы: $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$ дельтафоссит, Cu_2O куприт, CuFe_5O_8 (шпинель на основе твердого раствора CuFe_2O_4 и Fe_3O_4), стеклофаза, состоящая из сплава оксидов $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Составы обнаруженных фаз представлены в таблице 2. Установлено, что с ростом концентрации меди в шлаках увеличивается как количество фаз с 3 до 5, так и изменяется их состав. Так, фаза CuFe_5O_8 класса шпинелей от образца шлака 2 до 9 обогащается медью и алюминием; стеклофаза на основе сплава оксидов $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ в свою очередь обогащается медью и обедняется по железу, причем в шлаке 9 концентрация

железа практически равна нулю, и фаза вырождается в сплав оксидов на основе системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$.

Для измерения вязкостных характеристик высококомедистых шлаков разработана методика на основе серийного ротационного вискозиметра BROOKFIELD марки DV-III+, модернизированного под высокотемпературные исследования.

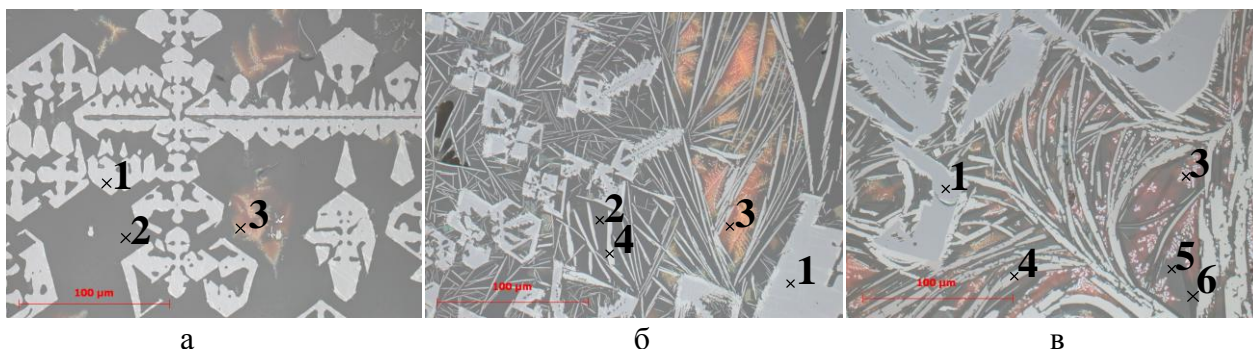


Рисунок 1 – Микроструктура шлаков (а – шлак 2, б – шлак 5, в – шлак 9)

Таблица 2 – Химический состав обнаруженных фаз исследуемых шлаков

Номер фазы	Фаза	Содержание компонентов, % масс.					
		Cu	Fe	O	Al	Si	Ca
1	CuFe_5O_8	12,38	69,38	14,79	3,45	-	-
2	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$	13,09	6,59	24,78	8,15	29,65	17,74
3	Cu_2O	95,26	-	4,74	-	-	-
4	CuFeO_2	49,17	39,45	10,02	1,36	-	-
5	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$	21,98	-	24,37	4,58	27,19	21,87
6	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	31,49	21,96	28,21	18,34

Методика исследований заключалась в следующем: печь с заранее установленным в нее цилиндрическим тиглем с исследуемым образцом шлака нагревалась до верхнего предела температурного интервала измерения вязкости расплава. Затем, при помощи подъёмного механизма вискозиметра, шпindel, закрепленный на специально изготовленном из жаропрочного сплава ERNiCr-3 (международная классификация AWS) удлинителе, опускался в печь и выдерживался в непосредственной близости от расплава (на расстоянии ~5 мм) в течение 5 минут для выравнивания температур тела шпинделя и шлакового расплава. После прогрева шпинделя на компьютере включалась программа измерения вязкости, и уже вращающийся шпindel опускался до момента его соприкосновения с расплавом. Момент касания фиксировался по резкому изменению показаний вискозиметра, далее шпindel погружался в расплав на заданную глубину, контролируруемую электронным штангенциркулем, и в течение 1-2 минут проводились измерения вязкости с передачей показаний на жесткий диск компьютера. После выполнения измерений, шпindel медленно поднимался и устанавливался в 5 мм над уровнем шлакового расплава. Затем температура в печи понижалась до следующего исследуемого значения, и измерения повторялись.

Установлено, что динамическая вязкость с ростом температуры резко снижается для всех составов шлаков (рисунок 2). Интервал жидкотекучего состояния системы тем больше, чем выше в ней содержание меди. Так шлаки составов 1 и 3, содержащие 9,7 и 13,8 % меди, соответственно, находятся в жидкотекучем состоянии только при температурах выше 1380 °С, а шлаки составов 8-10 с повышенным содержанием меди остаются жидкотекучими вплоть до 1180-1200 °С. Определено, что увеличение концентрации оксида кальция с 7 до 10 % понижает вязкость шлакового расплава, увеличивая тем самым температурный интервал жидкотекучего состояния. Это свойство отчетливо проявляется при сравнении хода кривых 6 и 7, когда шлаковый расплав с меньшим содержанием меди (19,6 %) более жидкотекуч, чем шлак с повышенным содержанием меди (24,1 %).

