

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСиС»

На правах рукописи

Котыхов Михаил Игоревич

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ  
НИЗКОСОРТНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПРОЦЕССЕ ВАНЮКОВА

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
к.т.н., проф. Фёдоров А.Н.

Москва 2014

# СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Литературный обзор	5
1.1 Рудное сырье	5
1.2 Классические технологии получения свинца из концентратов	6
1.2.1 Шахтная плавка	6
1.2.2 Горновая и реакционная плавки	8
1.3 Перспективы развития технологий получения чернового свинца из сульфидного сырья	9
1.3.1 «Болиден-Кальдо»	13
1.3.2 КИВЦЭТ-ЦС	14
1.3.3 Процесс «Isasmelt/Ausmelt»	15
1.3.4 Процесс «Q-S-L»	17
1.4 Процесс Ванюкова	17
1.5 Анализ диаграммы состояния бинарной системы медь-свинец	25
1.6 Анализ диаграммы состояния системы $\text{PbO-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	27
1.7 Влияние температуры и состава шлака на содержание в нем растворенного свинца	30
1.8 Постановка задачи исследования	33
2 Исследование поведения меди при окислительной плавке свинцовых медистых концентратов	35
2.1 Экспериментальные методы исследований	36
2.2 Синтез высокосвинцовистых шлаков	43
2.3 Методика проведения опытных плавов	45
2.4 Результаты экспериментальных исследований	49
2.5 Математическая обработка экспериментальных данных	54
2.6 Изучение микроструктуры шлаковых расплавов	57
2.7 Обсуждение полученных результатов	64
2.8 Выводы по главе 2	66
3 Исследование поведения меди при восстановительной обработке шлака	67
3.1 Теоретические положения восстановительной плавки	67
3.2 Синтез шлаков	70
3.3 Методика синтеза газовой смеси $\text{CO-CO}_2$	71
3.4 Выбор методики проведения экспериментов	73
3.5 Обработка и обсуждение экспериментальных данных	78

3.6 Выводы по главе 3	82
4 Математическое моделирование процесса переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов в печи Ванюкова	83
4.1 Описание усовершенствованной модели процесса прямого получения чернового свинца в ПВ	86
4.2 Термодинамические данные и уравнения, использованные в модели	88
4.3 Расчет технологических параметров процесса переработки свинцовых медистых концентратов в печи Ванюкова	96
4.4 Особенности конструктивного оформления переработки свинцовых медистых концентратов в процессе Ванюкова	107
4.5 Выводы по главе 4	111
Общие выводы по работе	112
Список использованных источников	114
Приложение А	121

## **ВВЕДЕНИЕ**

Переработка низкосортных свинцовых сульфидных концентратов с повышенным содержанием меди как по классической технологии агломерация – шахтная плавка, так и с применением современных автогенных процессов связана с необходимостью получения полиметаллического штейна, который значительно усложняет технологию выплавки чернового свинца и снижает технико–экономические показатели.

Для переработки низкосортного свинцового сырья наиболее эффективным является процесс Ванюкова, осуществляемый непрерывно в одной двухкамерной печи, либо в двух последовательно установленных однокамерных печах, либо периодический процесс, осуществляемый в однокамерной печи Ванюкова, в которой последовательно проводят окислительную плавку концентрата и восстановительную обработку шлака.

Настоящая работа посвящена изучению поведения меди и её распределения между продуктами плавки в процессе переработки медьсодержащих свинцовых концентратов, применительно к отечественной технологии – процессу Ванюкова. Наибольшее внимание уделено таким важным аспектам процесса, как поведение меди в процессе переработки сырья и влияние различных факторов, таких как температура, состав получаемого шлака, на поведение меди и ее распределение между металлическим сплавом и шлаком.

Полученные результаты использованы при разработке методики расчета оптимальных технологических параметров процесса переработки свинцового сульфидного сырья в печи Ванюкова. Полученные экспериментальные данные могут быть также полезны для других барботажных процессов.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Рудное сырье

Монометаллические руды, содержащие практически один свинец, встречаются в природе крайне редко. Основным природным сырьем для производства свинца являются сульфидные полиметаллические руды. Наибольшее распространение имеют свинцово–цинковые и медно–свинцово–цинковые (полиметаллические) и медно–свинцовые руды [1]. Помимо свинца, такие руды обычно содержат цинк, медь, железо, кадмий, висмут, золото, серебро, олово, мышьяк, сурьму, таллий, селен, теллур, германий, индий и серу [2, 3]. В медно–свинцовых рудах может содержаться значительное количество (до 10 % меди), что значительно усложняет и удорожает процесс переработки подобного сырья по классическим технологическим схемам, так как высокие концентрации меди в сырье вызывают необходимость вести процессы с получением полиметаллического штейна.

Характерной особенностью свинцовых руд является сложность их минералогического состава. Важнейшим промышленным свинцовым минералом является галенит ( $\text{PbS}$ ). В сульфидных рудах не менее 85–90 % свинца находится в виде галенита. В смешанных и окисленных рудах (в настоящее время практически выработанных) встречаются церуссит ( $\text{PbCO}_3$ ) и англезит ( $\text{PbSO}_4$ ). Основными сопутствующими минералами в свинецсодержащих рудах являются сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ), пирротин ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ). Пустая порода представлена кварцем, силикатами, алюмосиликатами и карбонатами различных металлов [2, 4, 5].

Содержание элементов в свинцово-цинковых рудах колеблется, %: Pb 1–10; Zn 1–13; Fe 1–10; Cu 0,5–2;  $\text{SiO}_2$  18–20; S 15–20 [2, 5].

Полиметаллические руды России и стран СНГ характеризуются более высокой концентраций цинка при одновременном присутствии меди, %: Pb 0,3–7,5; Zn 2–18; Cu 0,5–3 [5, 6].

Основные месторождения свинцовых руд в России расположены на Северном Кавказе, в районе Дальнего Востока, Восточной Сибири и Урала [2, 5, 6].

Отечественные сульфидные свинцово-цинковые и полиметаллические руды России и ближнего зарубежья в большинстве своем относительно тонко вкрапленные (с тонким взаимным прорастванием минералов), с пониженным содержанием свинца и цинка и относительно высоким содержанием меди. Применяемые для их обогащения методы селективной (свинцово–цинковые) и коллективно–селективной (полиметаллические) флотации с получением свинцовых, цинковых, медных, пиритных концентратов и

отвальных хвостов не обеспечивают высокой селективности при получении соответствующих концентратов [2, 7]. Так свинцовые концентраты на фоне относительно невысокой концентрации свинца содержат значительные количества не только цинка и других металлов-примесей, но и особенно меди. Доля таких низкосортных медьсодержащих («медистых») свинцовых концентратов год от года неуклонно растет.

В свинцовых сульфидных концентратах содержится, %: Pb 30–80; Zn 2–14; Fe 2–16; Cu до 10; SiO<sub>2</sub> 2–13; S 12–28, а также Ag 300–3500 г/т, Au 2–150 г/т. Концентрация сурьмы, мышьяка, олова и висмута, взятых в отдельности, колеблется от тысячных до десятых долей процента [2, 6, 8].

## **1.2 Классические технологии получения свинца из концентратов**

Промышленное производство свинца из минерального сырья базируется на пирометаллургических способах его получения. Гидрометаллургические способы переработки свинцовых концентратов пока не получили широкого распространения в промышленности ввиду их технологического несовершенства и экономической неконкурентоспособности [2, 3].

Технологические схемы производства свинца из сульфидных концентратов можно укрупненно представить в виде трех групп технологических процессов. Первая группа объединяет технологические переделы выплавки чернового металла. Вторая группа состоит из технологических операций рафинирования чернового свинца. Третья группа охватывает технологические процессы переработки полупродуктов (пылей, возгонов, шлаков, газов, съемов, плавов и др.), образующихся в первых двух группах процессов, с целью дополнительного извлечения свинца и других ценных спутников (цинка, меди, золота, серебра, кадмия, висмута, сурьмы, мышьяка, теллура и др.) [9, 10, 11].

В настоящем обзоре представлены данные по технологиям получения чернового свинца из сульфидных концентратов.

### **1.2.1 Шахтная плавка**

Классическая или традиционная схема выплавки чернового свинца включает в себя агломерирующий обжиг свинцовых сульфидных концентратов и последующую восстановительную шахтную плавку агломерата [5].

Агломерирующий обжиг проводят с целью наиболее полного удаления серы с переводом соединений свинца в легковосстановимую оксидную форму и окускования исходного материала для дальнейшей переработки в шахтной печи. Обжиг свинцовых

концентратов осуществляют на ленточных машинах [5, 8, 12] с просасыванием воздуха через слой шихты или с дутьем снизу. В существующей практике процесса агломерации преобладает тенденция повышения степени утилизации  $\text{SO}_2$  отходящих газов обжига применением различных приемов: рециркуляции технологических газов, адсорбции их с последующим получением товарных солей или разложением сульфатных соединений и получением богатых по  $\text{SO}_2$  газов, пригодных для производства серной кислоты. В основном этот показатель находится на уровне 40 % [9].

Основная цель шахтной плавки заключается в максимальном получении металлического свинца, в котором концентрируются золото, серебро, медь и ряд других ценных элементов, и отделении компонентов пустой породы агломерата и основного спутника - цинка, с отвальным по содержанию свинца шлаком.

Основным материалом загрузки является офлюсованный самоплавкий агломерат. Кроме агломерата, плавке подвергают различные оборотные материалы и полупродукты свинцового производства (печные выломки, оборотные шлаки, медные шликеры рафинирования и др.). Одновременно топливом и восстановителем служит подаваемый в печь кокс. Через фурмы в шахтную печь подают воздушное дутье, необходимое для горения кокса. На большинстве заводов используют дутье, обогащенное кислородом до 24–30 %. Основным продуктом плавки является черновой свинец, направляемый на рафинирование. На некоторых заводах при повышенном содержании меди в шихте (до 2 %) совместно со свинцом получают полиметаллический штейн. Нежелательным продуктом, который иногда получают при плавке, является шпейза (сложный по составу раствор мышьяка, сурьмы, железа, свинца, меди с некоторым количеством благородных металлов). Оксидные соединения компонентов пустой породы и цинка концентрируются в шлаке, который направляется на дальнейшую переработку для извлечения цинка. Запыленные печные газы проходят систему пылеулавливания и затем выбрасываются в атмосферу. Грубую пыль возвращают в шихту агломерации, а тонкую (возгоны) в кадмиевое или редкометалльное производство [2].

Черновой свинец восстановительной шахтной плавки содержит 93-98 % Pb, 1-5 % Cu, 0,2-2 % As, 0,5-2 % Sb и прочие. В шлаки переходит до 90 % Zn, 20 % Cu, 3% Pb. Шлаки направляют на вельцевание, фьюмингование или электротермию[5].

При малом содержании серы в агломерате восстановленная медь растворяется в свинце. В горне печи при понижении температуры из богатых медью свинцовых сплавов выкристаллизовываются сплавы на основе меди, что приводит к уменьшению рабочего объема горна и замораживанию сифона для выпуска свинца. [3]

Существует разновидность шахтной плавки – процесс «Империл Сметтинг», впервые промышленно примененный в Англии в 1950 году. Отличительной особенностью процесса «Империл Сметтинг» от классической шахтной плавки является совместная переработка селективных цинкового и свинцового концентратов или коллективного свинцово-цинкового концентрата (с отношением Zn:Pb как (2-3):1) в виде агломерата с восстановлением, переводом цинка в парогазовую фазу и последующей конденсацией в металлическом состоянии [2, 3, 5].

Несмотря на универсальность традиционной технологической схемы: агломерация–шахтная плавка, она не обладает возможностями переработки свинцового сырья с повышенным содержанием меди (более 2-3 %) с получением шлака и чернового металла, обогащенного медью, без образования медно-свинцового штейна;

Основной причиной принципиальной невозможности осуществления бесштейновой переработки медьсодержащих концентратов по традиционной технологии является низкая температура чернового металла, накапливающегося в горне шахтной печи (около 900 °C). Столь низкая температура не позволяет выводить совместно с черновым свинцом медь, присутствующую в исходном сырье, так как при данной температуре растворимость меди в металлическом свинце весьма ограничена.

В связи с этим в последние 20–25 лет в развитии отечественной и зарубежной металлургии первичного свинца особое внимание уделяется автогенным методам прямой выплавки свинца из сульфидных концентратов, обладающих неоспоримыми преимуществами перед традиционной схемой.

К способам прямого получения свинца из сульфидных концентратов, нашедшим промышленное применение, можно отнести реакционные плавки в горнах и короткобарабанных печах, процесс «Болиден-Кальдо», КИВЦЭТ-ЦС, процессы «Isasmelt/Ausmelt», «Q-S-L», процесс Ванюкова.

### **1.2.2 Горновая и реакционная плавки**

Горновая и реакционная плавки в настоящее время не утратили промышленного значения, хотя их применение весьма ограничено.

Горновая плавка – старинный способ получения свинца из богатых (не менее 65-70 % Pb) малокремнистых руд и концентратов. Не более 3 % от всего мирового объема производства свинца из природного сырья приходится на данный способ. При плавке смесь богатого свинцового сульфидного материала с твердым топливом обрабатывают в горне струей сжатого воздуха. Топливом служит древесный уголь, антрацит или кокс.



Обжиг и реакционная плавка протекают одновременно и, кроме того, часть образующегося оксида свинца восстанавливается углеродом топлива. Процесс ведут при температуре 800-850 °С, по существу вытапливая металлический свинец, чтобы шихта не расплавлялась и сохраняла тестообразное состояние. Продуктами плавки являются черновой свинец, пыль, серые шлаки и отходящие газы, содержащие 4-5 % SO<sub>2</sub>. В России горновая плавка до недавнего времени осуществлялась в малом масштабе на свинцовом заводе ОАО «ГМК «Дальполиметалл» [5].

Реакционная плавка в короткобарабанной печи является периодическим процессом с длительностью цикла 3-4 часа. В разогретую печь загружают агломерат одностадийного обжига свинцовых концентратов и 3-4 % кокса. Печь приводят во вращательное движение (0,5-1 об/мин), что обеспечивает хороший контакт исходных материалов с формирующимися продуктами плавки. Продолжительность плавки 1,5-2 часа. После завершения основных реакций плавки вращение печи прекращают, и в течение 0,5–1 часа дают отстояться жидким продуктам плавки. Черновой свинец и шлак выпускают из печи раздельно [4, 5].

Горновая и реакционная плавки также как и процесс шахтной плавки абсолютно не отвечает современным требованиям металлургической отрасли и принципиально не подходит для переработки свинцовых сульфидных концентратов с повышенным содержанием меди, в виду низкой температуры процесса. Комплексного извлечения ценных компонентов из шихты данный способы также не обеспечивают, так как рассчитан на примитивное «вытапливание» свинца из шихты.

### **1.3 Перспективы развития технологий получения чернового свинца из сульфидного сырья**

Основным направлением совершенствования технологий получения чернового свинца из сульфидных концентратов является широкое внедрение в производственную практику автогенных процессов, ориентированных преимущественно на использование дутья, обогащенного кислородом. Применение автогенных плавов в металлургии свинца, начавшееся на рубеже 70-80-х годов, явилось, по существу, использованием известных и успешно промышленно применяемых автогенных технологических процессов в металлургии сульфидного медного и никелевого сырья с учетом специфики переработки свинцовых концентратов. Стимулирующими факторами этого направления развития свинцового производства послужили постоянно ужесточающиеся требования экологии и органические недостатки доминирующей в получении чернового свинца классической технологической схемы (включая технологию «Империл Сметлинг»), о которых

упоминалось выше. Очевидность применения автогенных процессов прямого получения чернового свинца из сульфидного сырья подтверждается ликвидацией передела агломерации, значительным сокращением или полным устранением потребности в коксе, общим снижением энергозатрат, расширением возможности в выборе вида топлива, получением технологических газов с более высоким содержанием сернистого ангидрида, пригодных для производства серной кислоты [2, 9, 14].

Любая автогенная технология прямого получения свинца из сульфидного сырья должна решать две основные задачи: удаление серы с получением кондиционного чернового свинца и отвальных по содержанию ценных элементов шлаков. Подход к решению этих задач может быть различным. Авторами [31, 32] показано, что в зависимости от состава исходного сырья и условий проведения процесса на практике могут быть реализованы три пути переработки. Первый заключается в получении бедных по содержанию свинцовых шлаков, чернового свинца и полиметаллического штейна. Такие режимы сопровождаются получением большого количества свинцовых возгонов. Второй путь основан на получении относительно бедных по свинцу шлаков, чернового свинца с высоким содержанием серы и тоже большого количества возгонов. Третий – ведет к получению богатых по свинцу шлаков, малосернистого свинца и небольшого количества возгонов. Реализация на практике первого режима связана с необходимостью переработки сложного полиметаллического штейна. Проведение плавки по второму способу требует операции десульфурации свинца. Оба режима характеризуются значительными циркуляционными нагрузками по возгонам. Кроме того, получающиеся шлаки все равно не являются отвальными и требуют дополнительного обеднения. Исходя из этих соображений, реализация на практике третьего пути кажется более предпочтительной. В пользу этого варианта говорят следующие соображения: получаемый свинец не требует десульфурации, отсутствие штейна позволяет исключить передел конвертирования, малое количество возгонов облегчает эксплуатацию пылеулавливающего и газоходного хозяйств. Термодинамические оценки и опыт полупромышленных испытаний показывают, что организация эффективного восстановления свинца из шлаков не составляет трудностей.

Важной задачей, возникающей при проведении процесса, является управление распределением примесей. Однако часто решение этой задачи отступает на второй план из-за необходимости в первую очередь создавать условия, обеспечивающие наиболее полное извлечение в товарную продукцию основных металлов. Выбор третьего из описанных путей переработки свинцового сырья позволяет рационально решить проблему распределения примесей. Поскольку первая (окислительная) стадия процесса в этом

случае характеризуется повышенными значениями  $P_{O_2}$ , примеси будут коллектироваться в шлаке окислительной зоны. Получаемый на первой стадии черновой металл будет свободен от примесных элементов, которые находятся в шлаке в оксидной форме, т.е. мышьяка и сурьмы. Эти элементы будут сконцентрированы в черновом металле, получаемом на стадии восстановления шлака. Таким образом, организация технологии с получением богатых по свинцу шлаков на первой стадии процесса позволяет осуществлять раздельное рафинирование свинца окислительной и восстановительной стадий: для первого операция удаления мышьяка и сурьмы необязательна.

Различны могут быть и технологические схемы переработки сырья. После обязательной во всех вариантах окислительной стадии может быть применено одно- или двухстадийное обеднение шлака. Вторая стадия обеднения необходима для отгонки цинка в том случае, когда его содержание в шлаке высоко. Первая стадия обеднения шлака (восстановление  $PbO$ ) и вторая (восстановление  $ZnO$ ) могут быть объединены в одну, но получаемые при этом цинковые возгоны будут загрязнены свинцом.