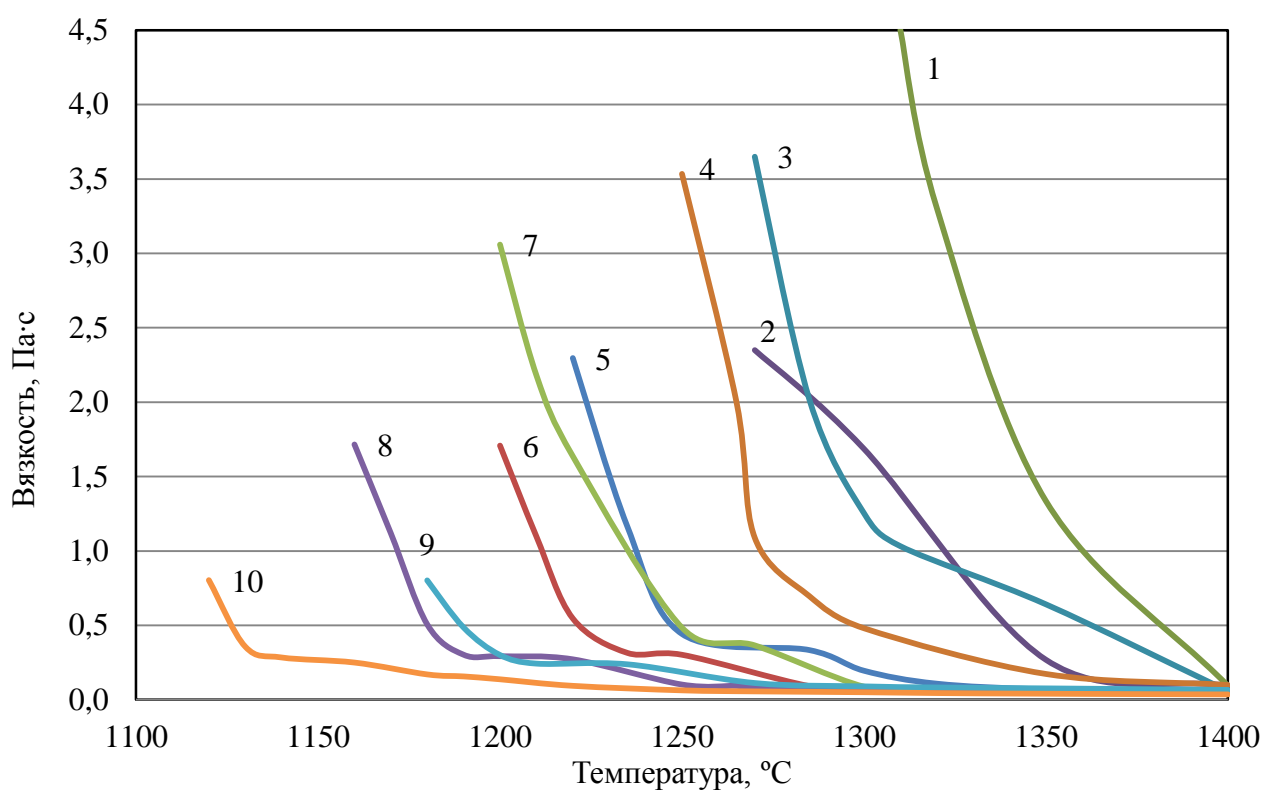


Рисунок 2 – Политермы вязкости высокомедистых шлаков
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 – номера шлаков

Математической обработкой экспериментальных данных получено регрессионное уравнение (полиномом третьей степени, коэффициент корреляции 0,96) зависимости вязкости исследованных шлаковых расплавов от содержания меди в интервале температур от 1200 до 1400 °С:

$$\mu = A(\text{Cu})^3 + B(\text{Cu})^2 + C(\text{Cu}) + D \quad (1)$$

где (Cu) – содержание меди в шлаке, %;

A, B, C и D – эмпирические коэффициенты полинома, температурные зависимости которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Численные значения коэффициентов А, В, С и D

Температура, °С	А	В	С	Д
1200	-5,8972	474,8210	-12634,4433	111339,2045
1250	-5,5744	394,1297	-9223,6945	71657,2041
1300	-1,4169	95,7135	-2139,6099	15925,7696
1350	-0,8122	53,5827	-1159,5958	8277,2035
1400	-0,0501	2,9371	-57,6726	428,2160

Коэффициенты А, В, С и D являются функцией от температуры и их можно представить в виде аналитических уравнений:

$$A = -0,000002451533 \cdot T^3 + 0,009484574286 \cdot T^2 - 12,176868309523 \cdot T + 5184,64886142835;$$

$$B = 0,0001394734 \cdot T^3 - 0,534906922857 \cdot T^2 + 679,873707928544 \cdot T - 286107,140364274;$$

$$C = -0,0023676178 \cdot T^3 + 8,927374514285 \cdot T^2 - 11120,7914596425 \cdot T + 4567910,94630126;$$

$$D = 0,010566008467 \cdot T^3 - 38,014607471428 \cdot T^2 + 44608,1014725463 \cdot T - 16933804,4970666.$$

Для устойчивого протекания физико-химических процессов конвертирования наиболее приемлемой динамической вязкостью (0,06-0,3 Па·с при 1250 °С) обладают шлаки с содержанием меди 20-30 % и извести от 10 до 12 %. При температуре не менее 1350 °С интервал составов с пониженной вязкостью расширяется до содержания меди 15 %. Это позволяет рекомендовать данные расплавы в качестве высоко окислительной среды для непрерывного конвертирования медных штейнов в печи Ванюкова.

При выполнении экспериментальных исследований дополнительно были оценены температуры плавления (начала кристаллизации) (таблица 4) шлаковых расплавов исследуемых составов, характеризующиеся резким повышением динамической вязкости расплава, обусловленным выделением твердых включений на основе магнетита и других шпинелей из оксидного расплава. Установлено, что температура начала кристаллизации компонентов шлакового расплава понижается с увеличением содержания меди в шлаках, достигая 1160 °С при концентрации меди 27,2 % масс.

Для проверки корректности полученных данных проведены высокоточные исследования температур точек ликвидуса шлаков исследуемых составов методом дифференциально-термического анализа на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx.

Кривые ТГ-ДТА (рисунок 3) в координатах: температура – время, снимались при нагреве и охлаждении образца. При этом скорость нагрева и охлаждения поддерживалась на уровне 5 град/мин. Частота записи показаний термопар в память компьютера составляла 100 измерений в минуту. Исходя из полученных данных, с использованием компьютерных программных средств в автоматизированном режиме строились кривые нагрева и охлаждения, при помощи которых определялись температуры точек ликвидуса шлаков.

Установленные экспериментальным путем температуры точек ликвидуса исследуемых высокоомедистых шлаков 1-10, а также их температуры плавления представлены в таблице 4 и на рисунке 4.

Таблица 4 – Температуры точек ликвидуса и плавления высокоомедистых шлаков

Номер шлака	Температура точек ликвидуса, °С	Температура кристаллизации (t_k), °С
1	1367	1350
2	1300	1285
3	1269	1290
4	1262	1270
5	1259	1250
6	1235	1230
7	1228	1250
8	1156	1180
9	1228	1200
10	1186	1170

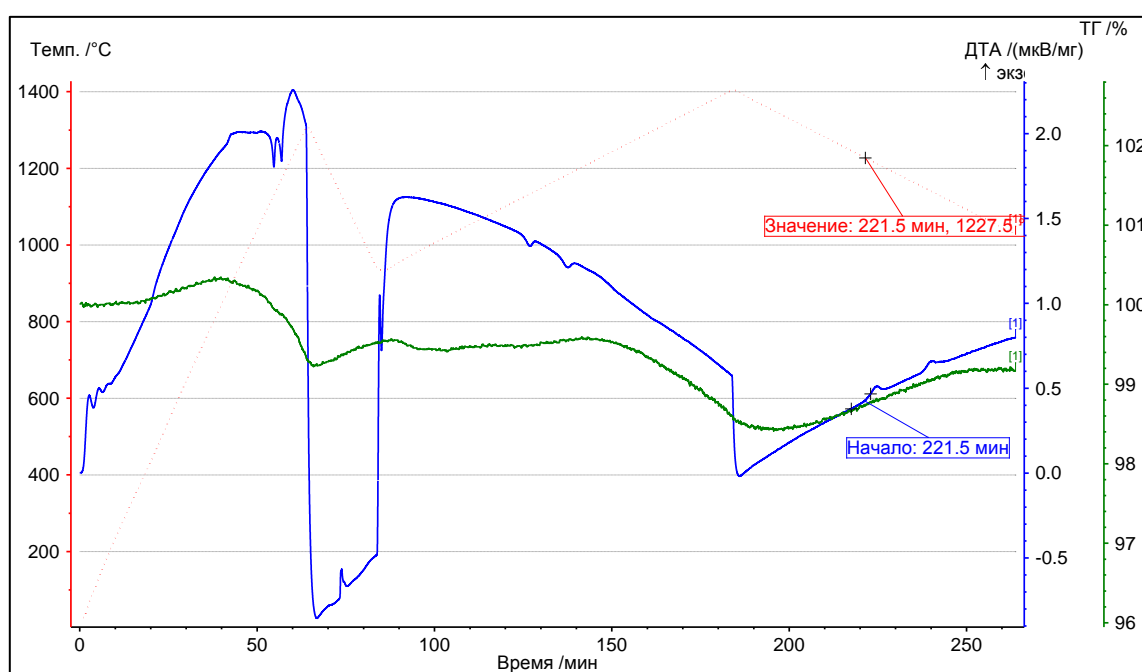


Рисунок 3 – Кривые ТГ-ДТА исследования температуры точки ликвидуса шлака 6

Из сопоставления экспериментальных данных по температурам плавления высокоомедистых шлаков (t_k) и их температурам точек ликвидуса (рисунок 4) следует, что они достаточно хорошо коррелируют между собой. Среднее отклонение температур плавления (или начала кристаллизации) от соответствующих значений температур точек ликвидуса шлаков составляет, по абсолютной величине, $\pm 10-15$ °С. Это подтверждает возможность определения с достаточной для практического использования точностью температуры плавления сложных многокомпонентных оксидных расплавов, измеряя их динамическую вязкость.

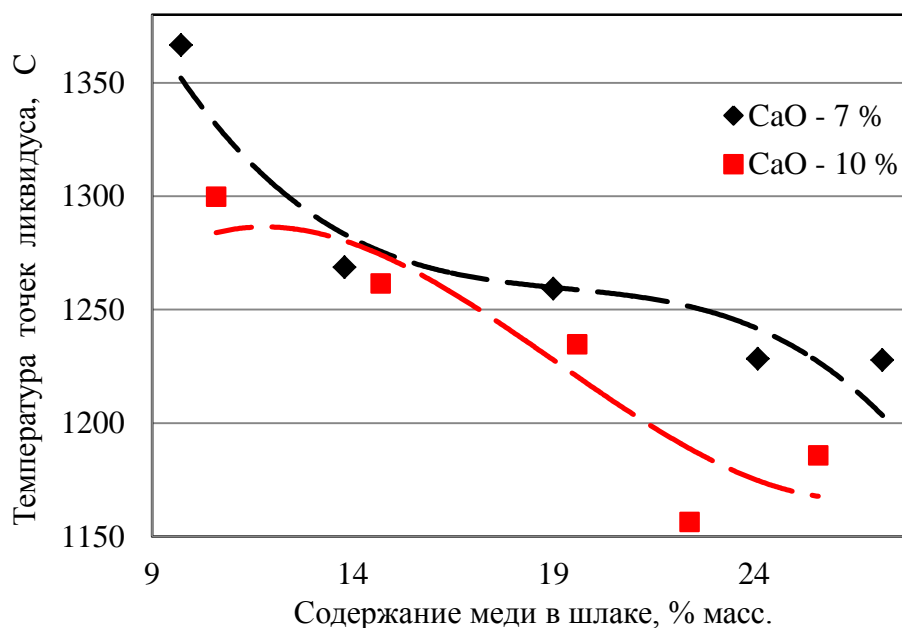


Рисунок 4 – Зависимость температур точек ликвидуса и плавления шлаков от содержания в них меди

(«■, ◆» – температуры точек ликвидуса,
«— —» – оценочные температуры кристаллизации t_k шлаков)

В третьей главе представлены методика и результаты исследования влияния температуры и содержания меди на плотность высокомедистых шлаковых расплавов в твердом и в жидком (расплавленном) состоянии с использованием метода гидростатического взвешивания (таблица 5).