Автогенные процессы переработки медного и медно-никелевого сырья с окислением сульфидов во взвешенном состоянии или в факеле имеют ряд недостатков по сравнению с процессами, в которых плавка осуществляется в расплаве [33]. Эти недостатки в целом сохраняются для случая получения свинца автогенным способом. Основные из этих недостатков:

- плавление сульфидных материалов во взвешенном состоянии требует сложной и энергоемкой предварительной шихтоподготовки, которая включает в себя операции тонкого измельчения флюсов, сушки материалов до низкого остаточного содержания влаги;
- возможно сильное локальное переокисление шихтовых материалов в факеле и, как следствие, локальный перегрев. Это особенно нежелательное явление при переработке свинцового сырья, так как сам свинец и его соединения ( $PbS$ ,  $PbO$ ) имеют высокую упругость паров. Следовательно, локальные перегревы ведут к нежелательному увеличению выхода возгонов;
- высокий выход возгонов сочетается с большим механическим пылевыносом.

Процессы, в которых окисление происходит в расплаве, лишены вышеперечисленных недостатков.

Внедрение в свинцовое производство автогенных процессов прямого получения свинца из сульфидных концентратов осуществляется, тем не менее, по двум основным принципам: плавкой во взвешенном состоянии и плавкой в расплаве.

К ведущим технологиям, в которых окисление сульфидов осуществляется во взвешенном состоянии, относятся процессы КИВЦЭТ-ЦС (КФ), «Болиден-Кальдо», «Оутокумпу». Окислительную плавку компонентов свинцовой шихты в перемешиваемом кислородсодержащем дутьем расплаве проводят в процессах «Isasmelt/Ausmelt», «Q-S-L» и процессе Ванюкова (ПВ).

Все промышленно применяемые и разрабатываемые новые автогенные способы выплавки свинца из концентратов включают две стадии: окисления и восстановления. Первую стадию окисления осуществляют автогенной плавкой с получением чернового свинца с низким содержанием серы и богатого по содержанию свинца шлака при низком прямом извлечении свинца в черновой металл, в ряде случаев не превышающим 50 %. Вторую стадию восстановления богатого свинцовистого шлака проводят с целью доизвлечения металлического свинца и получения отвального по содержанию свинца шлака.

Первым свинцовым автогенным процессом, освоенным в промышленном масштабе, стал процесс КИВЦЭТ-КФ, усовершенствованный в настоящее время за счет применения коксового фильтра [15]. Основным достоинством процесса является возможность переработки комплексного (свинцово-цинкового и полиметаллического) сырья различного состава в непрерывном режиме в одном агрегате. К числу недостатков следует отнести необходимость специальной подготовки шихты (глубокой сушки), необходимость переработки значительных количеств оборотной пыли и невысокую удельную производительность процесса.

Процесс «Болиден-Кальдо» может применяться для переработки свинцовых сульфидных концентратов с широким колебанием содержания свинца, а также для совместной плавки с оборотными пылями [16]. Наиболее важным преимуществом этого способа является высокая скорость восстановительной стадии процесса. Вместе с тем, ввиду периодичности процесса имеются значительные колебания в содержании сернистого ангидрида в отходящих газах во времени, что затрудняет их переработку на серную кислоту и осложняет работу котлов-утилизаторов. Данный способ, по-видимому, наиболее эффективен для предприятий небольшой мощности или при отсутствии необходимости в организации непрерывного цикла производства.

Непрерывный процесс взвешенной плавки по способу «Оутокумпу» получил всемирное признание в результате успешного использования в металлургии меди и никеля. Применение этого способа для переработки свинцовых сульфидных концентратов в полупромышленном масштабе на опытном заводе фирмы «Оутокумпу» в г. Пори (Финляндия) показало его перспективность для переработки концентратов различного

состава в крупномасштабном производстве. Несмотря на весьма положительные результаты опытно-промышленных испытаний, процесс «Оутокумпу» до настоящего времени не нашел промышленного применения в металлургии свинца при переработке рядовых и низкокачественных концентратов [14].

Процесс «Isasmelt», разработанный в Австралии, хорошо известен благодаря применению его для переработки медных и оловянных концентратов. За счет внедрения этой технологии для переработки свинцового сульфидного сырья на заводе «Маунт-Айза» (Австралия) производство свинца удалось расширить на 60 тыс. тонн в год. Способ предусматривает плавку свинцовых сульфидных концентратов влажностью 10-12 % вместе с флюсами и оборотными пылями в стационарном вертикальном агрегате с верхним погруженным в расплав дутьем. Восстановление шлакового расплава может проводиться в этом же агрегате (в периодическом режиме) или в аналогичном отдельном агрегате - непрерывно. В настоящее время технология активно распространяется также под торговой маркой «Ausmelt».

Процесс «Q-S-L» предусматривает прямую плавку свинцовых сульфидных концентратов с получением чернового свинца в одном аппарате. По свидетельству разработчиков, способ применим для переработки концентратов, содержащих 45-74 % свинца влажностью до 10-12 %. При этом технологический процесс плавки протекает автогенно, без затрат углеродистого топлива. По оценке создателей, способ наиболее эффективен для предприятий мощностью 100-150 тыс. тонн свинца в год. Основным недостатком процесса является повышенное содержание свинца в шлаках (до 5 %), что требует их специальной переработки.

### **1.3.1 «Болиден-Кальдо»**

Процесс «Кальдо» для переработки свинцовых концентратов включает две стадии: кислородно-факельную плавку и восстановление, и осуществляется в периодическом режиме [1]. В первый окислительный период наплавляют ванну за счет подачи в печь высушенного до содержания влаги не менее 0,5 % свинцового концентрата вместе с кислородно-воздушным дутьем через фурму специальной конструкции. Газы окислительного периода направляют на производство серной кислоты. Продувку расплава ведут до содержания серы в первичном свинце 0,5 %. На этой стадии получают шлаки с содержанием оксида свинца около 30 %. После наплавления ванны свинцово-силикатного шлака загружают кальциевистый и железосодержащий флюсы с таким расчетом, чтобы конечный шлак содержал примерно 20 % CaO, 25 % SiO<sub>2</sub> и 35 % Zn и Fe. В начальный

период стадии восстановления в ванну подают свинцовый концентрат со скоростью 300 кг/мин, инжeksiруя его вместе с воздушным дутьем, и проводят реакционную плавку. Частота вращения конвертера – 5 об/мин. Затем начинают восстановление коксиком, который загружают в ванну со скоростью 20-25 кг/мин, при повышенной скорости вращения конвертера (10 об/мин). Восстановление заканчивают при содержании свинца в шлаке 3 %. Основные производственные показатели: емкость конвертера 11 м<sup>3</sup>, производительность по концентрату (75 % Pb) 100 тыс. тонн в год, длительность одного цикла 7 часов, число циклов – 3,5 в сутки, годовой фонд рабочего времени конвертера – 330 суток, расходы: мазута – 2500 м<sup>3</sup>/год, кислорода – 15 млн. м<sup>3</sup>/год, коксика – 3500 т/год.

По технологии «Кальдо» в 1992 г. был введен в эксплуатацию завод Национальной Иранской свинцово-цинковой компании в г. Занджане (Иран) производительностью 41000 тонн свинца в год, получаемого из свинцовых оксидных концентратов.

К недостаткам данной технологии можно отнести: высокий расход электроэнергии, низкую удельную производительность, невозможность осуществления процесса в непрерывном режиме, получение некондиционных продуктов плавки, нуждающихся в дальнейшей доработке и переработке.

### **1.3.2 КИВЦЭТ-ЦС**

Процесс КИВЦЭТ-ЦС освоен в промышленном масштабе на свинцовом заводе УК СЦК в 1986 г. по технологии института ВНИИцветмет [14]. За 20 лет эксплуатации значительно усовершенствована технология и конструкция агрегата, что придало процессу еще большую универсальность в отношении перерабатываемого сырья. Плавильный комплекс состоит из: плавильной шахты, реактора для восстановления PbO (коксового фильтра), электроотстойника, котла-утилизатора и электрофильтра для охлаждения и очистки газов от пыли и возгонов. В конструкцию агрегата внесены важные изменения: сокращена с 65 до 34 м<sup>2</sup> площадь электроотстойника; в своде плавильной шахты установлены 2 одинаковые горелки с ресурсом работы без ремонта 3400 часов при времени замены 15-20 мин; в реакторе (в области размещения коксового фильтра) установлены фурмы для подачи дутья (кислород, его смесь с природным газом) для генерации дополнительного тепла независимо от состояния шихтово-кислородного факела, как при случайных нарушениях технологии, так и при повышенном потреблении тепла на восстановление в коксовом фильтре. Особенностью кивцэтной технологии УК

СЦК является использование в качестве коксового фильтра клинкера от вельцевания цинковых кеков (25-32 % С).

С применением технологии КИВЦЭТ-ЦС перерабатывают свинцовые сульфидные концентраты на заводах в г. Потоси (Боливия, с 1979 г., производительность по черновому свинцу 28,5 тыс. тонн в год) [17], в г. Порто Везмо (Италия, Сардиния, с 1987 г., проектная производительность по черновому свинцу 80 тыс. тонн в год) [18, 19] и в Канаде на свинцовом заводе «Трейл» после реконструкции с 1997 года производительностью по шихте 450-500 тыс. тонн в год [20].

Высокие скорости плавления шихты в кивцэтом агрегате сводятся практически на нет медленным процессом восстановлением шлака и еще более медленным отстаиванием шлака и расслаиванием большого количества сульфидной трудноразделимой (из-за небольшой разницы плотностей) мелкодисперсной взвеси шлака и штейна, поступающей в отстойник из окислительной зоны печи, от шлака. Для получения бедных по меди отвалных шлаков необходимы длительные выдержки, достигающие 12 часов. [1]

### **1.3.3 Процесс «Isasmelt/Ausmelt»**

Процесс «Isasmelt/Ausmelt» - двухстадийный способ получения свинца из сульфидных концентратов разработан фирмами Mount Isa Mines, Ltd. и CSIRO (Австралия). На первой стадии осуществляется окислительная плавка концентратов в стационарной цилиндрической печи на богатый шлак. Вторая стадия - восстановительная плавка передельного шлака с получением чернового свинца и отвалного шлака [21] В феврале 1991 г. введен в строй свинцовый завод в г. Маунт Айза (северо-запад Квинсленда, Австралия) с применением этой технологии производительностью 60 тыс. тонн свинца в год [22]. В настоящее время работают заводы по переработке свинцового сырья Nordenham (Германия), Onsan (Южная Корея) 100000 т/год свинца, 80000 т/год свинцово-цинковых возгонов, Chandariya (Индия) – 85000 т/год чернового свинца, провинции Ginsu (КНР) пущен в 2007 г.

Переработка свинецсодержащего сырья по данной технологии - это двухстадийный процесс, состоящий из плавки сырья и последующего восстановления шлака. Каждая стадия – это серия окислительно-восстановительных реакций, в которых сульфид, сульфат свинца и его оксид реагируют до образования металлического свинца.

Основные реакционные процессы происходят на конце фурмы и на поверхности шлака. Условия в этих местах могут быть окислительными, нейтральными или

восстановительными и возможность контроля кислородного потенциала обеспечивает гибкость процесса и требуемую степень извлечения металла.

Во время плавления свинцовое сырье, флюсы и уголь-восстановитель грузят в печь при температуре от 1000 до 1100 °С. В зависимости от того, сульфидный или сульфатный свинец в загрузке, а так же от количества свинца в ней, процесс ведется в окислительной, нейтральной или восстановительной атмосфере, что достигается различным количеством загружаемого восстановителя и/или соотношением кислород/топливо. Получается черновой свинец, богатый свинцовый шлак и возгоны.

К преимуществам процесса Isasmelt/Ausmelt можно отнести быстрый пуск и остановку плавки, отсутствие выбросов отходящих газов в атмосферу цеха, высокую производительность. [23, 24, 25].

В отвальных шлаках, получаемых после восстановительной обработки шлаков окислительной стадии плавки, содержание свинца колеблется от 2 до 5% при переработке поступающего шлака с 50 % содержанием оксида свинца, что говорит о неполном извлечении ценных компонентов и вынужденных потерях, приводящих к снижению рентабельности производства [26].

Исходное сырье, перерабатываемое данным способом практически не содержит меди (около 0,01 – 0,03 %). Поэтому коэффициент распределения меди при переработке сырья данным способом не совсем корректно описывает реальные закономерности распределения меди. Медь почти полностью, как и предполагалось, переходит в черновой металл на окислительной стадии плавки. Однако, столь низкое содержание меди в исходном сырье не способно приводить к образованию штейновой фазы и потому проблемы, связанные со свинцовыми медистыми концентратами в данном процессе не изучены. В ходе обеднительной восстановительной обработки в рудно-термической печи коэффициент распределения меди находится в пределах от 4 до 8, что говорит о том, что большая часть меди переходит в черновой металл. [27].

К основным недостаткам данной технологии можно отнести следующие.

Процесс нельзя считать полностью непрерывным, так как необходимы технологические простои, связанные с выпуском продуктов плавки через лётки.

Недостаточная обработка шлака на восстановительной стадии процесса, в связи с чем для достижения лучших показателей требуется установка дополнительного металлургического агрегата для обеднения, обычно это электропечь.

Невозможность оперативного контроля образования настывов и непроплавленных участков шихты на подине и стенках печи.



При переработке низкосортных свинцовых медистых концентратов возникает необходимость использования большой электротермической печи для восстановления оксидов и отстаивания продуктов плавки.

### **1.3.4 Процесс «Q-S-L»**

Процесс «Q-S-L» является технологией для непрерывной плавки свинцовых сульфидных концентратов в горизонтальном конвертере на кислородном дутье. С 1981 г. установка эксплуатируется в г. Дуйсбурге (Германия). Реактор разделен на две зоны: в окислительной проводят автогенную плавку концентратов, в восстановительной - карботермическое восстановление свинца из фаялитового шлака. Фурма для подачи кислорода погружена в шлаковый расплав с температурой около 1100 °С, на поверхность которого загружают шихту. Шлак перетекает в зону восстановления, куда совместно с воздухом вдувают уголь или коксик. Восстановление и разделение свинца и шлака проводят при температуре 1200-1250 °С. Свинец перетекает обратно в окислительную зону и непрерывно выпускается через сифон. Отвальный шлак выпускают через летку восстановительной зоны. Богатые по SO<sub>2</sub> газы поступают в сернокислотный цех. На заводе фирмы «Берцелиус» с конца 1990 г. производится около 75 тыс. тонн свинца в год. С 1992 г. процесс «Q-S-L» производительностью 60 тыс. тонн свинца в год применяется на заводе в г. Онсан (Республика Корея) [28, 29]. В начале 90-х годов процесс был внедрен на свинцовом заводе «Трейл» компании «Коминко» (Канада), но после довольно длительного времени эксплуатации установка была остановлена. Взамен была построена крупная установка по технологии «КИВЦЭТ-КФ». Информации о причине замены процесса «Q-S-L» на «КИВЦЭТ» нет. Вероятно, это связано со сложным составом шихты, перерабатываемой на заводе «Трейл» [30].

### **1.4 Процесс Ванюкова**

Перспективным выглядит применение для прямого получения свинца процесса Ванюкова (ПВ), предложенного Московским институтом стали и сплавов (кафедра металлургии тяжелых цветных металлов) [35, 36]. Процесс Ванюкова хорошо освоен на территории России и стран СНГ в промышленном масштабе на предприятиях медной подотрасли (ОАО «ГМК «Норильский никель», ПО «Балшахцветмет», ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод»), что позволило выявить его преимущества перед другими автогенными процессами.

Окисление сульфидов позволяет рационально использовать выделяющееся тепло там, где оно требуется. Интенсивное перемешивание расплава создает благоприятные условия для укрупнения и осаждения мелкой сульфидной взвеси, что позволяет снизить механические потери металлов. Печь Ванюкова отличают удачные конструктивные решения, определяющие надежность процесса, простоту в обслуживании и длительность непрерывной эксплуатации. Разработчиками процесса предложен простой и надежный способ защиты фурм от заливания расплавом при прекращении подачи дутья. ПВ и по сей день остается единственным освоенным автогенным процессом, в котором фурмы не выводятся из-под расплава. Отсюда – значительное упрощение конструкции по сравнению с печами, в которых фурмы поднимают из расплава вверх (Mitsubishi, TBRC, TSL), или в которых фурму выводят из-под расплава поворотом всего реактора (Noranda, QSL).

Преимуществом ПВ является также отсутствие огнеупорной футеровки в зоне перемешиваемого расплава – реакционной фурменной зоне. Шахта печи выполнена из медных водоохлаждаемых элементов - кессонов, на которых в процессе эксплуатации образуется защитный слой шлакового гарнисажа. Из огнеупоров выполнена лишь нижняя часть печи, не контактирующая с шлаковым расплавом.

Несомненным достоинством ПВ является возможность эксплуатации одноступенчатых аппаратов в различных режимах: в режиме окислительной плавки шихты, в режиме обеднения шлаков, во фьюминговом режиме [37].

Перечисленные преимущества применения ПВ для переработки медного сырья актуальны и для получения свинца. В этом случае особое значение приобретает факт отсутствия коррозии футеровки при контакте со шлаком. Агрессивность шлаков, содержащих повышенное количество  $PbO$ , что характерно для процессов прямой выплавки свинца, отмечена в работе [38]. Коррозия огнеупоров отмечена исследователями процесса «Outocumpru» [17], в процессе TBRC скорость растворения футеровки составляет 30 мм в неделю [28], испытания способа фирмы "Saint Joseph Lead" вообще были прекращены из-за быстрого выхода из строя футеровки фурменного пояса. Применение кессонов в конструкции ПВ позволяет полностью снять этот вопрос. При применяемом в процессе Ванюкова способе окисления сульфидов образуются благоприятные условия для снижения выхода возгонов, что особенно важно при получении свинца [39, 40].

Содержание свинца в шлаке окислительной стадии варьируется в пределах от 5 до 50%. Образующийся металлический свинец накапливается в горне и непрерывно выпускается через сифон. В восстановительной зоне слой шлака продувается смесью природного газа, пылеугля или мазута с воздухом обогащенным кислородом, и на

поверхность барботируемого расплава загружается твердый восстановитель (уголь, коксик). Оксид свинца при этом восстанавливается до металлического свинца и осаждается на по подину печи, а оксид цинка восстанавливается до  $Zn^0$  и возгоняется, возможно также селективное восстановление свинца и цинка из шлака в две стадии.