Ввиду отсутствия опубликованных данных, изменение плотности высокомедистых шлаковых расплавов от содержания меди, предположительно можно объяснить с позиций кластерной теории строения оксидных расплавов. Согласно этой теории с ростом концентрации катионов металла, в частности меди, плотность шлакового расплава увеличивается за счет разукрупнения кремнекислородных комплексов более плотными катионами меди, сопровождающееся более плотной упаковкой модифицированных комплексов оксидной системы при одной и той же температуре. Однако, с возрастанием энергетического потенциала конкретной шлаковой системы, когда содержание катионов меди остается постоянным, а температура увеличивается, происходит ослабление ионных связей между кремнекислородными субтаксическими группировками, что приводит к «разрыхлению» структурных единиц и росту удельного (молярного) объема расплава и, как следствие, к снижению его плотности. Причем, чем выше содержание катионов меди в исследуемом диапазоне составов шлаков, тем меньше абсолютная величина температурного коэффициента плотности расплавов dp/dT . Для шлаков составов 1-5 температурный коэффициент плотности dp/dT находится в интервале $(-0,16)-(-0,28) \cdot 10^{-2} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{град})$, а для шлаков составов 6-10 его значение снижается до $(-0,03)-(-0,1) \cdot 10^{-2} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{град})$.

Таблица 5 – Химический состав, плотность и коэффициент объемного расширения высокомедистых шлаков

Номер шлака	Состав, % по массе					Плотность, г/см ³ при температуре, °С								$\beta \times 10^{-4}$, К ⁻¹
	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	25	1250	1270	1300	1320	1350	1380	1400	
1	9,7	39,3	16,9	7,0	5,4	3,96	-	-	-	-	-	3,69	3,57	9,40
2	10,6	39,3	16,9	10,2	3,7	3,87	-	-	3,84	3,82	3,61	3,57	3,55	7,46
3	13,8	37,2	14,7	6,0	9,0	3,88	-	-	3,75	3,68	3,57	3,55	3,56	3,94
4	14,7	33,1	15,5	10,4	12,1	3,83	-	-	3,75	3,67	3,62	3,62	3,59	3,10
5	19,0	34,4	14,3	7,1	6,2	3,95	-	-	3,77	3,69	3,60	3,59	3,60	3,31
6	19,6	28,4	13,5	10,5	8,2	3,94	-	-	3,73	3,63	3,64	3,64	3,64	1,44
7	24,1	27,3	14,2	7,2	8,5	4,02	-	-	3,81	3,72	3,72	3,72	3,64	2,60
8	22,4	26,8	11,7	10,5	9,1	4,07	-	3,78	3,74	3,73	3,74	3,71	3,65	1,47
9	27,2	24,2	11,8	7,3	9,9	4,17	-	3,80	3,75	3,74	3,73	3,69	3,66	2,23
10	25,6	21,9	11,4	11,8	12,4	4,26	3,77	3,76	3,74	3,74	3,73	3,73	3,72	0,61

В твердом состоянии (при 25 °С) плотность высокомедистых шлаков увеличивается прямо пропорционально с повышением содержания в них меди (рисунок 5), что подтверждает ранее высказанные предположения о влиянии добавки оксида меди к кальциевым железосиликатным шлакам.

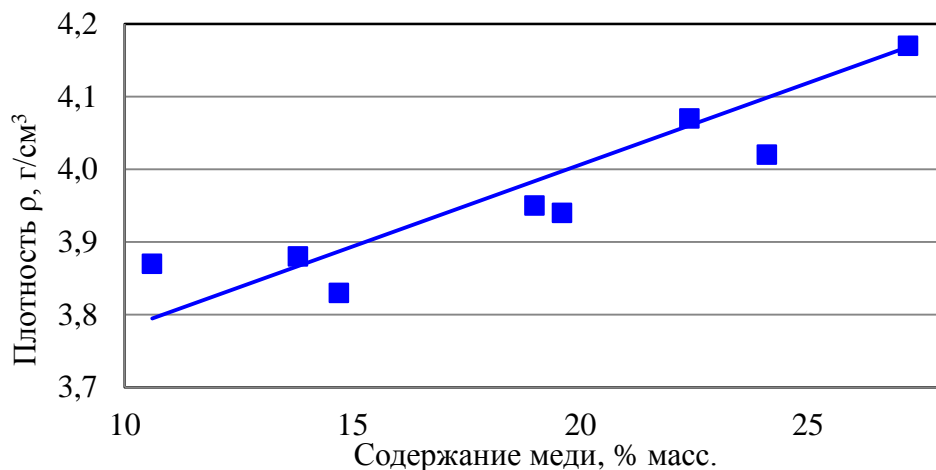


Рисунок 5 – Зависимость плотности твердых шлаков от содержания в них меди

Во всем исследованном диапазоне изменения содержания меди (10-27 % масс.) и температур (1300-1400 °С) плотность жидких шлаков изменяется от 3,57 до 3,84 г/см³ (рисунок 6), и оказывается очень близкой к плотности твердых шлаков (3,87 г/см³) с минимальной концентрацией меди 10 % масс.

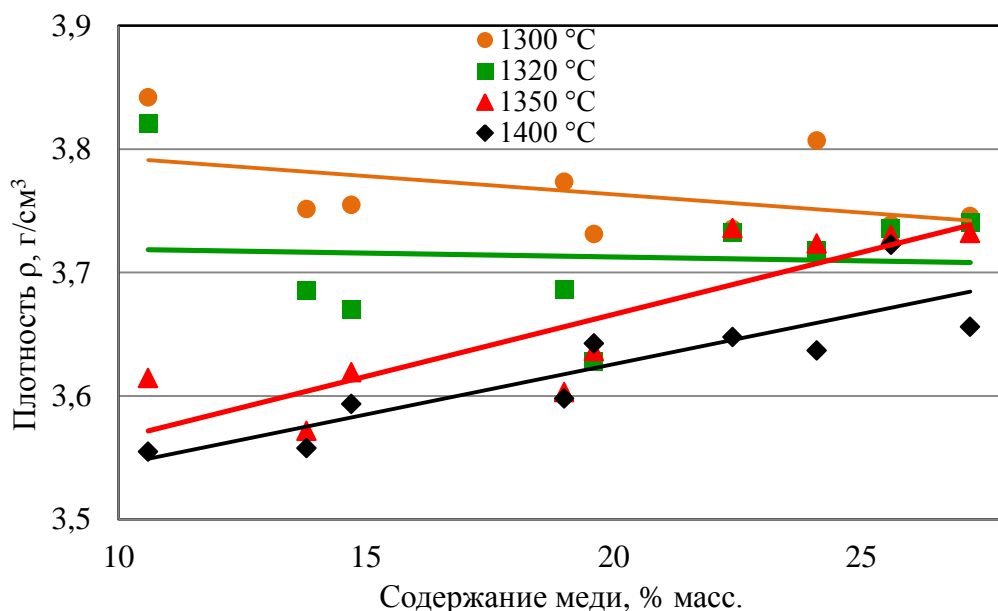


Рисунок 6 – Зависимость плотности жидких шлаков от содержания в них меди

Отмечено, что в интервале температур от 1300 до 1350 °С наблюдается зона аномального изменения плотности высокомедистых шлаковых расплавов. Так при температуре 1300 °С плотность расплавов несколько снижается с увеличением концентрации меди. При

температуре 1320 °С плотность расплавов остается практически постоянной и незначительно зависит от содержания в них меди. Выявленную аномалию можно объяснить тем, что при рассматриваемых температурах концентрация меди не оказывает существенного влияния на структуру шлакового расплава, его удельный объем и, соответственно, не отражается на величине его плотности. Можно констатировать, что только при температуре 1350 °С превалирующее влияние на плотность начинает оказывать изменение содержания меди в расплаве, о чем наглядно свидетельствует вид кривой на рисунке 6.

При температуре расплавов 1400 °С плотность жидких шлаков имеет четко выраженную прямолинейную зависимость от содержания в них меди, что говорит о стабильности структуры изучаемых образцов, в которых преобладает ближний порядок связи структурных единиц.

Математической обработкой экспериментальных данных получено регрессионное уравнение зависимости плотности синтетических шлаковых расплавов от содержания меди в шлаке в интервале температур от 1300 до 1400 °С, которое в дальнейшем применено для технологического моделирования процесса непрерывного конвертирования (пятая глава). В общем виде эту зависимость можно представить полиномом третьей степени (коэффициент корреляции 0,94):

$$\rho = A(\text{Cu})^3 + B(\text{Cu})^2 + C(\text{Cu}) + D \quad (2)$$

где (Cu) – содержание меди в шлаке, %;

A, B, C и D – эмпирические коэффициенты полинома, температурные зависимости которых приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Численные значения коэффициентов A, B, C и D

Температура, °С	A	B	C	D
1300	-0,000036	0,002664	-0,065422	4,275106
1320	-0,000108	0,007598	-0,169564	4,891062
1350	-0,000111	0,007279	-0,141050	4,425933
1380	-0,000087	0,005575	-0,102475	4,130956
1400	0,000010	-0,000424	0,011207	3,465929

Для удобства использования в расчетах коэффициенты A, B, C и D, являющиеся функцией температуры, можно представить в аналитическом виде:

$$A = 0,000000000015 \cdot T^4 - 0,000000081606 \cdot T^3 + 0,000165114825 \cdot T^2 - 0,148480255 \cdot T + 50,07066;$$

$$B = -0,000000001059 \cdot T^4 + 0,000005719548 \cdot T^3 - 0,011585491169 \cdot T^2 + 10,429807548333 \cdot T - 3520,94029399997;$$

$$C = 0,000000024992 \cdot T^4 - 0,000135177912 \cdot T^3 + 0,274163692069 \cdot T^2 - 247,116370922484 \cdot T + 83520,1650534945;$$

$$D = -0,000000197934 \cdot T^4 + 0,00107170634 \cdot T^3 - 2,175725007312 \cdot T^2 + 1962,85956357533 \cdot T - 663956,196139887.$$

Установлено, что для изучаемых шлаков системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ коэффициент объемного теплового расширения β (рисунок 7) экспоненциально уменьшается с ростом содержания меди и для различного содержания CaO хорошо описывается эмпирическими уравнениями 3 и 4:

$$\beta \times 10^{-4} = 14,431e^{-0,072(\text{Cu})}, \text{ при содержании в шлаке CaO – 7 \%}; \quad (3)$$

$$\beta \times 10^{-4} = 34,175e^{-0,154(\text{Cu})}, \text{ при содержании в шлаке CaO – 10 \%}, \quad (4)$$

где (Cu) – содержание меди в шлаке.

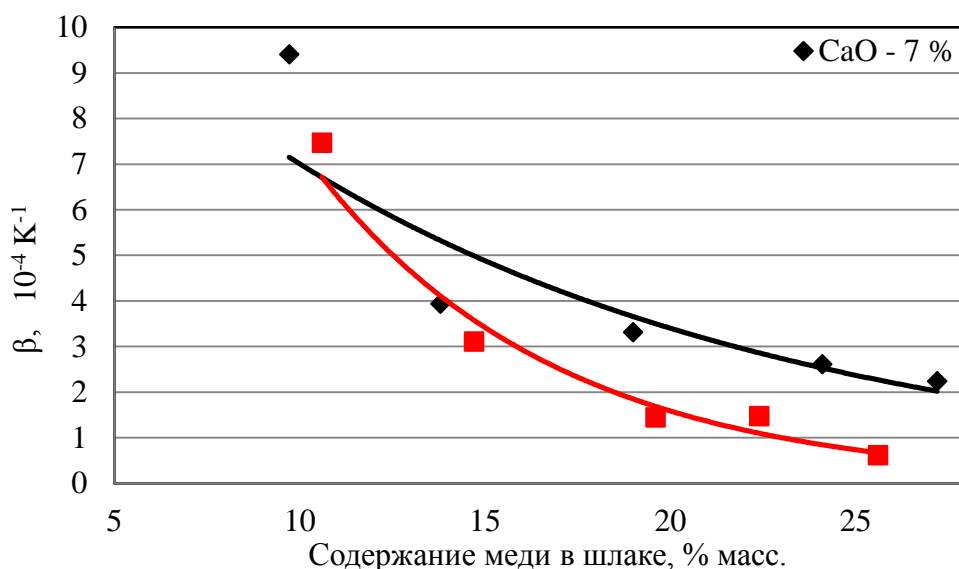


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента объемного теплового расширения шлаков β от содержания в них меди