Процесс Ванюкова уже почти 30 лет в промышленном масштабе используется для переработки медного и медного никельсодержащего сульфидного сырья. Опыт эксплуатации ПВ показал его высокую эффективность и универсальность. На базе ПВ разработаны технологии переработки золото-сурьмяных сульфидных концентратов, железорудного сырья на чугуны, окисленных никелевых руд.

Процесс Ванюкова может быть использован для переработки как селективных свинцовых, так и коллективных свинцово-цинковых сульфидных концентратов [37]. Принципиальная технологическая схема переработки свинцового сульфидного концентрата с применением процесса Ванюкова представлена на рисунке 1.

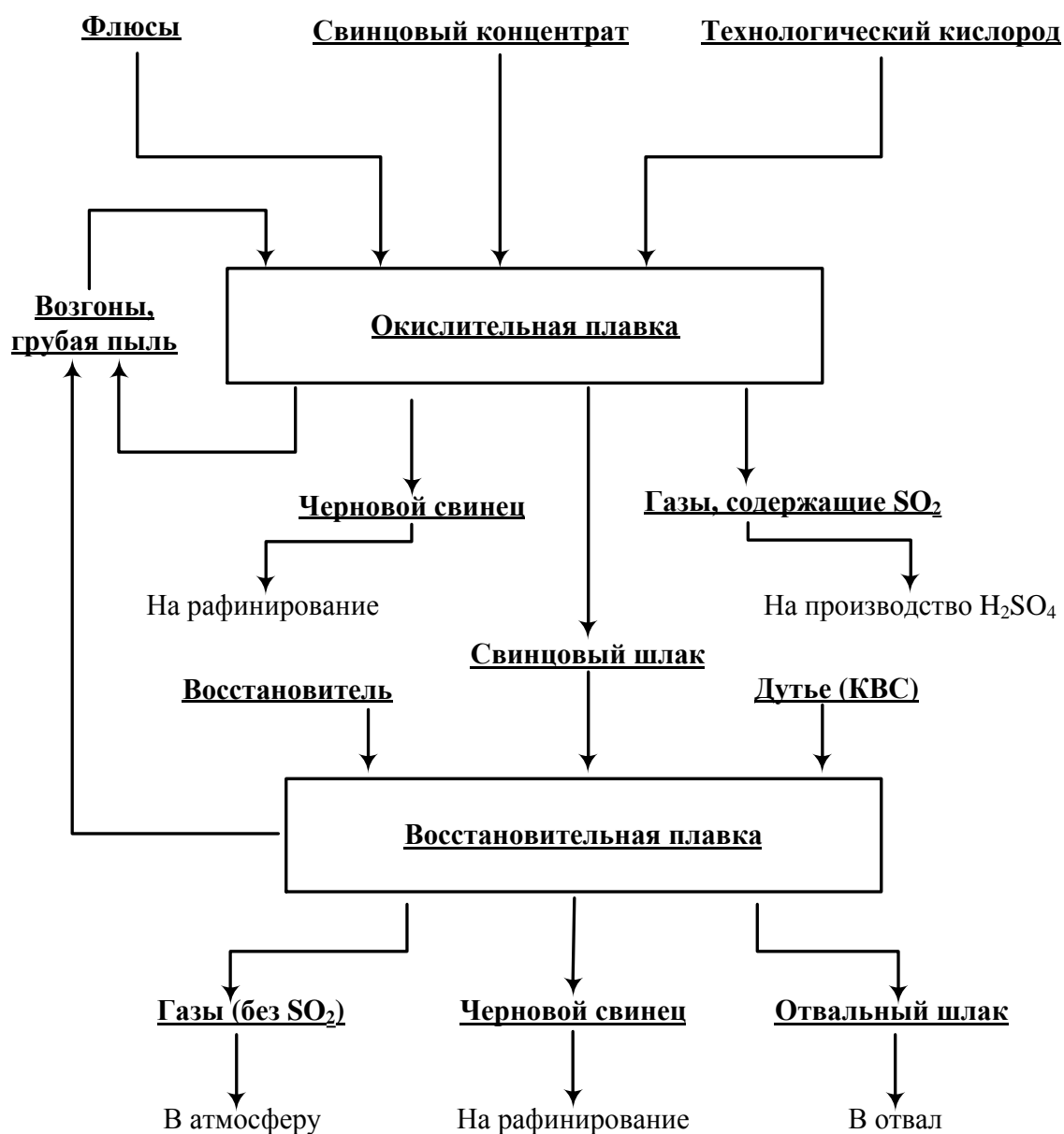


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки свинцового сульфидного концентрата способом Ванюкова

Переработка селективных свинцовых сульфидных концентратов в ПВ ведется непрерывно в две стадии. На первой стадии осуществлением реакционного процесса получают черновой свинец и шлак, содержащий до 50 % оксида свинца, а во второй – восстановительной обработкой шлака выделяют металлический свинец с получением отвального шлака.

При переработке коллективных свинцово-цинковых концентратов ПВ дополняется третьей стадией более глубокого восстановления шлака с целью отгонки цинка в режиме непрерывного фьюмингования в печи Ванюкова.

Аппаратурное оформление процесса Ванюкова для переработки свинцовых сульфидных концентратов может быть различным. Возможно применение многокамерного агрегата, в котором совмещались бы плавление и окисление шихты с восстановительной обработкой шлака или применение нескольких однокамерных агрегатов, расположенных каскадом и работающих в разных режимах. В случае технологической необходимости возможно использование однокамерного агрегата при последовательном проведении в нем окислительной и восстановительной плавки. Схема двухкамерной печи Ванюкова для получения свинца представлена на рисунке 2.

Выбор технологической схемы, режимов переработки сырья и аппаратурного оформления должен осуществляться исходя из конкретных задач и условий.

В реакционной фурменной зоне ПВ при интенсивном барботаже расплавов кислородсодержащим дутьем создаются условия, близкие к идеальному перемешиванию, при которых обеспечивается однородность строения, теплового состояния и химических составов металлической и шлаковой фаз, образующих металло-шлаковую эмульсию. При этом создаются необходимые температурные условия, и достигается высокая растворимость меди в образующихся каплях свинца, что реально позволяет вести процесс переработки медистых свинцовых концентратов без образования штейна, переводя, в случае необходимости, практически всю медь в черновой свинец.

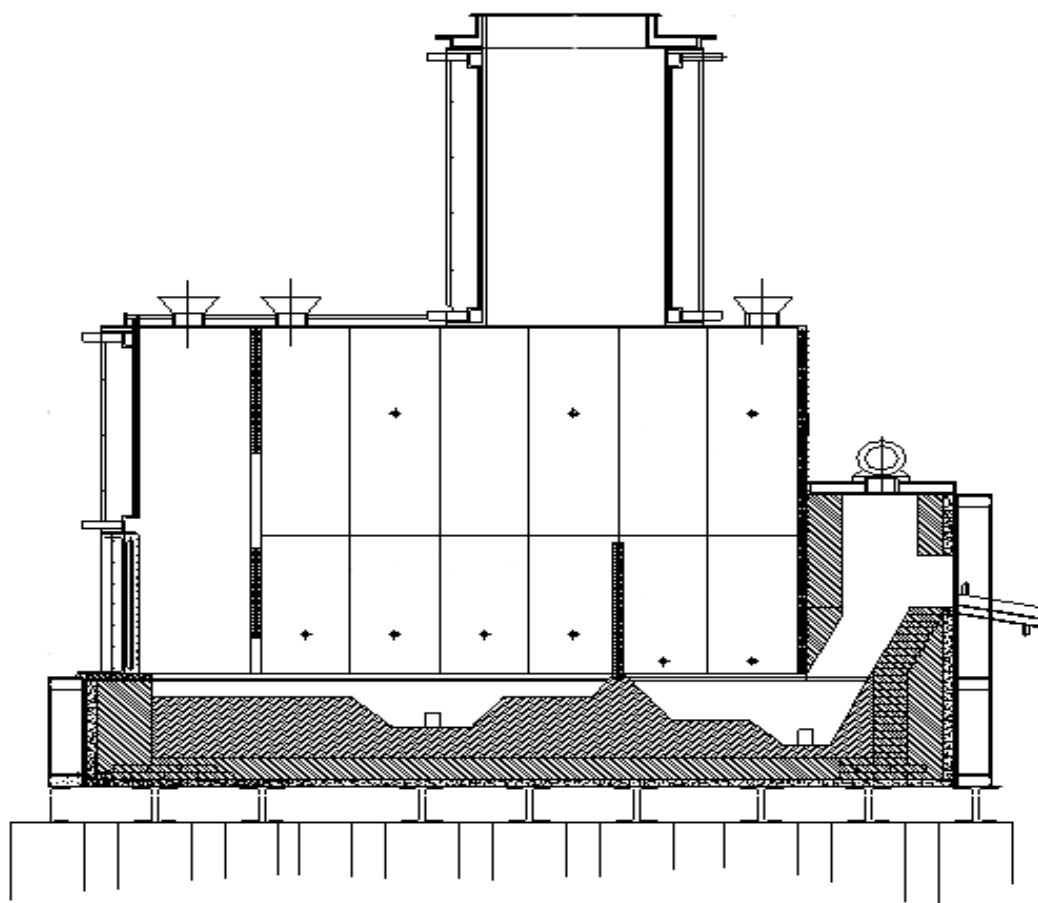


Рисунок 2 – Схема двухкамерной печи Ванюкова

Интенсивный барботаж шлаковой ванны способствует слиянию образовавшихся мелких капель свинца в более крупные, которые быстро оседают из перемешиваемого объема шлакового расплава. Высокая разность плотностей металлического свинца и шлака обеспечивает при этом практически полное разделение металло-шлаковой эмульсии, сводя до минимума механические потери свинца с отвальным по содержанию свинца шлаком. Содержание свинца в отвальном шлаке на уровне  $\sim 1-3\%$  характеризуется в основном растворенными потерями.

При низком содержании цинка шлак второй стадии является отвальным по свинцу и может быть направлен в отвал (на временное складирование), так как не представляет экологической опасности ввиду "прочной упаковки" оксида свинца в структуре силикатного шлака, или может быть использован на другие нужды, например, в строительстве, в качестве наполнителя бетонных смесей.

При содержании цинка в шлаке второй стадии, позволяющем экономически выгодно извлекать его в товарный полупродукт (цинковые возгоны), технологически

возможно и технически целесообразно направлять его на извлечение цинка возгонкой в непрерывном режиме в печи Ванюкова.

Выделяемый во второй стадии металлический свинец практически не содержит благородных металлов, которые с большой полнотой концентрируются в первичном черновом свинце вследствие высокой степени завершенности химических взаимодействий и физических процессов первой стадии. Это обстоятельство целесообразно учитывать при организации технологии его последующего рафинирования.

Уникальные особенности процесса Ванюкова позволяют регулировать распределение компонентов по конечным продуктам и полностью контролировать ведение процесса и распределение ценных элементов по продуктам плавки в зависимости от создаваемых условий.

Процесс Ванюкова для переработки сульфидного свинцового сырья успешно прошел этапы полупромышленных [42], опытно-промышленных и промышленных испытаний на опытном свинцовом заводе компании «Zhonglian» (провинция Хенань, КНР). Результаты промышленных испытаний по переработке свинцового сульфидного концентрата, содержащего 50 % Pb, в печи Ванюкова компании «Zhonglian» приведены в таблице 1.

К настоящему времени процесс Ванюкова промышленно реализован в Китае для переработки свинцовых сульфидных концентратов (50-60 % Pb и выше), содержащих не более 0,5-0,7 % Cu. При переработке таких высококачественных низкомедистых свинцовых концентратов избежать образования медно-свинцового штейна достаточно просто. На стадии плавки необходимо обеспечить проведение полной десульфуризации обрабатываемого концентрата в условиях высоко окислительной выплавки чернового свинца. В этом варианте осуществления технологии можно опираться на известные данные [41] по растворимости меди в свинце, главным образом относящиеся к восстановительной шахтной плавке свинцовых агломератов, в условиях организации которой «холодный» черновой свинец (800-900 °C) контактирует с «низкосвинцовистыми» (1-2 % Pb), но горячими (1200-1250 °C) шлаками.

Таблица 1 – Основные параметры и технико-экономические показатели промышленных испытаний плавки сульфидного свинцового концентрата в печи Ванюкова

Параметр	Окислительная плавка	Восстановительная плавка
Температура, °С	1150	1200
Давление на выходе фурмы, МПа	0,085–0,095	0,08–0,09
Удельная производительность печи, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	110–125	90–100
Коэффициент использования печи, %	>96	>98
Расход кислорода (100 % О <sub>2</sub> ) на тонну концентрата, м <sup>3</sup>	210–250	275–300
Расход кислорода (100 % О <sub>2</sub> ) на тонну шихты, м <sup>3</sup>		170–200
Содержание угля в шихте, %	4,79	20,0
Извлечение чернового свинца из концентрата, %	65–70	
Извлечение чернового свинца из шлака окислительной плавки, %		91–95
Содержание Pb в черновом свинце, %	>98	>96
Содержание S в черновом свинце, %	0,3	
Выход пылей и возгонов по шихте, %	20–25	22–29
Содержание Pb в шлаке, %	28–35	1–3
Содержание Zn в шлаке, %	7–9	4–6
Содержание Ag в шлаке, г/т	50–55	18–25
Содержание SO <sub>2</sub> в отходящем газе, %	20–24	
Содержание SO <sub>2</sub> на входе производства сульфитов, %	7–8	0,027–0,030
Коэффициент десульфуризации, %	>98	
Извлечение Au, %	99	
Извлечение Ag, %	96	65–70

Переработка низкокачественных высокомедистых свинцовых концентратов в современном автогенном процессе без образования медно-свинцового штейна возможна только в том случае, когда медь будет без остатка распределена между черновым свинцом и находящимся с ним в контакте шлаком, а сера будет полностью переведена в газовую фазу.

На окислительной стадии в печи Ванюкова достигается практически полная десульфуризация путем изменения окислительного потенциала и температурного режима плавки, что позволяет управлять поведением меди при окислительной плавке и, соответственно, распределением ее между черновым свинцом и шлаком. Эти



специфические технические возможности ПВ, являются необходимым обстоятельством (условием) для того, чтобы кардинальным образом изменить господствующее в настоящее время представление о переработке низкокачественных медистых свинцовых концентратов, при которой образование медно-свинцового штейна является объективно неизбежным фактом. Достаточным условием, подтверждающим принципиальную возможность прямой выплавки чернового свинца из низкосортных медистых свинцовых концентратов в ПВ без образования полиметаллического штейна, но с получением отвалных шлаков, могут служить конкретные технологические параметры и определенные конструктивные решения печного агрегата. Организация технологии переработки нового, нетрадиционного вида медьсодержащего свинцового сырья должна быть всесторонне обоснована и опираться, в первую очередь, на экспериментальные данные по исследованию поведения меди в процессе переработки.

### **1.5 Анализ диаграммы состояния бинарной системы медь-свинец**

Диаграмма состояния системы Cu-Pb по данным разных авторов, систематизированном в работе [43], характеризуется наличием монотектического и эвтектического превращений.

В работе [43] приводятся температуры монотектики – от 949 до 957 °С; составы монотектической точки, % Pb: 36 вес. (14,7 ат.), 38 вес. (15,8 ат.), 40 вес. (17 ат.) и 52 вес. (24,9 ат.); составы расплава, богатого свинцом; при монотектической температуре, % Pb: 77 вес. (50,7 ат.), 85 вес. (63,6 ат.), 86,5 вес. (66,4 ат.), 87 вес. (67,2 ат.) и 92, 7 вес. (79,5 ат.).

Данные о протяженности области несмешиваемости (расслаивания) в жидком состоянии выше температуры 954 °С очень противоречивы. В работе [44] измерением зависимости электросопротивления сплава от температуры найдено, что критическая точка на кривой растворимости лежит намного выше 1500 °С, в работе же [5] на основании химического анализа составов двух расплавов, находящихся в равновесии при 954, 975, 1000 и 1025 °С, сделано заключение, что критическая точка замкнутой кривой растворимости находится около 64,5 вес. (35,8 ат.) % Pb и 1025 °С, т. е. только на 70 °С выше монотектической температуры. Данные работ [45, 46], полученные методом химического анализа [45] и электросопротивления [46], подтверждают результаты работы [47], критическая точка расположена около 65 вес. (36,3 ат.) % Pb и 1000 °С.

В работе [48] измерением давления паров свинца в зависимости от содержания компонентов установлено, что температура области расслаивания должна лежать между

1200 и 1100 °C. А в работе [49] показано, что максимальная температура области расслаивания составляет около 1000 °C. В работе [50] значение критической точки лежит ниже 1100 °C. Таким образом, ряд приведенных данных последних лет дает возможность не принимать во внимание исследования работы [44], указывающие на круто поднимающиеся границы области расслаивания (несмешиваемости) в системе свинец–медь.

На рисунке 3 приведена диаграмма состояния системы Cu-Pb, построенная на основе данных, полученных методом термического анализа [49]. Критическая точка здесь лежит при температуре 990 °C и 63 вес. (34,3 ат.) % Pb, а область расслаивания при монотектической температуре (954-955 °C) простирается от 37 до 86 вес. (15,3-65,3 ат.) % Pb.

Данные термического анализа хорошо подтверждаются методом микроскопического анализа сплавов системы Cu-Pb [50]. Установлено, что при монотектической температуре (955±0,5 °C) протяженность области расслаивания составляет 37,8-85,2 вес. (15,7-63,8 ат.) % Pb. Там же [50] приведены доказательства низкой критической температуры (около 990 °C). А в работе [51] подтверждено, что монотектическая температура равна 954 °C. Диаграмма состояния системы Cu-Pb, построенная недавно с привлечением термодинамического расчета сплавов в интервале 955-1200 °C, близка к изображенной на рисунке 3 [52]. Монотектическая реакция происходит при 955 °C в интервале 27-78,2 ат. % Pb, критическая точка области расслаивания расположена при 1008,16 °C и 56 ат. % Pb.

Эвтектическая точка лежит около 0,06 вес. (0,18 ат.) % Pb и 326 °C [53, 54]. Этот состав эвтектики подтвержден в работе [46].

Данные же работы [55] о содержании в эвтектике 0,11 вес. % Pb (вместо 0,06 вес. %) не подтвердились.

В работе [53] была тщательно определена часть линии ликвидуса между монотектической температурой и температурой плавления Pb, т.е. в интервале 950-326 °C. Эта кривая растворимости пересекает монотектическую горизонталь около 67 ат. (87 вес.) % Pb. Растворимость Cu в жидком Pb по данным [43] подтверждена для температурных интервалов 326-560 °C [51], 370-727 °C [55], 410-510 °C [56], 425-825 °C [57] и 337-446 °C [58].