(«♦, ■» – экспериментальные данные, «—» расчетные значения)

Снижение коэффициента объемного теплового расширения высокомедистых шлаков β , вероятно, связано с разукрупнением кремнекислородных комплексов при уменьшении концентрации SiO_2 в шлаковом расплаве за счет увеличения содержания Cu_2O и CaO и усиления их модифицирующего действия. В результате более прочные связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ заменяются на менее прочные $\text{SiO} - \text{O} - \text{Me}$. Появление таких связей уплотняет трехмерную сетку SiO_2 и, соответственно, уменьшает удельный объем и снижает коэффициент объемного теплового расширения шлака.

Результаты экспериментальных исследований по изучению плотности высокомедистых шлаков в жидком состоянии в сочетании с данными по измерению динамической вязкости позволили количественно определить их кинематическую вязкость.

Ход политерм кинематической вязкости высокомедистых шлаков (рисунок 8) демонстрирует ее снижение как с ростом содержания меди в шлаках, так и с ростом температуры.

Причем, ее абсолютная величина, находясь в интервале от 1 до $44 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, говорит об их высокой текучести и проникающей способности, что предъявляет особые требования к выбору футеровки печного агрегата. Проведенные исследования показали, что наилучшей стойкостью по отношению к высокомедистым шлаковым расплавам обладают низкопористые огнеупорные материалы.

Полученные экспериментальные данные по плотности хорошо согласуются с результатами ранее проведенных исследований по изучению физико-химических свойств комбинированных шлаковых систем.

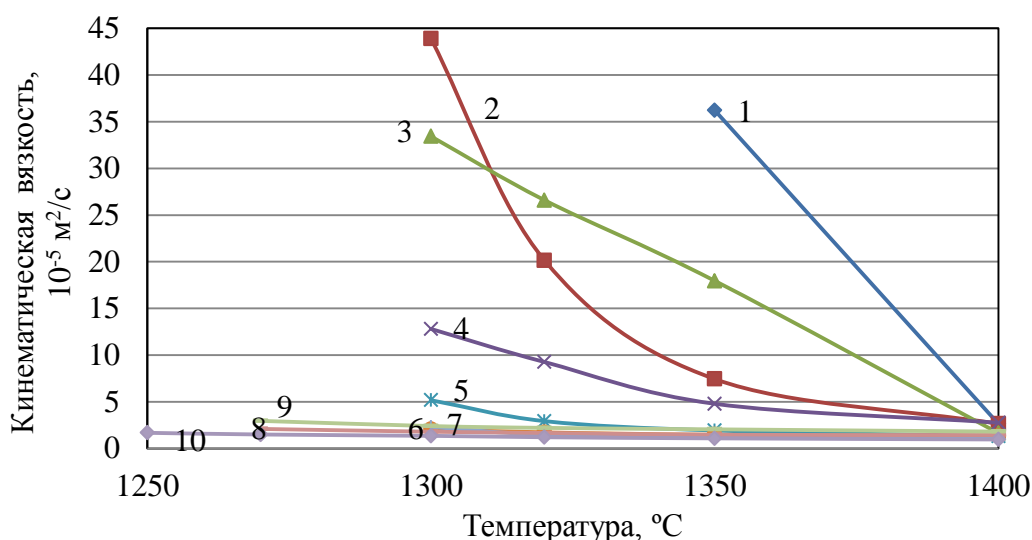


Рисунок 8 – Политермы кинематической вязкости высокомедистых шлаков
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 – номера шлаков

В четвертой главе приведено описание модернизированной гидродинамической модели процесса непрерывного конвертирования штейнов в конвертерной печи Ванюкова, а также предложены практические рекомендации по организации технологии конвертирования и конструктивному оформлению процесса.

Усовершенствованная модель включает в себя блоки расчетов материального и теплового баланса процесса непрерывного конвертирования медных штейнов в конвертерной печи Ванюкова и гидродинамических параметров поведения металло-шлаковой эмульсии в фурменной и подфурменной зонах КПВ. Для расчета гидродинамических характеристик КПВ приняты следующие технологические параметры: производительность аппарата – 120000 т черновой меди в год, обогащение дутья кислородом – 70 % (об.), площадь сечения фурменной зоны печи – $7,2 \text{ м}^2$, диаметр фурмы – 38 мм, конвертерный шлак на основе многокомпонентной системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ при отношении $\text{Fe}:\text{SiO}_2:\text{CaO}$ равным 2:1:1 и содержании меди ~25 %.

Технологические параметры КПВ изменялись в пределах: удельная производительность по перерабатываемой шихте – $60-120 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$; удельная газовая нагрузка 800-

$1000 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; содержание меди в шлаке – 10-27 % (см. таблицу 1); содержание меди в загружаемом штейне – от 55 до 75 %.

В компьютерной программе гидродинамической модели фурменной зоны КПВ предусмотрен параметрический ввод температуры процесса непрерывного конвертирования медных штейнов. При этом программно обеспечивается поддержание заданной температуры процесса за счет дополнительного сжигания природного газа в случае невязки теплового баланса.

Программа математической гидродинамической модели КПВ для процесса непрерывного конвертирования медных штейнов реализована на ПК с использованием пакета Microsoft Excel 2010. В расчете использованы данные из термодинамической базы данных FactSage.

Расчетами установлено, что объемная доля диспергированной в эмульсии меди и удельная поверхность контактирующих фаз (рисунки 9 и 10) в процессе конвертирования медных штейнов, увеличиваются как с повышением производительности КПВ по перерабатываемому штейну, так и с ростом содержания меди в исходном штейне и в образующемся конвертерном шлаке.