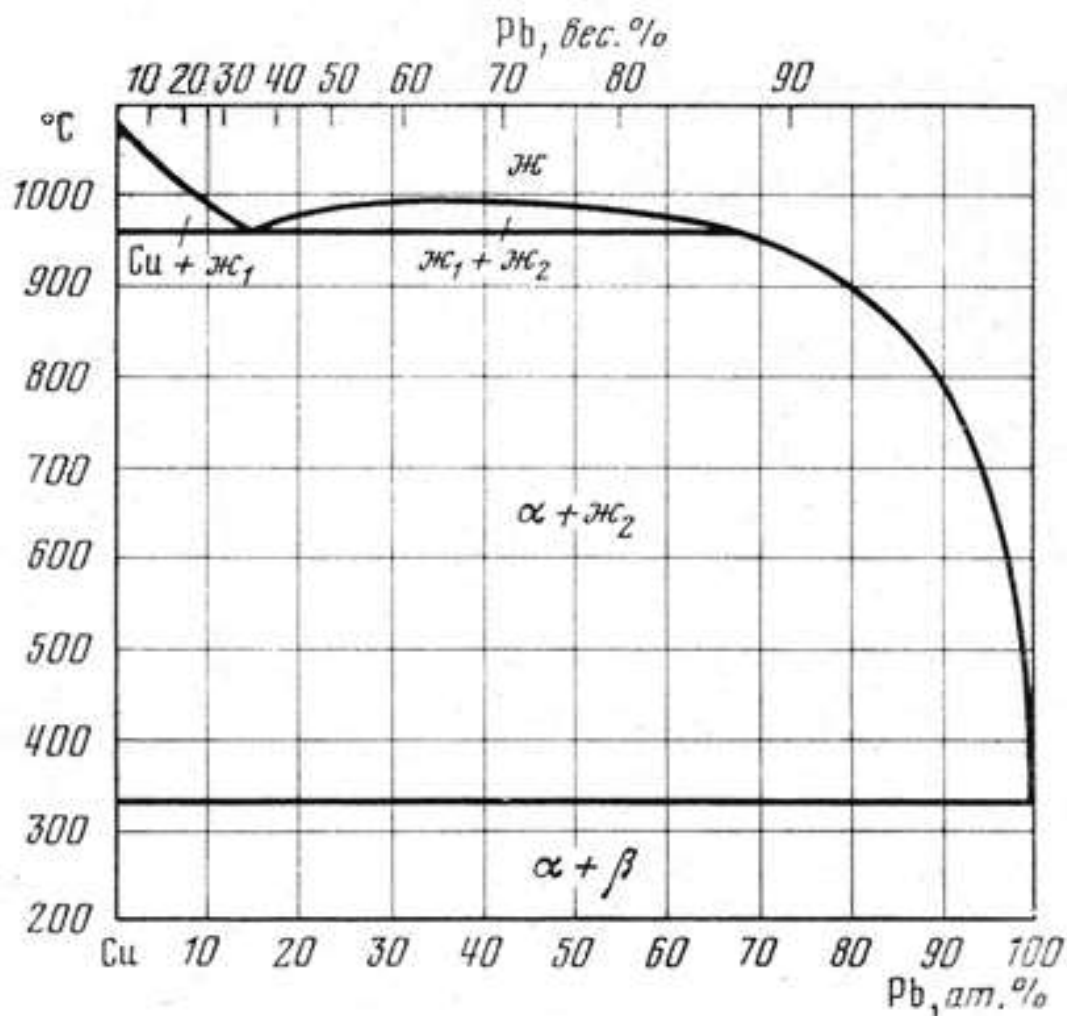


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы Cu-Pb [49]

Оценка растворимости Pb в Cu в твердом состоянии выше 600 °С сделана на основании микроскопических и рентгеновских исследований: не более 0,09 ат. (0,29 вес.) % Pb [59]. Растворимость Cu в Pb в твердом состоянии, изученная авторами работы [43], составляет менее 0,007 вес. %. Там же обнаружено, что в осажденных электролитическим способом сплавах Cu-Pb в твердом состоянии в Cu растворяется 10-12 вес. (3,3-4 ат.) % Pb.

### 1.6 Анализ диаграммы состояния системы PbO-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Известно, что стабильное равновесие в свинцово-силикатных системах с образованием кристаллических силикатных фаз может быть достигнуто лишь в результате длительного отжига ( $\geq 10$  ч) при температурах, близких к плавлению этих фаз. Для металлургической практики характерными, очевидно, будут условия метастабильного состояния, близкого к проведению шахтной плавки свинцового агломерата. Учитывая постоянство предельных содержаний компонентов PbSO<sub>4</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в силикатной

связующей свинцового агломерата, вполне возможно сократить компонентность данной системы до четырех:  $PbO-SiO_2-Fe_2O_3-CaO$  (рисунок 4)

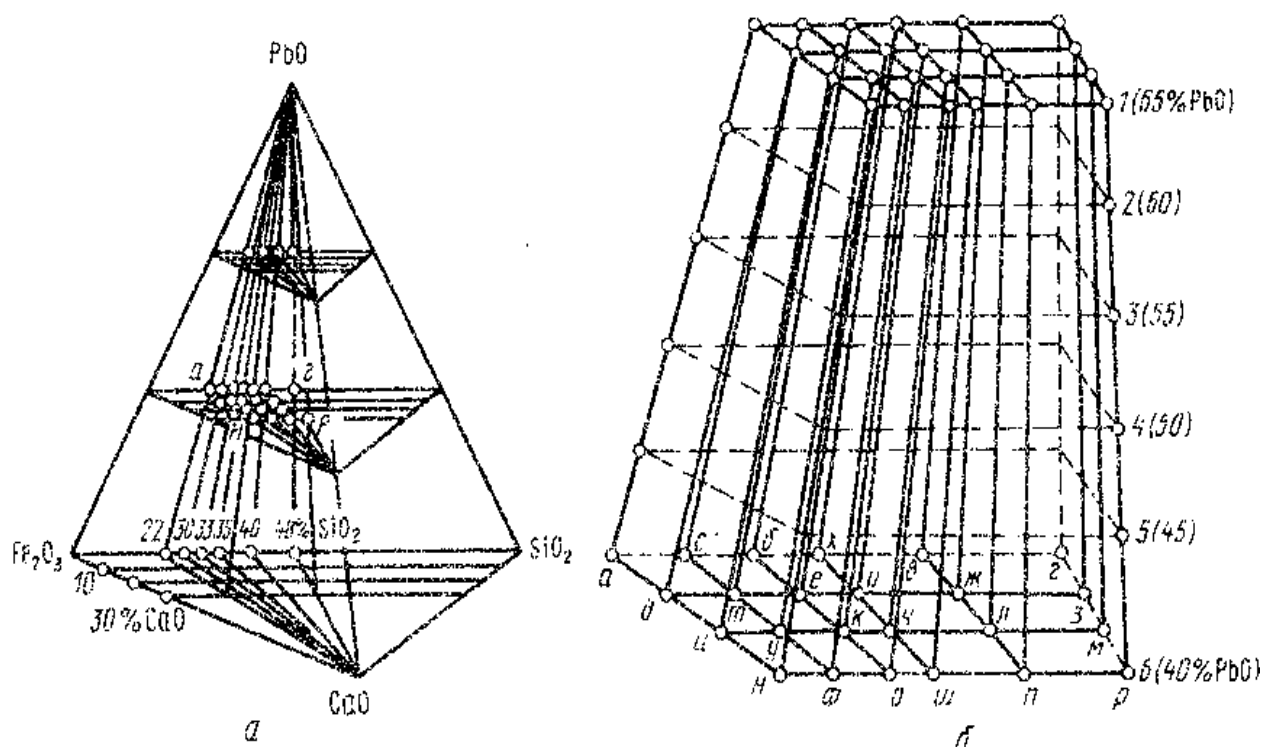


Рисунок 4 – Концентрационный тетраэдр (а) и призма (б) исходных сплавов участка системы  $PbO-SiO_2-Fe_2O_3-CaO-(ZnO-PbSO_4-Al_2O_3)$  [41]

Условия, близкие к стабильному равновесию, описаны в литературе, где имеются данные о диаграммах состояния систем  $PbO-SiO_2$  [41] и  $PbO-PbSO_4$  [41]. Известна лишь работа [32], в которой в применении к условиям стекловарения изучали отдельные серосодержащие сплавы, отвечающие составу гомогенного стекла с формулой  $PbS \times (SiO_4) \times SO_4$ . В последующем серосодержащие свинцово-силикатные системы были исследованы в условиях, близких условиям агломерационного обжига и шахтной плавки [32].

В работе [31] систему  $PbO-SiO_2$  изучили методом ДТА с одновременной записью кривых изменения электропроводности. Смесь плавил, выдерживали 30–40 мин, проводили ДТА при охлаждении и вторичном нагреве со скоростью 16–20 град/мин. Для определения границ существования гомогенной области стеклообразования образцы сплавов закаливали при 750, 700 и 650 °С, а затем анализировали шлифы под микроскопом. По полученным данным построена диаграмма метастабильного состояния участка системы  $PbO-SiO_2$  (рисунок 5). При выбранных условиях кристаллические силикаты свинца в системе не образуются. Диаграмма характеризуется областью ограниченной перитектической растворимости в твердом состоянии. Точка перитектики

отвечает содержанию  $\sim 4\%$  (по массе)  $\text{SiO}_2$  при  $720^\circ\text{C}$ . Отжиг сплавов составов  $\text{PbO} \times \text{SiO}_2$ ,  $2\text{PbO} \times \text{SiO}_2$ ,  $4\text{PbO} \times \text{SiO}_2$  при  $700^\circ\text{C}$  в течение 3 ч с последующим рентгенофазовым анализом показал, что в этих условиях вместо кристаллических форм силикатов свинца образуются твердые растворы  $\text{PbO}$  в высококремнистом свинцовом стекле. Закалка при  $730\text{--}750^\circ\text{C}$  сплавов с содержанием в них  $<4\%$   $\text{SiO}_2$  дает смесь кристаллического  $\text{PbO}$  с гомогенным свинцово-силикатным стеклом. При большем содержании  $\text{SiO}_2$  образуется однородное стекло без признаков примеси кристаллов  $\text{PbO}$ .

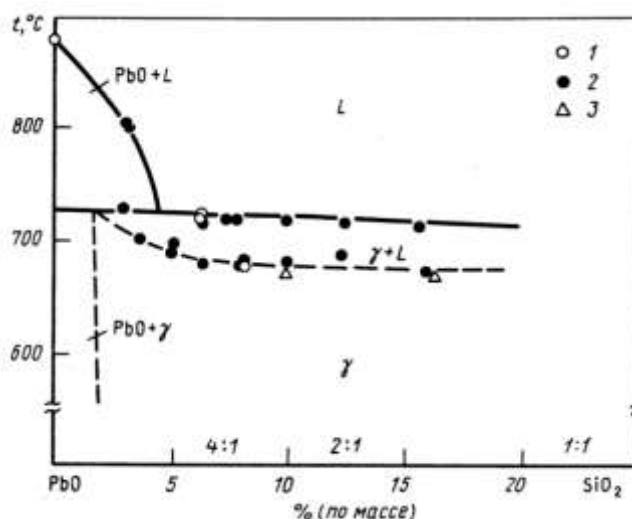


Рисунок 5. Диаграммы метастабильного состояния системы  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ : 1–ДТА при охлаждении; 2–то же при повторном нагреве; 3–изменение электропроводности [41]

Систему  $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  исследовали как интересную не только для керамической промышленности, но и для металлургической практики. Последнее было вызвано тем, что наличие ферритов свинца в агломератах и шлаках свинцовой плавки считали вполне установленным. Однако, как было обнаружено позднее, в работе [31] при изучении фазового состава заводских свинцовых агломератов и синтетических сплавов силикатов свинца, цинка и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , свинец в этих продуктах полностью входит в состав силикатных фаз, а из ферритных фаз в них обнаруживаются только цинкосодержащие материалы сложного состава. Это обусловлено, по мнению автора, большей способностью свинца к образованию силикатных фаз при высоком содержании в системе кремнезема и оксида свинца. Система  $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  представляет интерес в основном для процессов высокоокислительного твердофазного обжига.

### 1.7 Влияние температуры и состава шлака на содержание в нем растворенного свинца

Большое число работ посвящено изучению влияния основных шлакообразующих оксидов шахтной свинцовой плавки – оксида кальция, оксида кремния, оксидов железа и цинка, на распределение ценных элементов между продуктами плавки [60-69].

В работе [60] по величине содержания кислорода, растворенного в свинце, который находился в равновесии с расплавом системы  $PbO-SiO_2-CaO$ , была рассчитана активность  $PbO$  в шлаке. Исследовано влияние шлакообразующих компонентов на изменение активности  $PbO$ . Так, например,  $CaO$  повышает активность  $PbO$  в широком интервале составов.

Оценку влияния оксида кальция на растворимость свинца в шлаке дали авторы монографии [63]. Изменяя состав шлака замещением  $FeO$  на  $CaO$  в шлаке состава, % мас.: 70,6  $FeO$ ; 29,4  $SiO_2$ ;  $CaO$  от 0 до 21,9; содержание растворенного свинца снизилось более чем в два раза с 0,76 до 0,36 % мас. Снижение растворимости свинца в железосиликатных кальциевистых шлаках авторы [63] объясняют тем, что при замещении  $FeO$  на оксид кальция в шлаке происходит уменьшение объема ионно-электронных областей, богатых  $FeO$ , в результате чего ослабляется ионно-электронный обмен через межфазную границу.

Влияние  $MgO$  на активность оксида свинца в силикатном расплаве слабее, чем  $CaO$ . Активность оксид цинка уменьшается при содержании  $SiO_2$  выше 40% мас. и возрастает при содержании  $SiO_2$  ниже 40 % мас.[60].

Влияние  $ZnO$  при температуре 1300 °С и соотношении  $CO/CO_2 = 3:1$  на растворимость ценных металлов было представлено в монографии [63] на примере промышленного штейна УКСЦК, который плавил с черновым свинцом и синтетическим многокомпонентным шлаком состава, % мас.: 28,9  $SiO_2$  ; 35,6  $FeO$  ; 11,8  $CaO$  ; 13,7  $Al_2O_3$ ; 10,0  $ZnO$ , приближающимся к составу промышленного. С повышением концентрации  $ZnO$  от 10 до 25 % мас. в расплаве содержание растворенного свинца возросло с 0,33 до 0,65 % мас. При этом нельзя забывать, что в системе присутствовал полиметаллический штейн.

Авторы работы [61] отмечают, что с увеличением содержания  $SiO_2$  в шлаке, как показало экспериментальное изучение системы свинец-силикатный расплав, растворимость свинца в расплавах системы  $SiO_2-CaO$  и  $SiO_2-Al_2O_3$  при 1480 и 1530 °С возрастает.

В работе [62] показано, что коэффициент активности оксида свинца в железосиликатном расплаве с ростом содержания  $\text{SiO}_2$  характеризуется сильным отклонением от идеальности (рисунок 6).

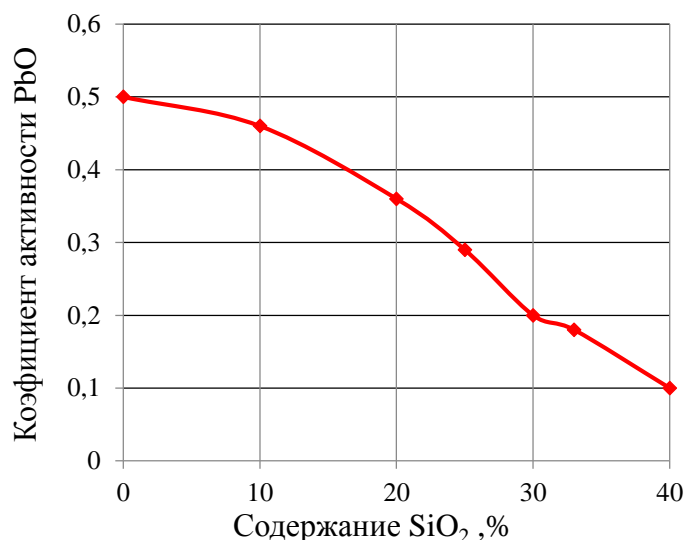


Рисунок 6 Изменение коэффициента активности  $\text{PbO}$  в системе  $\text{FeO-SiO}_2$  при температуре  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от концентрации  $\text{SiO}_2$ [64]

Володченко С.Н. в работе [64] исследовал в широком диапазоне парциальных давлений кислорода (от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  Па) растворимость свинца в шлаках с содержанием  $\text{SiO}_2 = 21 - 32\text{ \% мас.}$  при  $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$  и показал, что с увеличением кислотности шлака содержание растворенного свинца растет.

В работе Yazawa A. и др. [69] отмечается, что при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  содержание растворенного свинца в ферритных шлаках приблизительно в 10 раз меньше, чем в кремненасыщенных железосиликатных шлаках. Изменение коэффициента активности  $\text{PbO}$  в системе  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  при температуре  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Повышение содержания кремнезема в шлаке с 26,5 до 44,8 % мас. частичным замещением  $\text{FeO}$  в шлаке снизило содержание растворенного свинца с 0,19 до 0,12 % мас. [63]. Опыты проводились в контролируемой атмосфере с соотношением  $\text{CO/CO}_2 = 3:1$  при  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Шлак содержал от 10 до 14 % мас.  $\text{CaO}$ .

Не менее важную роль, наряду с основными шлакообразующими компонентами, в процессах прямого получения свинца из сульфидных концентратов играет температура. [60,63,66,70]

Увеличение содержания растворенного свинца в фаялите с 0,1 до 0,29 % мас. с повышением температуры от  $1200$  до  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  в контролируемой атмосфере с соотношением  $\text{CO/CO}_2 = 5:1$  было показано в монографии [63].

Автор работы [64], обработав экспериментальные данные [60,70], получил зависимость содержания растворенного свинца в шлаке от парциального давления кислорода системы при температурах: 1473,1523,1573,1623 К (рисунок 7).