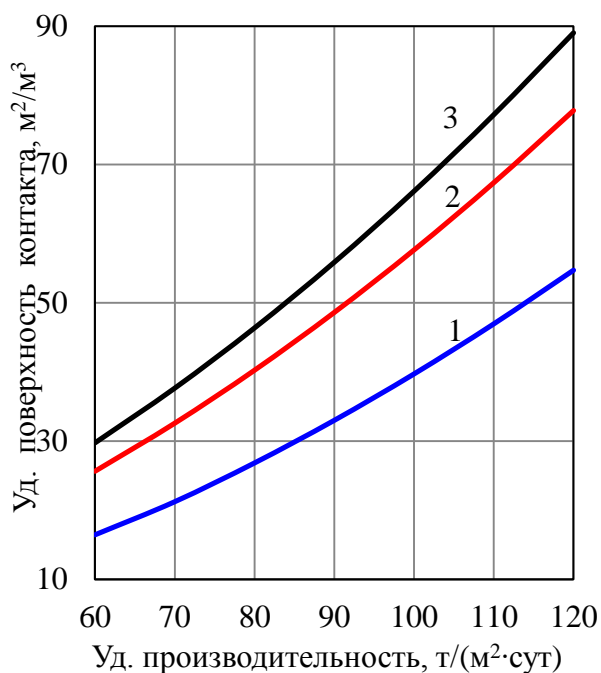


Рисунок 9 – Зависимость удельной поверхности контакта фаз от производительности КПВ по шихте

1, 2, 3 – содержание меди в штейне 55, 65 и 75 %, соответственно

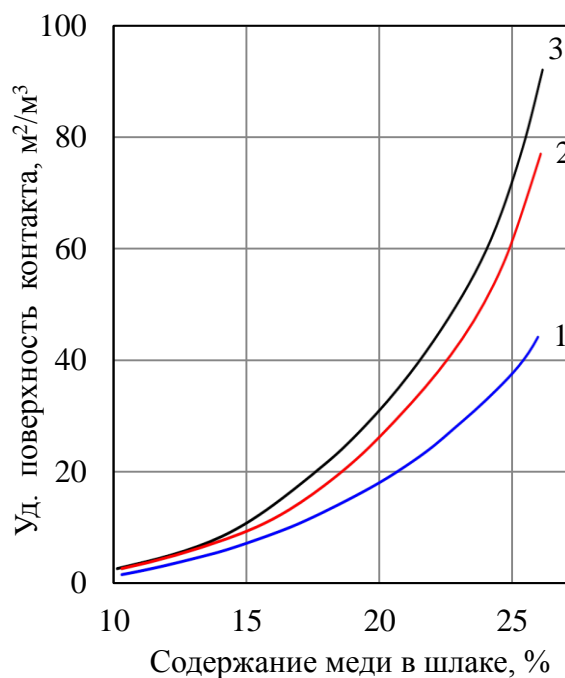


Рисунок 10 – Зависимость удельной поверхности контакта фаз от содержания меди в шлаке (производительность – 80 т/(м²·сут))

1, 2, 3 – содержание меди в штейне 55, 65 и 75 %, соответственно

Модельными исследованиями определены оптимальные параметры удельной дутьевой нагрузки на ванну расплава и выход конвертерного шлака в зависимости от условий осуществления конвертерного процесса.

Показано, что процесс непрерывного конвертирования медных штейнов в КПВ при удельной производительности аппарата $80 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ по штейну, содержащему 55-75 % меди, может быть осуществлен при следующих гидродинамических параметрах:

- объемная доля черновой меди в эмульсии – 0,0020-0,0035;
- удельная поверхность контактирующих фаз – $35\text{-}45 \text{ м}^2/\text{м}^3$;
- гидродинамически устойчивый размер капли меди – 0,42-0,44 мм;
- скорость стесненного осаждения капель меди – 1,8-2,0 см/с.

Приведенные гидродинамические параметры наглядно подтверждают достаточность временного фактора для протекания в полном объеме тепло- и массообменных процессов в интенсивно перемешиваемом расплаве. При этом разделение металл-шлаковой эмульсии будет происходить без каких-либо затруднений в печи с минимальной глубиной подфурменной зоны.

В результате модельных расчетов, выполненных для подфурменной зоны КПВ, были определены скорости осаждения капель черновой меди и движения конвертерного шлака, а также условное время пребывания их в подфурменной зоне.

На основе полученных экспериментальных данных по динамической вязкости, плотности, температурам плавления и точкам ликвидуса высокомедистых шлаков, а также результатов модельных исследований гидродинамических параметров фурменной и подфурменной зон КПВ разработаны практические рекомендации по организации технологии конвертерного процесса и выделены конструктивные особенности печного агрегата для конкретных условий его применения.

Для конвертерной печи Ванюкова с площадью сечения в плоскости фурм $\sim 7,2 \text{ м}^2$ могут быть рекомендованы следующие технологические параметры:

- состав перерабатываемого штейна – 60-70 % меди;
- состав конвертерного шлака, %: Cu – 25-30, SiO_2 – 12-14, CaO – 10-12, Fe_2O_3 – 36-47;
- температура процесса 1280-1300°C;
- удельная производительность по шихте (штейну) – $80\text{-}90 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$;
- удельная дутьевая нагрузка на ванну $850\text{-}1000 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;
- содержание кислорода в дутье 70-75 %.

При ведении процесса непрерывного конвертирования медных штейнов в указанных пределах технологических параметров допустимое время простоя КПВ «под расплавом» – без загрузки шихты и подачи дутья, составляет не менее 10-11 часов.

При переработке богатого медного штейна выход конвертерного шлака будет минимальным, поэтому целесообразно использовать однокамерный агрегат с совместным движением расплавов в подфурменной зоне, а обеднительную переработку выпускаемого из КПВ высокомедистого шлака проводить в плавильной печи.

Особенностью конструкции конвертерной печи Ванюкова является минимально возможное размещение фурм над подиной печи – не более 400-500 мм. Для формирования донного слоя черновой меди и устройства для непрерывного выпуска металла в торцевой части подины выполняется приямок с образованием смещенного (сдвоенного) сифона для непрерывного выпуска черновой меди и полунепрерывного (периодического) слива конвертерного шлака. Возможно также выполнение приямка и сифона для выпуска черновой меди в противоположенной от шлакового сифона стороне, когда будет обеспечен непрерывный выпуск конвертерного шлака из печи.

Попутным результатом экспериментальных исследований стало подтверждение высокой химической активности высокомедистых шлаков, проявляющейся в высочайшей скорости окисления неблагородных металлов и достаточно быстрой пропитке пористых огнеупорных материалов, благодаря низкой кинематической вязкости и, следовательно, высокой проникающей способности.

По этим причинам рекомендуется исключить применение стальных элементов в конструкции печи, контактирующих с расплавленными высокомедистыми шлаками, включая выпускные шлаковые желоба. Для футеровки горновой части печи необходимо использовать плотные, низкопористые огнеупорные материалы.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Изучены структура и строение шлаковых расплавов с высоким содержанием меди, характерных для процесса непрерывного конвертирования медных штейнов.

2. Разработаны методика высокотемпературного исследования физико-химических свойств высокомедистых шлаковых расплавов, включающих вязкость, плотность, температуру плавления и температуру точек ликвидуса.

3. Экспериментально изучены вязкость и плотность (в твердом и жидком состоянии) расплавов системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ с содержанием меди 10-30 % и CaO 6-12 % в интервале температур 1200-1400 °С, которые могут быть использованы в качестве справочных данных.

4. Экспериментально подтверждены теоретические представления о разжижающем воздействии увеличения содержания меди на вязкость кальций-железо-силикатных шлаковых расплавов. Отмечено значительное снижение вязкости в области составов с высоким (до

27,2 % масс.) содержанием меди. Установлено, что наименее вязкими (0,04-0,3 Па·с) являются медистые шлаки, содержащие от 10 до 12 % СаО. Это позволяет вести конвертерный процесс на пониженных температурах.

5. На основе экспериментальных данных составлены регрессионные уравнения, описывающие функциональную зависимость вязкости и плотности синтетических шлаковых расплавов от содержания в них меди (10-27 %) и температуры (1200-1400 °С), которые позволяют с высокой степенью надежности оценивать динамическую вязкость и плотность шлаков, характерных для процесса непрерывного конвертирования медных штейнов в печи Ванюкова.

6. С использованием экспериментальных данных по вязкости и плотности высокомедистых шлаковых систем определена их кинематическая вязкость, характеризующая эти системы как в высшей степени жидкотекучие, обладающие высокой пропитывающей способностью.

7. Определены коэффициент теплового объемного расширения шлаков и температурный коэффициент плотности.

8. Экспериментально определены температуры плавления и кристаллизации (температуры точек ликвидуса) исследуемых шлаковых расплавов, которые позволили выбрать технологические параметры процесса переработки медных штейнов в конвертерной печи Ванюкова.

9. С использованием экспериментальных данных по вязкости и плотности высокомедистых шлаков усовершенствована гидродинамическая модель конвертерной печи Ванюкова. На полученной модернизированной гидродинамической модели КПВ проведены исследования и выбраны оптимальные технологические параметры осуществления конвертерного процесса.

10. Разработаны практические рекомендации по конструктивному оформлению процесса непрерывного конвертирования медных штейнов по способу Ванюкова. Рекомендовано при переработке богатого медного штейна использовать однокамерный агрегат с подфурменной зоной глубиной не более 400-500 мм. Для футеровки горновой части печи необходимо использовать плотные, низкопористые огнеупорные материалы.

Результаты выполненной работы, несомненно, послужат более быстрому продвижению, освоению и дальнейшему развитию технологии непрерывного конвертирования медных штейнов с применением конвертерного процесса Ванюкова.

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Исследование динамической вязкости высокомедистых шлаковых расплавов / С.Л. Лукавый, А.Н. Федоров, Р.П. Хабиев и др. // Цветные металлы. – 2012. – № 2. – С. 32 – 35
2. Плотность и температура ликвидус высокомедистых шлаковых расплавов / С.Л. Лукавый, А.Н. Федоров, Р.П. Хабиев и др. // Цветные металлы. – 2012. – № 7. – С. 24 – 28
3. Ноу-хау № 8-341-2012 ОИС от 2 апреля 2012 г. С.Л. Лукавый, А.Н. Федоров «Технологические параметры процесса непрерывного конвертирования медных штейнов в печи Ванюкова». Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС».
4. Федоров А.Н., Хабиев М.П., Лукавый С.Л. Методики исследований вязкости и плотности свинцовистых и медистых шлаков // Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы. Материалы конференции в НИТУ «МИСиС». – М., 2009 г. – С. 68-70.
5. Мин М.Г., Федоров А.Н., Лукавый С.Л. Выбор методики изучения физико-химических свойств высокомедистых шлаковых расплавов. // 65-е дни науки студентов МИСиС. Материалы конференции в НИТУ «МИСиС». – М., 2010 г. – С. 37-38.
6. Федоров А.Н., Лукавый С.Л. Исследование физико-химических свойств системы оксид меди-вюстит-кремнезем-оксид кальция. // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании '2011. – Том 7. Материалы конференции в УкрНИИМФ. – Одесса, 2011 г. – С. 19-23.
7. Федоров А.Н., Лукавый С.Л. Исследование физико-химических свойств системы оксид меди-вюстит-кремнезем-оксид кальция (Часть II). // Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2012. – Том 8. Материалы конференции в УкрНИИМФ. – Одесса, 2012 г. – С. 38-42.
8. Лукавый С.Л., Федоров А.Н. Исследование физико-химических свойств высокомедистых шлаков. // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России. Материалы конференции в ВИАМ. – М., 2012 г.