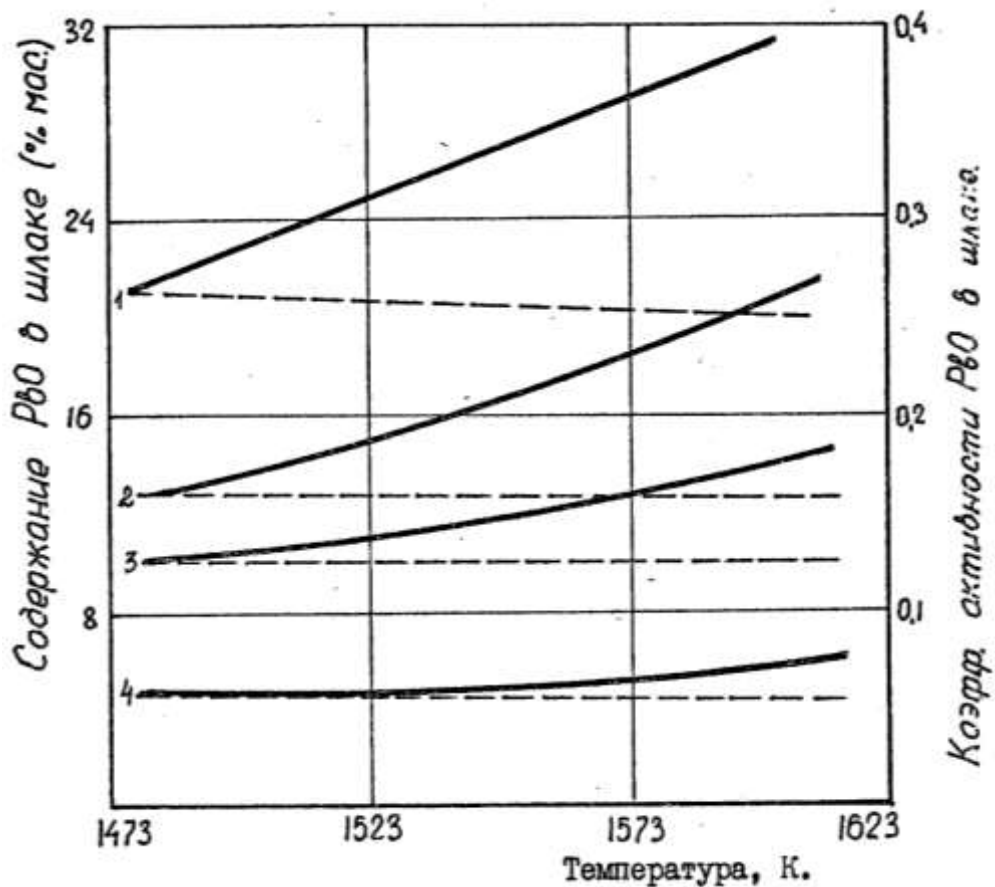


Рисунок 7 Влияние температуры на растворимость свинца в шлаке и коэффициент активности PbO в шлаке[64]

(-) –  $\text{CO}_2/\text{CO} = \text{const}$ , (---)-  $P_{\text{O}_2} = \text{const}$ :

1-  $\text{CO}_2/\text{CO} = 10$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  Па    2-  $\text{CO}_2/\text{CO} = 5$ ,  $P_{\text{O}_2} = 9,5 \cdot 10^{-5}$  Па

3-  $\text{CO}_2/\text{CO} = 2$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  Па    4-  $\text{CO}_2/\text{CO} = 1$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3,8 \cdot 10^{-6}$  Па

Новоселов С.С. [71] попытался оценить реальность двух точек зрения, существующих среди исследователей-металлургов. Что превалирует: потери свинца за счет механически увлеченных жидким шлаком капелек металла и штейна или свинец находится в шлаке в растворенном состоянии при переработке шихты методом шахтной плавки.

Состав шлака и чернового свинца во всех опытах был постоянным. Состав штейнов менялся в широких пределах. Плавку вели в атмосфере очищенного азота в течение 1 часа. Анализ экспериментальных данных позволил сделать выводы, что коэффициент распределения зависит от состава штейна, температуры, состава шлака и содержания



кислорода в шлаке, т.е. от окислительной способности последнего. Потери свинца со шлаками в виде запутавшихся капелек штейна и металла, но данным автора работы [66] не могут иметь существенного значения.

В работе [64] утверждается, что вследствие сильно восстановительных условий в шахтной печи потери свинца представлены, в основном, растворимой формой.

Анализ рассмотренных работ показал преобладающее влияние  $P_{O_2}$  на содержание растворенного свинца в шлаках. Оксид кальция существенно уменьшает содержание растворенного свинца в шлаках. По вопросу о влиянии  $SiO_2$  и температуры на содержание растворенного свинца в шлаках данные исследователей противоречивы.

### **1.8 Постановка задачи исследования**

Результаты проведенного обзора литературных данных свидетельствуют о том, что в настоящее время остается открытым вопрос экспериментального обоснования оптимальной технологии для переработки низкосортных свинцовых медьсодержащих концентратов.

Практически не исследован вопрос поведения меди при окислительной плавке сырья, в частности, применительно к условиям проведения плавки с получением свинцовистого шлака и чернового металла, без образования штейновой фазы.

Учитывая это, а также отсутствие надежной прогнозирующей модели промышленного процесса переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов, важным для выбора обоснованного решения по организации и оптимизации процесса, выбору технологических режимов является получение экспериментальных данных максимально приближенных к условиям конкретного промышленного процесса, в частности, применительно к переработке в печи Ванюкова свинцовых медьсодержащих сульфидных концентратов с образованием шлака и чернового металла.

Для прояснения обозначенных вопросов необходимо провести следующие экспериментальные и теоретические исследования:

- Разработать методику исследования закономерностей распределения меди между свинцовым шлаком и черновым металлом в условиях окислительной плавки в печи Ванюкова;
- Исследовать влияние условий окислительной плавки на распределение меди и свинца между фазами с целью определения оптимальных физико-химических и технологических параметров ведения процесса;

- Разработать методику исследования закономерностей распределения меди между отвальным шлаком и черновым металлом в условиях восстановительной обработки свинцового шлака в печи Ванюкова;
- Исследовать влияние условий восстановительной плавки на распределение меди и свинца между фазами с целью определения оптимальных физико-химических и технологических параметров ведения процесса;
- Модернизировать математическую модель равновесного выхода фаз в процессе Ванюкова при переработке низкосортного свинцового медьсодержащего сырья, позволяющую прогнозировать важнейшие технологические параметры и показатели процесса;
- Разработать практические рекомендации по организации технологии переработки низкосортного свинцового медьсодержащего сырья с применением процесса Ванюкова и по совершенствованию его конструктивного оформления.

## **2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ СВИНЦОВЫХ МЕДИСТЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

В реакционной фурменной зоне печи Ванюкова при интенсивном барботаже расплавов кислородсодержащим дутьем создаются условия, близкие к идеальному перемешиванию, при которых обеспечивается однородность строения, теплового состояния и химических составов металлической и шлаковой фаз, образующих металло-шлаковую эмульсию. При этом создаются необходимые температурные условия, и достигается высокая растворимость меди в образующихся каплях свинца, что реально позволяет вести процесс переработки медистых свинцовых концентратов без образования штейна, переводя, в случае необходимости, практически всю медь в черновой свинец. Путем изменения окислительного потенциала и температурного режима плавки можно управлять поведением меди при окислительной плавке и, соответственно, её распределением между черновым свинцом и шлаком. Эти специфические технические возможности ПВ, являются необходимым обстоятельством (условием) для того, чтобы кардинальным образом изменить господствующее в настоящее время представление о переработке низкосортных медистых свинцовых концентратов, при которой образование медно-свинцового штейна является объективно неизбежным фактом. Достаточным условием, подтверждающим принципиальную возможность прямой выплавки чернового свинца из низкосортных медистых свинцовых концентратов в ПВ без образования полиметаллического штейна, но с получением отвальных шлаков, могут служить конкретные технологические параметры и определенные конструктивные решения печного агрегата. Организация технологии переработки нового, нетрадиционного вида медьсодержащего свинцового сырья должна быть всесторонне обоснована и опираться, в первую очередь, на экспериментальные данные по исследованию поведения меди в процессе переработки.

В связи с этим несомненный практический интерес представляют экспериментальные и теоретические исследования поведения меди в процессе окислительной плавки низкосортных свинцовых концентратов, результаты которых необходимы для модернизации модели равновесного выхода фаз при переработке в ПВ свинцовых концентратов.

## 2.1 Экспериментальные методы исследований

Для получения надежных экспериментальных данных по распределению меди между оксидной и металлической фазами необходимо по возможности исключить влияние внешних факторов на поведение компонентов контактирующих расплавов, в том числе меди. В первую очередь это касается контроля окислительного потенциала в системе при достижении исследуемыми расплавами состояния, близкого к равновесному, и, которое формально можно представить в виде обратимой реакции



где  $(\text{PbO})$  – растворенный в шлаке оксид свинца (II);

$(\text{CuO}_{0,5})$  – растворенный в шлаке оксид меди (I);

$[\text{Cu}]_{\text{Pb}}$  – растворенная в свинцовом сплаве медь;

$[\text{Pb}]_{\text{Pb}}$  – растворенный в свинцовом сплаве свинец.

Методы, которые используются для изучения растворимости цветных металлов в контролируемой атмосфере с фиксированным значением  $P_{\text{O}_2}$ , можно разделить на две основные группы: динамические и статические.

Динамические методы основаны на пропускании над исследуемыми расплавами газовой фазы известного состава в течение заданного времени. Исследования динамическими методами проводятся в проточных [72] или в циркуляционных установках [65, 67, 73]. В обоих методах к равновесию с газовой фазой приводятся, контактирующие между собой расплавы шлака и металлсодержащей фазы, изменяющиеся по составу в сравнении с исходным состоянием. Установление равновесия в ходе опыта контролируется анализом газовой смеси на хроматографе до получения постоянного значения парциального давления кислорода. Время достижения равновесия в проточном методе определяется составом газовой и шлаковой фаз, навеской шлака, расходом газовой смеси и в среднем составляет от 8 до 24 часов [74].

Статический метод заключается в приведении в равновесие расплава и газовой фазы в предварительно откачанных и запаянных сосудах – кварцевых ампулах. Сокращение объема газовой фазы позволяет ускорить наступление равновесия в системе шлак – газовая фаза. Однако точность задания парциального давления кислорода оказывается недостаточно высокой, так как связана с выбором соотношений масс навесок шлака и буферного вещества (источника газовой среды), соотнесенных к реакционному объему кварцевой ампулы. К тому же при ампульной методике трудно добиться повторяемости условий эксперимента и высокой скорости закалки образцов.

Экспериментальные исследования системы металл-шлак-газовая фаза по статической методике, когда необходимо поддерживать постоянным состав шлака в течение продолжительного промежутка времени установления равновесия не только между шлаком газом, но и между металлическим сплавом и шлаком, а также обеспечить быструю закалку образцов расплавов, сопряжены со значительными трудностями и ограничениями.

Анализ вышерассмотренных способов позволяет выделить ряд требований, которым должен отвечать применяемый для исследований метод.

Во-первых, изменение химических составов контактирующих металлической и шлаковой фаз должно быть результатом только их межфазного взаимодействия, достигающего равновесного состояния.

Во-вторых, должна быть исключена возможность образования механических включений свинца, меди и медно-свинцового сплава в шлаке во время опыта для достоверной оценки количеств, растворенных в исследуемых расплавах свинца и меди.

В-третьих, время межфазного взаимодействия исследуемых образцов расплавов в заданных условиях контакта должно быть достаточным для достижения состояния, близкого к равновесному.

В-четвертых, воздействие внешних факторов, влияющих на состав и количественный выход фаз, таких как окислительный потенциал атмосферы печи, химическое взаимодействие исследуемых расплавов с материалом тигля и др., должно быть сведено к минимуму.

Учитывая отмеченное выше, представляется наиболее методологически правильным исключить влияние газовой среды на установление равновесия между шлаковым расплавом и металлическим сплавом исходно заданных составов путем осуществления их межфазного взаимодействия в проточной инертной газовой среде. Окислительный потенциал системы металл – шлак в таком случае будет задаваться предварительно синтезированным шлаком заданного состава. Для рассматриваемой системы черновой свинец – высокосвинцовистый шлак парциальное давление кислорода может быть оценено исходя из реакции диссоциации оксида свинца



Зависимость константы равновесия  $K_p$  от температуры будет выглядеть следующим образом [75]:

$$\ln K_p = 21356/T - 8,04 \quad (3)$$

В условиях равновесия справедливо выражение [76]:

$$n_{(PbO)} = K_{p(2)} \times (P_{O_2})^{1/2} / \gamma_{(PbO)} \quad (4)$$

где  $n_{(PbO)}$  – мольная доля PbO

$K_{p(2)}$  – константа равновесия реакции (2),

$P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода,

$\gamma_{(PbO)}$  – коэффициент активности PbO.

Поскольку в случае бесштейновой плавки шлаки напрямую контактируют с металлическим свинцом, значение активности свинца можно принять равным единице  $a_{[Pb]} = 1$  (здесь и далее под активностью компонента «х» –  $a_x$ , понимается безразмерная величина его концентрации как мольной доли). В этом случае  $a_{(PbO)}$  будет определяться константой равновесия (которая зависит от температуры) и парциальным давлением кислорода в шлаке ( $P_{O_2} = [a_{(PbO)} / K_p]^2$ ). В том случае, когда окислительный потенциал системы задается только составом шлаковой фазы, можно принять  $a_{(PbO)} = \text{const}$  и тогда константа равновесия реакции будет равна квадратному корню из парциального давления кислорода над расплавом  $K_p = (P_{O_2})^{1/2}$ .

Значения  $a_{(PbO)}$  в диапазоне температур от 1100 до 1300 °С и различных отношениях  $P_{CO_2}/P_{CO}$  приведены в таблице 2[76]

Таблица 2 – Зависимость  $a_{(PbO)}$  от температуры и отношения  $P_{CO_2}/P_{CO}$  ( $P_{O_2}^{1/2}$ )

Т, °С	$P_{CO_2}/P_{CO}$				
	0,1	0,5	1	5	10
1000	$4,88 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$
1100	$9,00 \cdot 10^{-5}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$9,00 \cdot 10^{-3}$
1150	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
1200	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$
1250	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$0,97 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$0,97 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-2}$
1300	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$

Для расчета активностей компонентов в бинарной системе Pb-Cu использованы данные работы [77]. Аппроксимирующие эти данные уравнения описывают зависимость активностей компонентов от мольной доли свинца ( $n_{[Pb]}$ ) в расплавах в интервале составов  $0,6 < n_{[Pb]} \leq 1$ .

$$a_{[Cu]} = 2,67 - 7,83 \cdot n_{[Pb]}^3 + 14,13 \cdot n_{[Pb]}^2 - 8,93 \cdot n_{[Pb]} \quad (5)$$

$$a_{[Pb]} = 0,502 + 0,496 \cdot n_{[Pb]} \quad (6)$$

Влиянием температуры на активности свинца и меди в бинарных системах можно пренебречь, так как оно невелико для области рассматриваемых составов медно-свинцовых сплавов на основе свинца (рисунок 8).

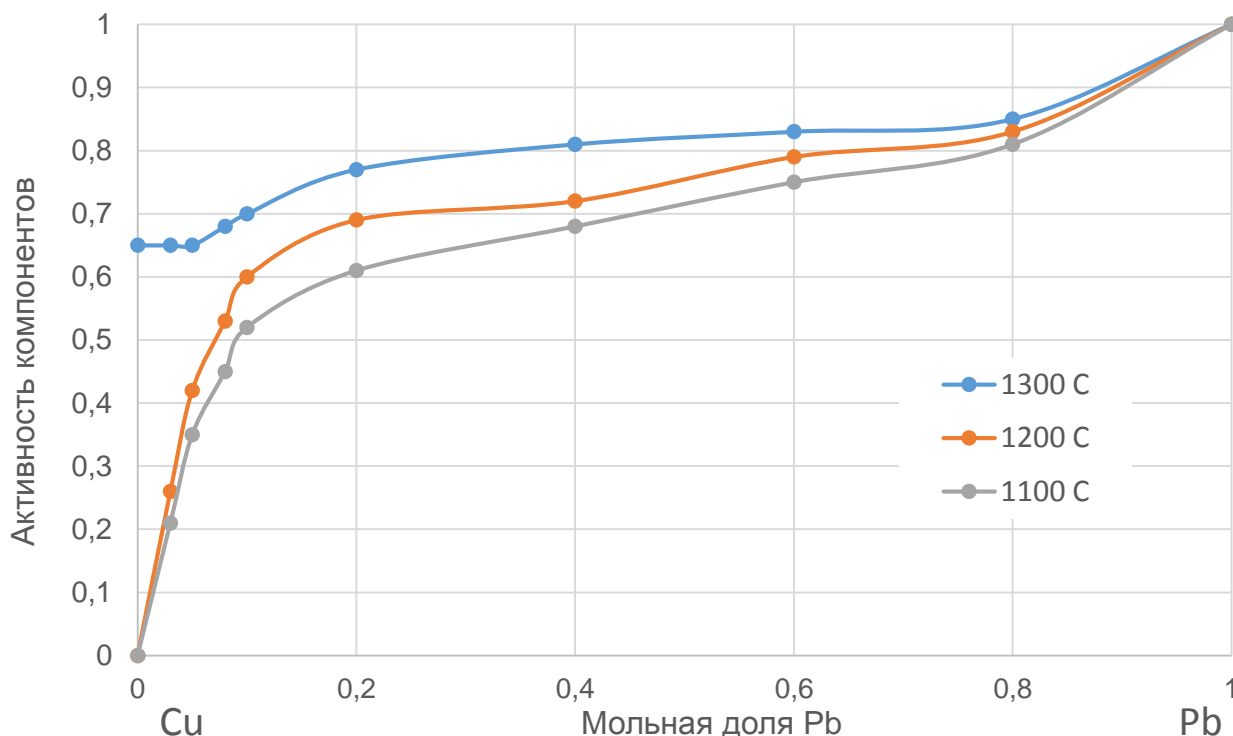


Рисунок 8 Активности компонентов в бинарной системе Pb-Cu [77]

Равновесная активность  $\text{Cu}_2\text{O}$  в шлаке контролируется реакцией:



(при  $T = 1100\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ ) для которой

$$K_p = n_{\text{CuO}_{0,5}} \times \gamma_{(\text{CuO}_{0,5})} / (a_{\text{Cu}} \times P_{\text{O}_2}^{1/4}) \quad (8)$$

Автор [78] приводит следующие данные по константе равновесия реакции (7)

$$\lg K_p = 10070 / T - 4,28 \quad (9)$$

Активность меди здесь не равна единице, поскольку свинцовый шлак не контактирует с чистой медью, а с раствором меди в свинце. Зависимость активности меди от её концентрации в свинце и температуры выведена с использованием определенной автором [78] теплоты смешения чистой меди со свинцовым сплавом и применением теории регулярных растворов.

$$a_{(\text{CuO}_{0,5})} = K_a \times a_{[\text{Cu}]} \times (P_{\text{O}_2})^{1/4} = K_a \times \gamma_{\text{Cu}} \times n_{\text{Cu}} \times (P_{\text{O}_2})^{1/4} \quad (10)$$

Зависимость  $a_{(\text{CuO}_{0,5})}$  от температуры и отношения  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  в газовой фазе представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость  $a_{\text{CuO}_{0,5}}$  от температуры и  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  ( $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ )

T, °C	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$				
	0,1	0,5	1	5	10
1100	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
1150	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$0,44 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \cdot 10^{-3}$	$0,44 \cdot 10^{-2}$	$0,88 \cdot 10^{-2}$
1200	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$0,56 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
1240	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$0,65 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$

Как видно из таблицы при повышении температуры (выше 1150 °C)  $a_{\text{CuO}_{0,5}}$  растёт, что должно увеличивать равновесную активность  $\text{CuO}_{0,5}$  в шлаке. С другой стороны повышение температуры должно уменьшать коэффициент активности меди в свинце и, следовательно, уменьшать  $a_{\text{CuO}_{0,5}}$ . Повышение температуры с 1150 до 1200 °C повысит  $a_{\text{CuO}_{0,5}}$  по первой причине в 1,28 раза, для компенсации этого повышения достаточно будет, чтобы  $\gamma_{\text{Cu}}$  уменьшился в 1,13 раза.

Исследования [79] показали, что коэффициент активности  $\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  повышается при повышении температуры. Вместе с тем в работе [76] подтверждена справедливость такой зависимости и для свинцовистых шлаков. Поэтому с ростом температуры содержание  $\text{CuO}_{0,5}$  в свинцовистом шлаке должно закономерно возрастать.

Большой объём исследований по изучению поведения свинца в шлаках представлен в монографии [63]. Исследования проводились по методу сдвоенных тиглей. Металл и шлак плавилась отдельно, затем металл заливался под слой шлака. Как отмечают авторы, удалось полностью избежать мелкодисперсной взвеси капель металла в шлаке.

Окислительный потенциал исследуемой системы металл-шлак-газ, является ключевым фактором, влияющим на поведение компонентов исследуемых расплавов. Он складывается из двух основных составляющих: потенциала газовой среды и потенциала шлакового расплава.

Если заданный окислительный потенциал газовой среды отличается от окислительного потенциала шлакового расплава, то в проточных или в циркуляционных установках со временем устанавливается равновесие между газовой средой заданного состава и шлаком, состав которого меняется («подстраивается») под соответствующий кислородный потенциал.

Глубоко окислительная среда, создаваемая присутствующим в печи кислородом воздуха, не обеспечивает поддержания постоянного соотношения между металлической и шлаковой фазами, поскольку большая часть свинца (до 70 %) из металлического сплава в



ходе плавки окисляется до  $PbO$  и переходит в шлак (рисунок 9, а). Таким образом, проведение плавки в условиях окислительной атмосферы делает невозможным достижение расплавами состояния, близкого к термодинамическому равновесию.

Восстановительная атмосфера, создаваемая за счет графитовой крышки реактора тигля, также не обеспечивает постоянного соотношения между металлической и шлаковой фазами, так как способствует переходу большей части свинца из оксидной шлаковой в металлическую фазу (рисунок 9, в).

Как было отмечено выше, изменение химических составов контактирующих металлической и шлаковой фаз должно быть результатом только их межфазного взаимодействия, достигающего равновесного состояния, а восстановление компонентов шлака в ходе плавки значительно изменяет состав взаимодействующих фаз. Поэтому проведение опытных плавки в условиях восстановительной атмосферы не удовлетворяет предъявляемым требованиям, которым должен отвечать применяемый для исследований метод.

Максимально полно исключить влияние атмосферы печи на взаимодействие компонентов расплава можно проводя плавку в нейтральной газовой среде, создаваемой инертным газом аргоном, так как в процессе плавки окисляется только часть меди из исходной металлической навески, растворяясь в шлаковом расплаве, и отношение металла и шлака остается практически неизменным на протяжении всей плавки (рисунок 9, б) [39].

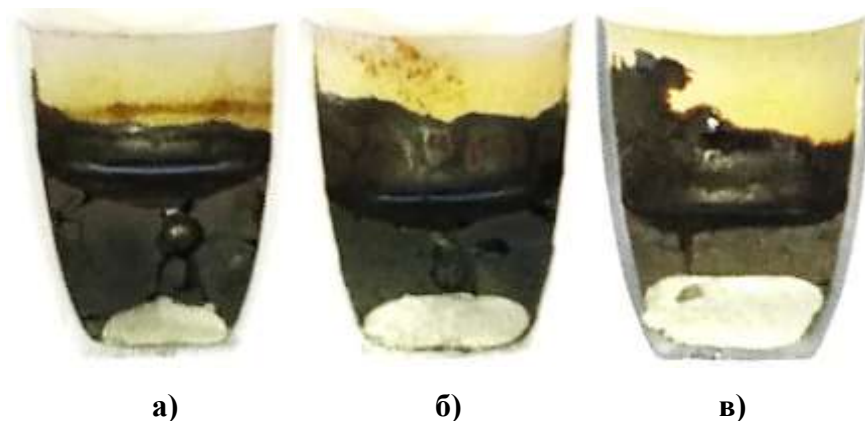


Рисунок 9 – Разрез тигля после выдержки в печи в окислительной (а), нейтральной (б) и восстановительной (в) атмосферах.

Окислительный потенциал исследуемой системы контактирующих фаз (металла и шлака) в инертной среде изначально задается составом одной из них – синтезированным высокосвинцовистым шлаком.

Как отмечено выше, активность металлического свинца, с которым контактирует шлаковый расплав, можно условно принять равной 1. Активность оксида свинца равна

$a_{(PbO)} = K_p \cdot (P_{O_2})^{1/2}$ . Отсюда следует, что значение окислительного потенциала, создаваемого оксидным расплавом, можно рассчитать в зависимости от температуры и содержания PbO в шлаке по формуле  $P_{O_2} = [a_{(PbO)}/K_p]^2$ . В таблице 4 и на рисунке 10 приведены расчетные значения  $P_{O_2}$  по данным работы [75].

Таблица 4 –Зависимость парциального давления кислорода в системе ( $P_{O_2}$ ) от состава высокосвинцовистого шлака и температуры, атм

T, °C	Содержание оксида свинца в шлаке, %				
	10	20	30	40	50
1100	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$8,92 \cdot 10^{-5}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
1150	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
1200	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$
1250	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$5,68 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$
1300	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$

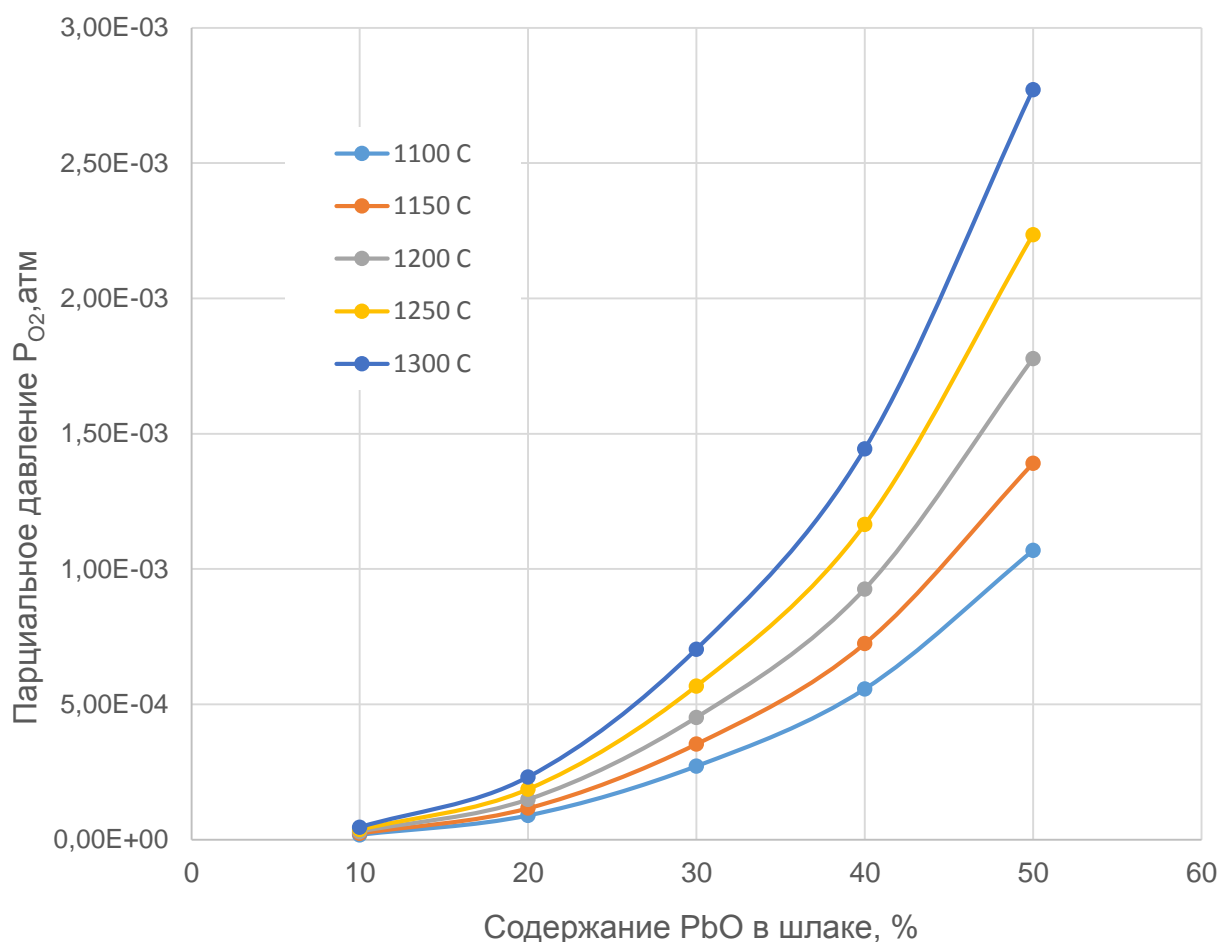


Рисунок 10 –Зависимость парциального давления кислорода в системе от состава высокосвинцовистого шлака и температуры

Из расчетных данных видно, что содержание оксида свинца в шлаке значительно влияет на парциальное давление кислорода, создаваемое в исследуемой системе. В исследуемом диапазоне температур оно варьируется от  $1,77 \cdot 10^{-5}$  (10 % PbO при 1100 °C) до  $2,77 \cdot 10^{-3}$  (50 % PbO при 1300 °C).

## **2.2 Синтез высокосвинцовистых шлаков**

Для окислительной стадии процесса переработки свинцовых концентратов характерен высокий окислительный потенциал системы, поэтому содержание свинца в шлаках окислительной стадии достигает 50 % [80]. Меняя параметры ведения процесса, такие как температура и содержание кислорода в дутье, можно регулировать количество и состав получаемых продуктов, выбирая наиболее оптимальные условия для переработки сырья, имеющегося состава [42]. Наиболее характерными для исследуемого процесса являются шлаки с содержанием PbO от 10 до 50 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 20 до 35 %, CaO и SiO<sub>2</sub> от 15 до 30 %.

Использование синтетических шлаковых систем дает возможность охвата широкого диапазона составов свинцовистых шлаков и, как следствие, большей применимости полученных результатов, способствует установлению общих закономерностей и зависимостей, определяющих поведение меди и её распределение между жидкими продуктами плавки. В реальном сырье в незначительных количествах содержатся металлы-примеси, способные оказать свое влияние на поведение меди в ходе процесса, а проведение экспериментальных плавов с использованием синтетических шлаковых расплавов позволяет исключить влияние примесей.

Для проведения лабораторных экспериментов были синтезированы оксидные расплавы системы PbO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, моделирующие промышленные шлаки процесса Ванюкова, с содержанием оксида свинца от 10 до 50 % при постоянном отношении CaO:SiO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равном 3:3:4 (рисунок 11).



**а)**

**б)**

Рисунок 11 – Тигель с шихтой до(а) и после(б) проведения плавки

В качестве исходных компонентов использовались: оксиды свинца, кальция, кремния и железа марок Ч и ЧДА. Синтез шлака проводили в течение 30 минут при температуре 1250 °С. Каждый реагент подвергали прокалке с целью удаления влаги. Сразу после прокалки компоненты охлаждали и шихтовали в заданных пропорциях для получения синтетических шлаков. Навеску шихты засыпали в тигель, который помещали в муфельную печь. Печь нагревали до температуры 1200 °С и проводили синтез шлака в течение 30 минут. Синтез шлака в окислительных условиях печи позволяет создать необходимый для исследований определенный окислительный потенциал системы. Не позволяя окислительному потенциалу системы изменяться в течение времени проведения эксперимента можно добиваться существования постоянного во времени окислительного потенциала, который будет влиять на поведение компонентов расплавов и распределение металлов.

После этого тигель в горячем состоянии вынимали из печи и охлаждали периодическими погружениями в воду для того чтобы шлак хорошо отделялся от стенок тигля. Тигель после плавки представлен на рисунке (рисунок 11, б). После охлаждения шлак дробили, измельчали до крупности –100 мкм, и усредняли.

В виду того, что высокосвинцовистые шлаки обладают высокой химической активностью, синтезированные образцы подвергались химическому анализу дополнительно на содержание  $Al_2O_3$ , перешедшего в расплав из материала тигля (таблица 5) [81].

Таблица 5 – Химический состав синтезированных шлаков окислительной плавки

Номер шлака	Содержание, %				
	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	9,29	35,49	25,78	26,43	3,01
2	19,02	31,67	23,01	23,69	2,61
3	29,98	27,34	19,98	20,46	2,24
4	39,80	23,75	17,02	17,57	1,86
5	49,81	19,71	14,11	14,61	1,76

Полученные результаты химического анализа состава синтезированных шлаков показывают, что фактическое содержание компонентов в шлаке практически не отличается от теоретического, в отличие от высокомедистых шлаковых систем [82]. Содержание оксида свинца в синтезированных шлаках отличается от расчётного менее чем на 1 %, даже несмотря на высокую летучесть этого компонента. Этого удалось добиться за счет минимального времени пребывания синтезируемого шлака в печи в расплавленном состоянии. Растворимость оксида алюминия в исследуемых расплавах тем выше чем меньше содержание оксида свинца в них. Максимальное количество растворенного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> невелико и составляет 3 %, тем самым присутствие его в исследуемой системе не имеет существенного влияния на свойства шлаковых расплавов.

### 2.3 Методика проведения опытных плавов

В виду того, что шлак и капли свинца в фурменной зоне ПВ за счет интенсивного барботажа образуют находящуюся в постоянном движении металло-шлаковую эмульсию с большой межфазной поверхностью, их взаимодействие протекает в состоянии, близком к равновесному. Поэтому лабораторные эксперименты, моделирующие окислительную стадию плавки, проводились путем длительной выдержки исследуемых расплавов в закрытом реакторе до достижения ими состояния равновесия по специально разработанной методике. При экспериментальной плавке сборка из сдвоенных тиглей с контактирующими расплавами находится в реакторе – емкости с отверстием, через которое подается аргон для создания инертной (защитной) газовой среды внутри реактора. Проточная инертная газовая среда обеспечивает поддержание соответствующего потенциала системы во времени, практически, исключая протекание окислительных процессов в системе металл-шлак за счет взаимодействия с газовой фазой.

Серией предварительных экспериментальных плавов было установлено время, необходимое для достижения исследуемой системой состояния, близкого к

термодинамическому равновесию. Серию плавок проводили на образце шлака №3 (30 % PbO) при  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , так как эти условия являются наиболее характерными для процесса переработки свинцового сырья. Результаты химического анализа опытных образцов предварительных плавок показаны в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Содержание меди и свинца в шлаке образцов опытных плавок, %

Содержание в шлаке, %	Время пребывания образца в печи, мин.									
	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
(Pb)	29,1	29,4	30,31	30,62	30,74	30,97	31,25	31,30	31,33	31,25
(Cu)	0,41	0,51	1,01	1,18	1,25	1,31	1,40	1,39	1,40	1,36

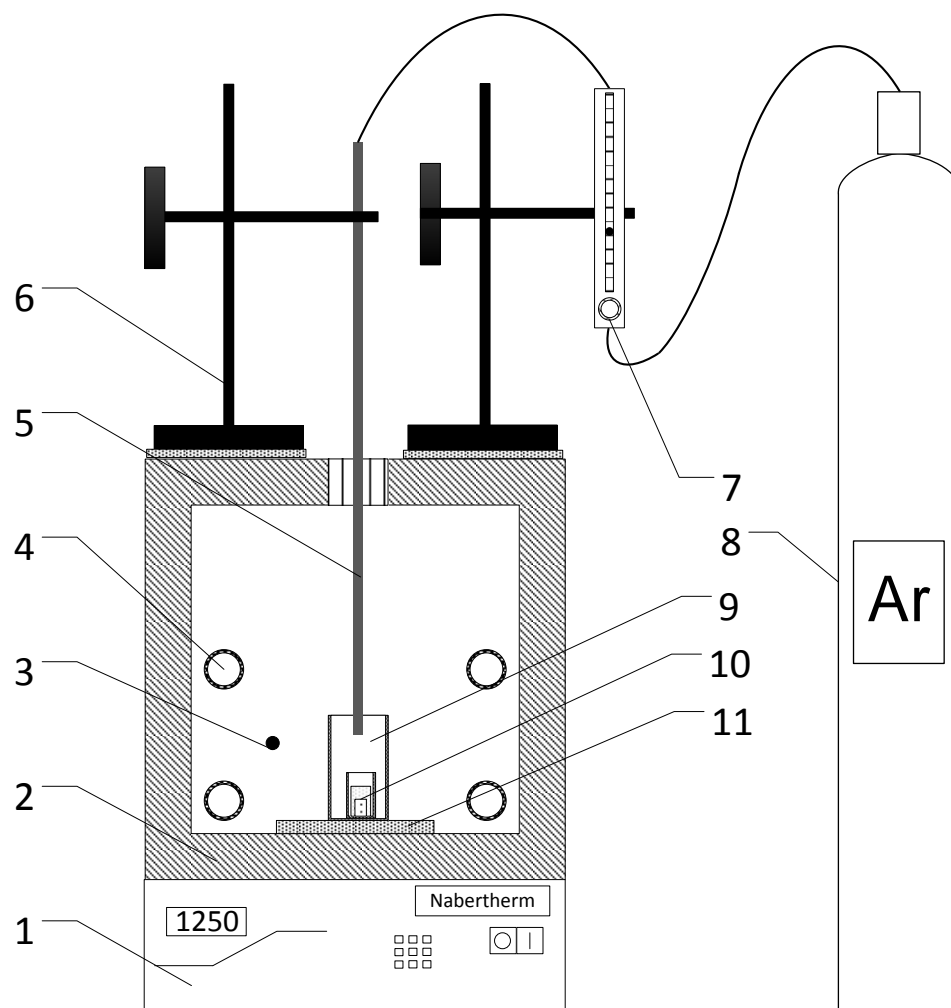
Таблица 7 – Содержание меди и свинца в сплаве образцов опытных плавок, %

Содержание в шлаке, %	Время пребывания образца в печи, мин.									
	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
(Pb)	90,50	90,70	90,87	90,99	91,30	91,44	91,52	91,54	91,50	91,57
(Cu)	9,37	9,25	9,10	9,00	8,64	8,50	8,48	8,46	8,50	8,43

По данным химического анализа можно сделать вывод о том, что концентрация компонентов практически не изменяется после выдержки расплава в течение 90 минут при температуре  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, наиболее оптимальными условиями для проведения серии опытных плавок являются: нейтральная газовая среда реактора, создаваемая инертным газом аргоном, температурный диапазон опытных плавок  $1100 - 1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время выдержки исследуемых расплавов в сдвоенных тиглях в течение 90 минут.

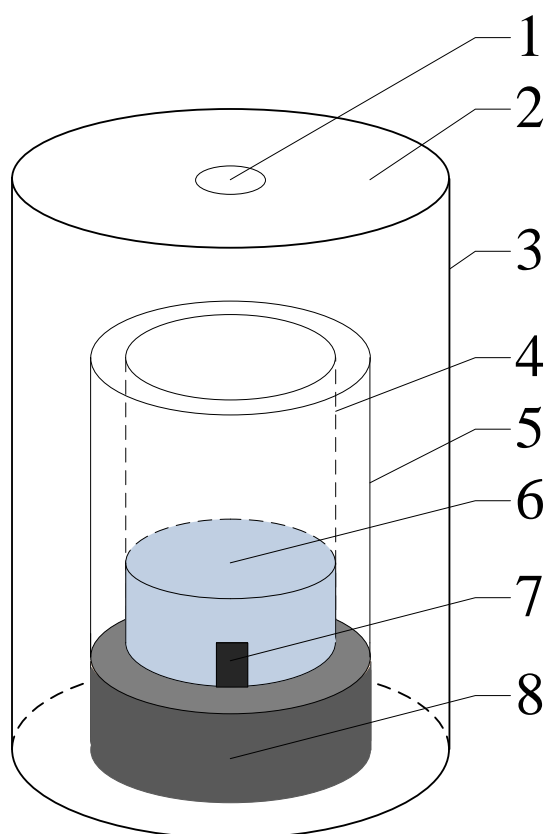
Экспериментальная установка была собрана на базе муфельной электропечи Nabertherm со сводовым отверстием для подачи в реактор, установленный внутри печи, аргона через алундовую трубку (рисунок 12). Реактор представлял собой цилиндрический алундовый тигель диаметром 100 мм, с крышкой из огнеупорного кирпича, в которой выполнено отверстие для ввода газовой трубки. При подаче аргона воздух постепенно вытеснялся из реактора, и атмосфера внутри реактора становилась инертной. Газ подавался в реактор во время нагрева и на всем протяжении плавки. Расход аргона контролировался с помощью ротаметра.



1 – контроллер лабораторной печи; 2 – электропечь; 3 - термопара; 4 – нагревательный элемент печи; 5 – трубка для подачи аргона; 6 – кронштейн; 7 – ротаметр; 8 – баллон с аргоном; 9 – тигель-реактор; 10 – сдвоенные тигли с расплавами; 11 – подставка

Рисунок 12 – Схема лабораторной установки

Опытные плавки проводились по методике сдвоенных тиглей, помещенных один в другой [63, 83]. Использование сборки из сдвоенных тиглей, когда в большом (внешнем) тигле находится навеска из медного порошка и гранулированного металлического свинца, а в малом (внутреннем) тигле – навеска исследуемого шлака, при плавке исключает механическое смешение металлического и шлакового расплавов, поскольку их взаимодействие ограничено небольшой прорезью, выполненной в донной части малого тигля (рисунок 13). Перед засыпкой навески шлака прорезь закрывали бумагой для предотвращения попадания измельченного шлака в металлическую навеску.



1 – отверстие в крышке реактора для подачи аргона; 2 – крышка реактора; 3 – тигель - реактор; 4 – малый тигель; 5 – большой тигель; 6 – шлак; 7 – прорезь в малом тигле; 8 – медно-свинцовый сплав

Рисунок 13 – Схема расположения тиглей в реакторе

После загрузки соответствующими шихтовыми навесками тиглей, малый тигель помещали в большой, и затем оба тигля размещали в реакторе, который в снаряженном виде устанавливали в предварительно разогретую муфельную печь, и включали подачу аргона в реактор.

По истечении времени плавки оба тигля извлекали из реактора и подвергали закалке с целью фиксации состояния расплавов при заданной температуре и предотвращения кристаллизации меди в отдельную фазу при медленном остывании образца.

Лабораторные плавки по освоенной и отлаженной методике проведены сериями на основе пяти синтезированных шлаков (нумерация серий соответствует нумерации шлаков в табл.), включая параллельные и контрольные опыты, по установлению температурной зависимости распределения меди между свинцом и шлаком заданного состава.



В параллельных опытах определялось среднее арифметическое значение содержания того или иного компонента в медно-свинцовом сплаве и свинцовистом шлаке для соответствующих условий. [83]

Полученные результаты химического анализа образцов, которые значительно отличались от ожидаемых, перепроверялись и для данных условий выполнялись дополнительные контрольные опыты с целью уточнения результатов.

Проведенные исследования нескольких экспериментальных образцов шлака с использованием количественного рентгеновского микроанализа показали отсутствие каких-либо механических включений меди, что свидетельствует о нахождении меди в шлаке только в растворенной форме и корректности методики проведения экспериментальных плавов.

Во всех сериях опытных плавов металлическая навеска была одинаковой по массе – 16,5 г, и постоянной по составу: 10 % Cu и 90 % Pb. Содержание меди 10 % в исходной металлической навеске было обусловлено следующим. Согласно диаграмме Pb–Cu [41] выше характеристической точки 990 °C, растворимость меди в свинце не ограничена, в то же время содержание меди в черновом металле на уровне 10 % соответствуют примерно 4-5 % Cu в исходном концентрате, что является предельным значением для осуществления процесса свинцовой шахтной плавки даже с получением медно-свинцового штейна. Масса навески шлака во всех опытах составляла 10 г.

После закалки исследуемых образцов шлаковая и металлическая фазы отделялись друг от друга и подвергались всесторонним исследованиям: количественному рентгеновскому микроанализу (на программно-аппаратном комплексе MLA 650 со сканирующим электронным микроскопом Quanta 600, FEI Company, Германия), фазовому (оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer F1, Германия), химическому (атомно-абсорбционный спектрометр – Shimadzu A-6300, Япония).

## **2.4 Результаты экспериментальных исследований**

По результатам проведенных исследований (таблицы 8, 9, рисунки 14, 15) установлено, что содержание меди в медно-свинцовом сплаве уменьшается, как с ростом температуры, так и с увеличением содержания оксида свинца в шлаке. В шлаках, напротив, наблюдается увеличение концентрации меди с ростом концентрации оксида свинца и повышением температуры. Такое поведение меди обусловлено окислением части медно-свинцового сплава, и переходом ее вместе со свинцом в оксидной форме в шлаковый расплав. С повышением температуры отмечается опережающий рост

растворимости в свинцовистом шлаке меди (на 20-45 %) по сравнению с увеличением содержания свинца в шлаке (на 10-20 %), о чем свидетельствует значительное снижение ее концентрации в сплаве (рисунок 14, а).

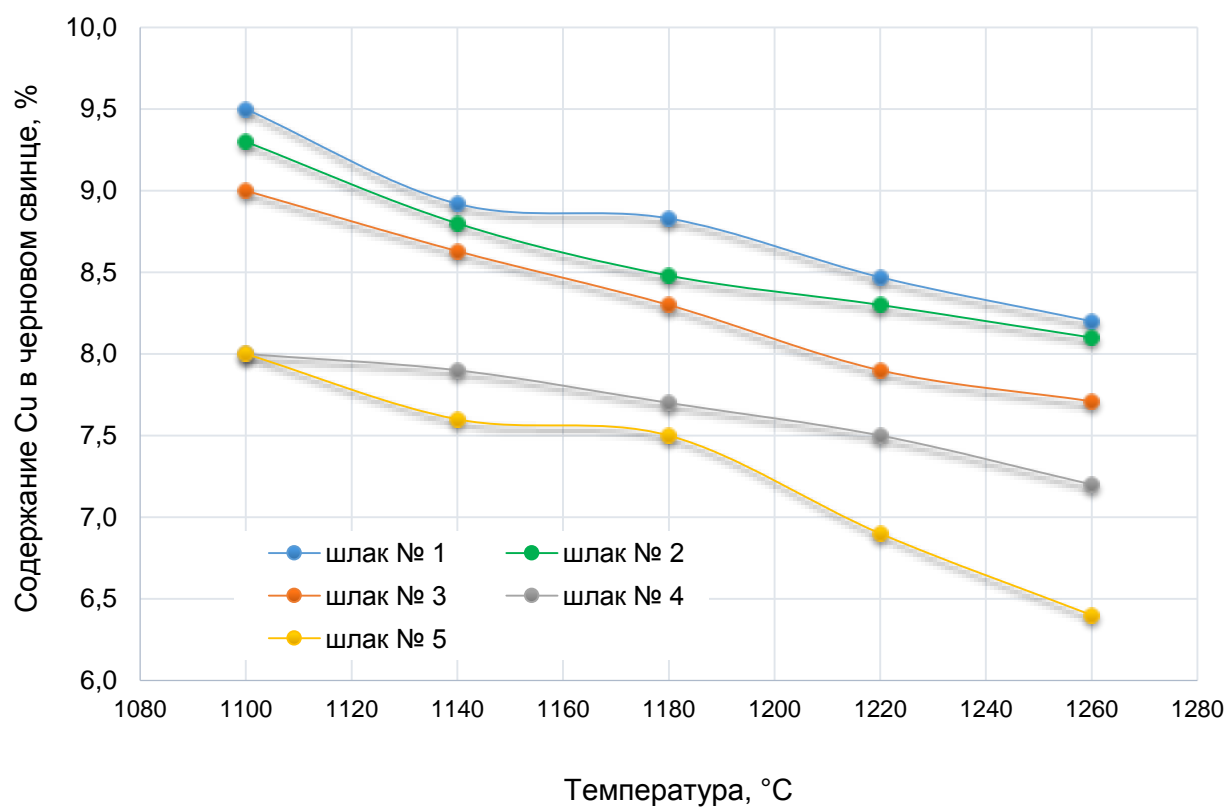
Аналогичная тенденция в поведении меди наблюдается и с повышением содержания оксида свинца в шлаке, но более значимая. Так при изменении концентрации оксида свинца в шлаке с 10 до 50 % содержание меди в шлаке увеличивается более, чем в 2 раза, в то время как для отдельного шлака, находящегося в жидкотекучем состоянии, рост температуры в интервале 1100-1260 °С увеличивает содержание меди в шлаке только на 20-30 %.

Таблица 8 – Состав медно-свинцового сплава окислительной стадии плавки

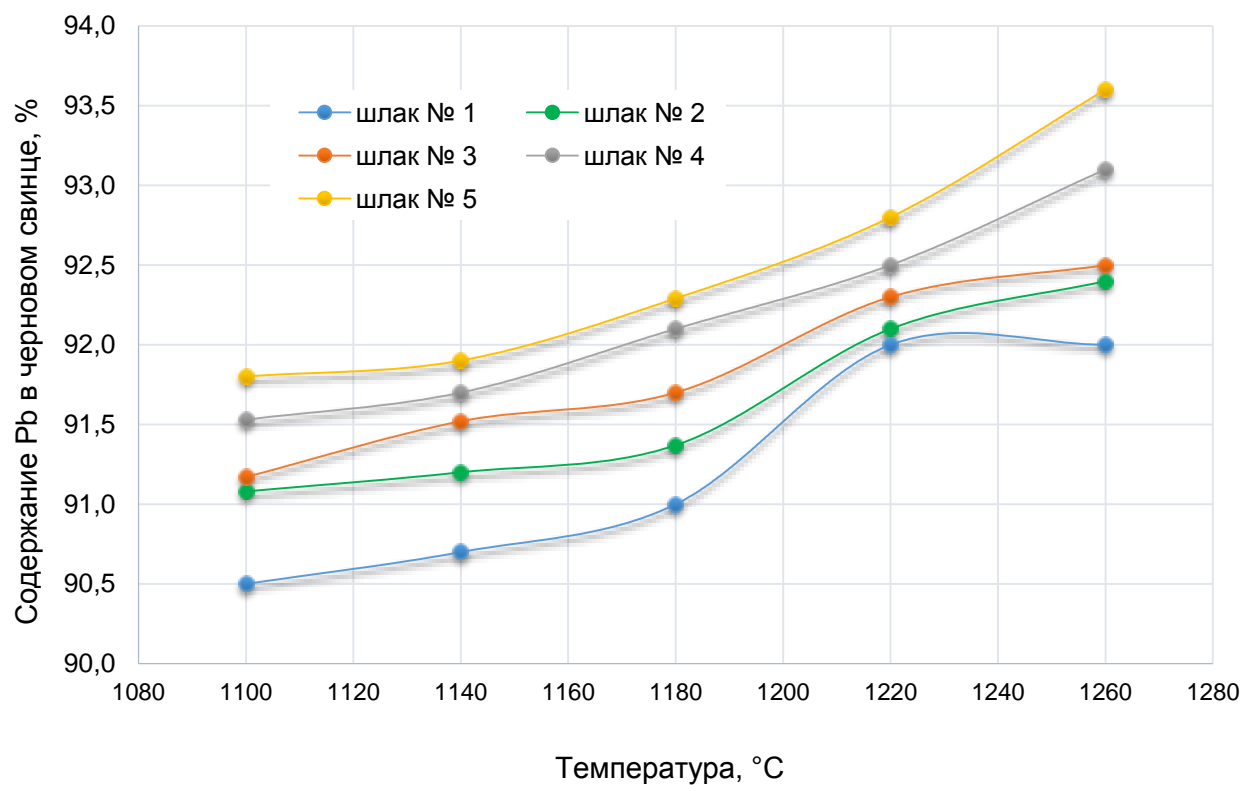
Номер шлака	Содержание в металлическом сплаве, %									
	1100 °C		1140 °C		1180 °C		1220 °C		1260 °C	
	[Pb]	[Cu]	[Pb]	[Cu]	[Pb]	[Cu]	[Pb]	[Cu]	[Pb]	[Cu]
1	90,50	9,50	90,70	9,30	91,00	9,00	92,00	8,00	92,00	8,00
2	91,08	8,92	91,20	8,80	91,37	8,63	92,10	7,90	92,40	7,60
3	91,17	8,83	91,52	8,48	91,70	8,30	92,30	7,70	92,50	7,50
4	91,53	8,47	91,70	8,30	92,10	7,90	92,50	7,50	93,10	6,90
5	91,80	8,20	91,90	8,10	92,29	7,71	92,80	7,20	93,60	6,40

Таблица 9 – Состав свинцовистого шлака окислительной стадии плавки

Номер шлака	Содержание в шлаке окислительной стадии плавки, %									
	1100 °C		1140 °C		1180 °C		1220 °C		1260 °C	
	(Pb)	(Cu)	(Pb)	(Cu)	(Pb)	(Cu)	(Pb)	(Cu)	(Pb)	(Cu)
1	10,00	0,54	12,25	0,68	16,78	0,81	18,50	0,90	18,00	0,90
2	20,00	0,64	20,75	0,86	22,00	1,19	22,70	1,20	23,40	1,31
3	30,00	1,20	31,25	1,26	31,90	1,40	32,50	1,57	32,81	1,63
4	35,75	1,45	36,87	1,60	39,70	1,74	42,10	1,90	43,40	2,09
5	46,20	1,80	47,40	1,84	48,00	2,05	48,90	2,10	51,20	2,21

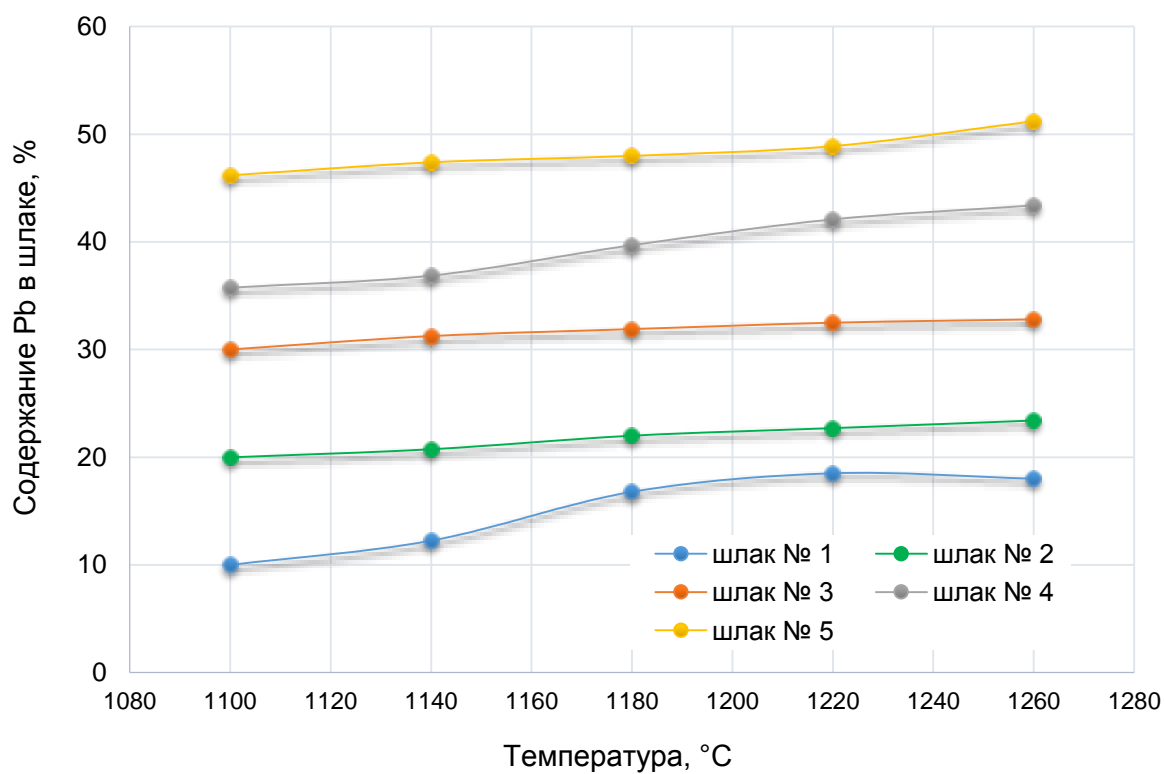


а)

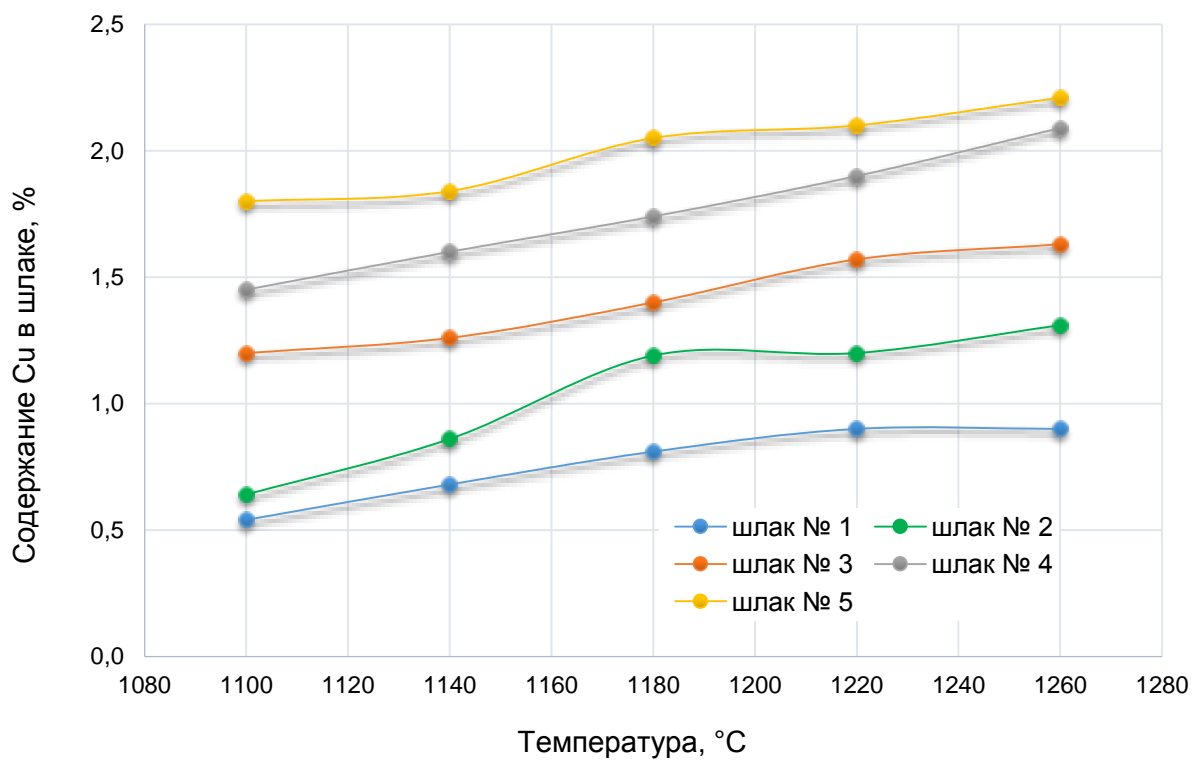


б)

Рисунок 14 – Зависимость содержания меди (а) и свинца (б) в медно-свинцовом сплаве окислительной стадии плавки от температуры



а)



б)

Рисунок 15 – Зависимость содержания свинца (а) и меди (б) в шлаке окислительной стадии плавки от температуры

Исходя из анализа полученных данных можно резюмировать, что для всего диапазона исследуемых составов шлаков наблюдается общая тенденция: значительный рост концентрации меди с увеличением содержания оксида свинца в шлаке, на фоне менее значительного увеличения концентрации меди, обусловленного повышением температуры. Содержание PbO в шлаке, как упоминалось ранее, при проведении экспериментальных плавов задает окислительный потенциал системы. Таким образом, можно заключить, что при промышленной реализации процесса влияние интенсивности (расхода и состава) дутья будет превалировать над влиянием температуры плавки.

## **2.5 Математическая обработка экспериментальных данных**

Формализация полученных экспериментальных данных в виде безразмерной величины – коэффициента распределения меди при плавке  $L_{Cu}$ , как отношения концентрации меди в медно-свинцовом сплаве [Cu] к ее концентрации в шлаке (Cu), позволила получить его численные значения для рассматриваемых условий (таблица 10, рисунки 16, 17).

Исследования вязкости высокосвинцовистых шлаковых расплавов [80] показали, что при температуре 1100-1150 °С шлаки с содержанием оксида свинца 10-30 % обладают повышенной вязкостью – 2 Па·с и более, что затрудняет нормальное осуществление окислительной стадии плавки свинцовых концентратов в печи Ванюкова. Переход меди в такие шлаковые расплавы затруднен. На рисунках 16 и 17 штриховкой обозначены области с повышенной вязкостью шлаковых расплавов, технологически нетипичные для исследуемого процесса.

Таблица 10 – Коэффициент распределения меди  $L_{Cu}$  между медно-свинцовым сплавом и шлаком окислительной стадии плавки

Температура, °C	Номер шлака				
	1	2	3	4	5
1100	17,593	13,938	7,358	5,841	4,457
1140	13,676	11,579	6,730	5,188	4,402
1180	11,111	7,252	5,929	4,540	3,761
1220	8,889	6,583	4,904	3,947	3,429
1260	8,889	5,802	4,601	3,301	2,896

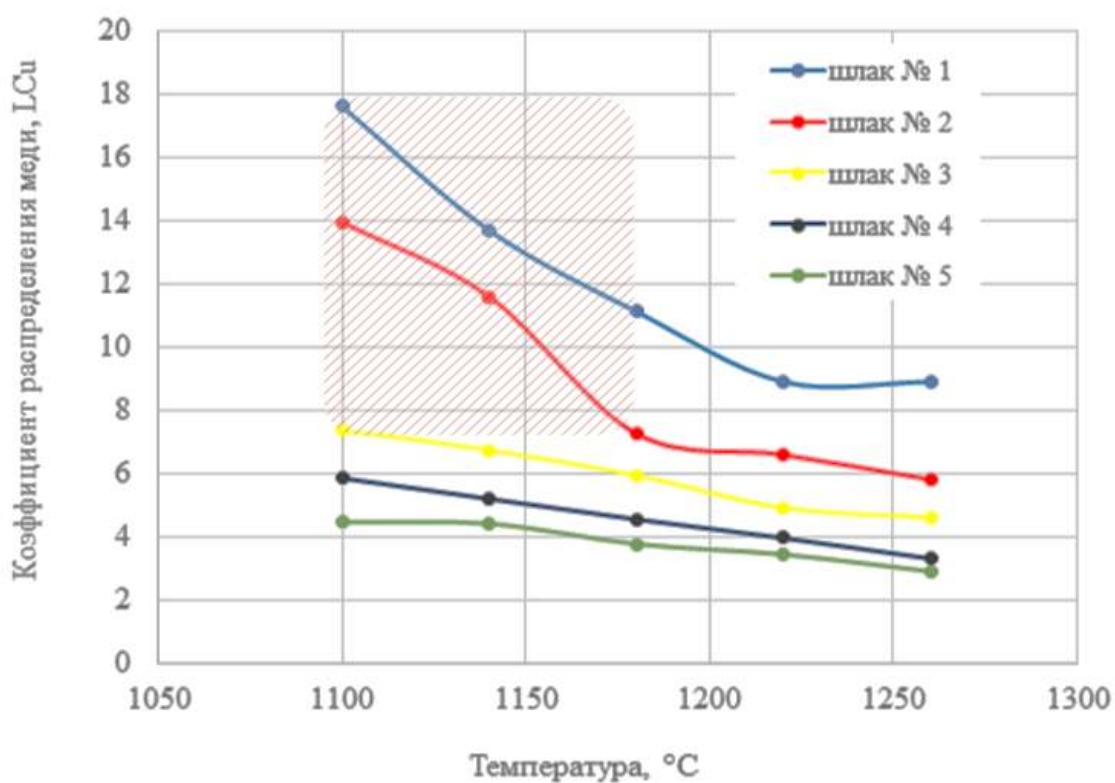


Рисунок 16 – Зависимость коэффициента распределения меди от температуры при окислительной плавке

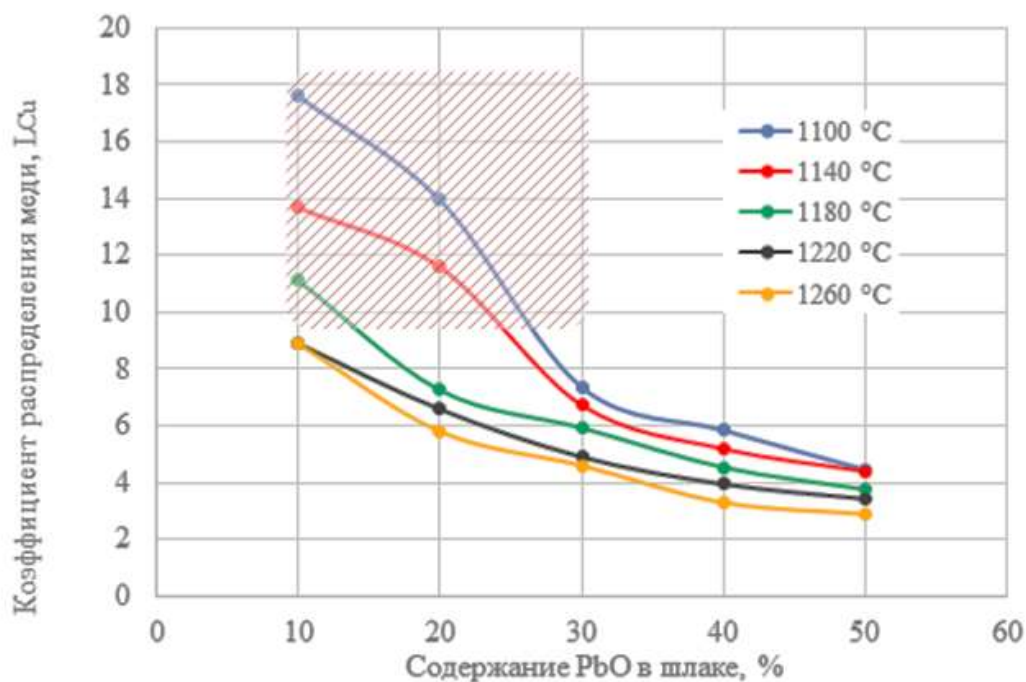


Рисунок 17 – Зависимости коэффициента распределения меди от содержания PbO в шлаке при окислительной плавке

Коэффициент распределения меди для исследуемых металл-шлаковых систем в заданном интервале температур и содержании PbO в шлаке изменяется в достаточно широких пределах: от 2–3 до 17–18. Это указывает на то, что большая часть меди исходного сырья будет переходить, как и предполагалось, в черновой металл. В зависимости от создаваемых в плавильной камере ПВ условий переход меди в черновой свинец может изменяться от 65 до 95 %, а в высокосвинцовистый плавильный шлак будет переходить, соответственно, от 35 до 5 % меди, поступающей на плавку с концентратом.

Коэффициент распределения меди является величиной безразмерной, масса навески не влияет на его значение и была выбрана с целью получения более надежных данных при проведении исследований образцов, например, при проведении количественного рентгеновского микроанализа. Поэтому полученные в ходе экспериментов данные могут быть применимы к любому количеству меди, поступающему в систему, так как поведение меди в большей степени зависит от температуры процесса и состава фаз, и почти не зависит от их количества и соотношения.

Методом регрессионного анализа экспериментальных данных получена зависимость коэффициента распределения меди от температуры и содержания оксида свинца в шлаке (коэффициент корреляции 0,97):

$$L_{Cu} = 49,47 - 0,03(\pm 0,02) T - 0,209(\pm 0,006) (PbO), \quad (11)$$

где T – температура процесса плавки, °C, (PbO) – концентрация PbO в шлаке, %.



Полученное регрессионное уравнение распределения меди между медно-свинцовым сплавом и высокосвинцовистым шлаком, интегрированное в математическую модель равновесного выхода фаз в процессе Ванюкова, позволяет теоретически обоснованно прогнозировать составы черного свинца и свинцовистого шлака окислительной плавки низкосортных свинцовых медьсодержащих концентратов как для процесса Ванюкова, так для других барботажных процессов, осуществляемых в бесштейновых режимах плавки.

## 2.6 Изучение микроструктуры шлаковых расплавов

Для определения ассоциированности растворенной меди с фазовыми структурами высокосвинцовистого шлакового расплава были проведены дополнительные микрорентгеноспектральные исследования на контрольных образцах шлака с содержанием меди 1,4 % с различной степенью раскристаллизации (рисунок 18). Установлено, что шлак, подвергнутый быстрой закалке в воде (рисунок 18, а) представляет собой гомогенный расплав – стекловидную массу, в котором медь распределена равномерно по всему объему шлака, что в наибольшей степени соответствует реальному жидкому состоянию расплава. В шлаке, подвергнутом закалке на воздухе (рисунок 18, б) наблюдается его незначительная кристаллизация, при этом распределение меди неравномерное. Хотя медь присутствует во всем объеме шлака, большая ее часть ассоциирована с фазами, содержащими оксиды железа. При более глубокой раскристаллизации, достигнутой медленным охлаждением контрольного образца вместе с остыванием печи, медь почти полностью связана с железосодержащими фазами (рисунок 18, в).

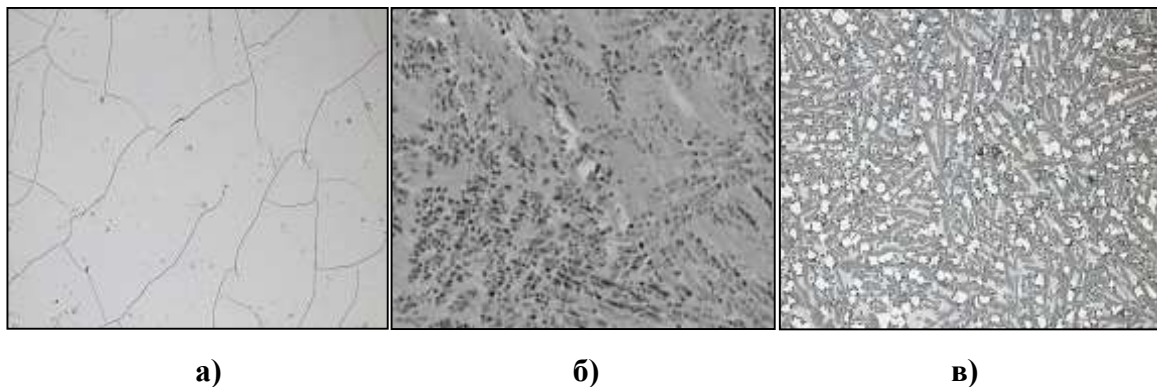


Рисунок 18 – Структуры образцов шлаковых расплавов: а) закаленный ( $\times 2000$ ); б) частично раскристаллизованный ( $\times 3000$ ); в) раскристаллизованный ( $\times 1500$ )

На рисунке 19 показана структура образца синтезированного шлака № 3, не содержащего медь – до проведения экспериментов по изучению распределения меди, наиболее характерного для технологического процесса окислительной плавки свинцового концентрата. Основные структурообразующие фазы шлака приблизительно соответствуют: плёту PbO (точки 1 и 3), гематиту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (точки 2, 4, 6), силикату кальция CaO×SiO<sub>2</sub> (точка 5) и ферриту свинца PbO×Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (точка 7) (таблица 11).

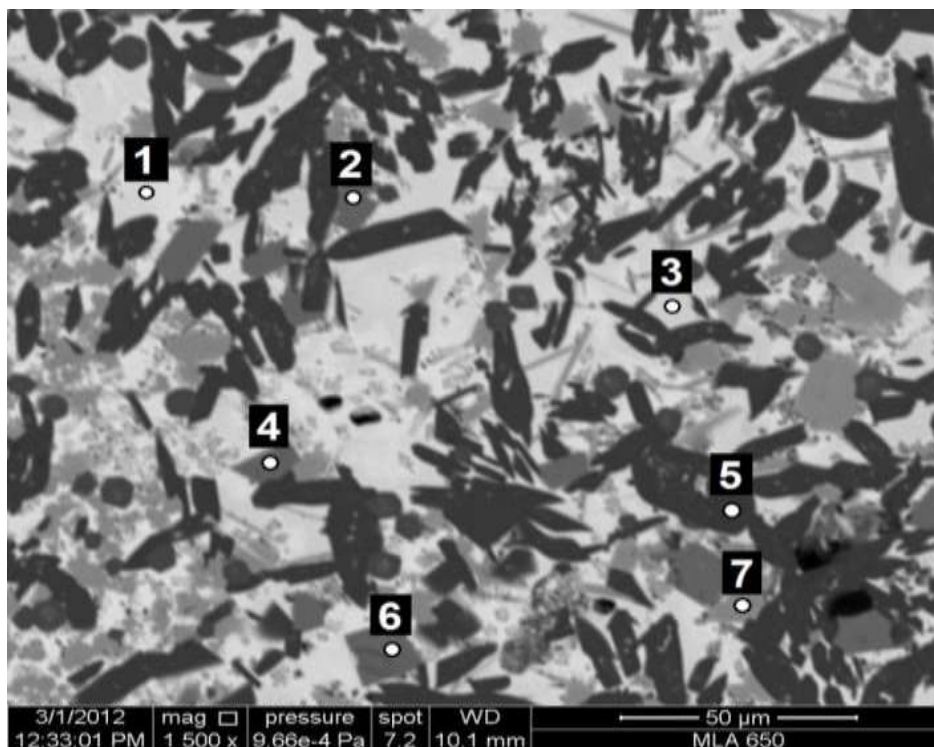


Рисунок 19 – Структура шлакового расплава контрольного опыта

Таблица 11 – Состав выбранных точек в контрольном образце

№ точки	Pb	O	Fe	Si	Ca	Al
1	71,86	9,43	10,33	5,58	2,80	–
2	1,65	16,99	78,96	–	0,60	–
3	68,82	9,73	10,15	6,05	3,88	1,36
4	–	16,95	81,15	–	–	0,64
5	–	28,89	–	30,38	40,72	–
6	2,01	16,64	79,43	–	–	0,72
7	21,62	15,19	61,54	–	0,59	1,07

Количественный рентгеновский микроанализ выполнялся на программно-аппаратном комплексе MLA System (рисунок 20), состоящем из электронного сканирующего микроскопа (SEM Quanta 650), двух энергодисперсионных детекторов EDAX Silicon Drift Detectors и интегрированного программного обеспечения MLA Suite производства FEI Company.



Рисунок 20 – Программно-аппаратный комплекс MLA System  
РТПМС НИТУ «МИСиС»

Наличие в установке энергодисперсионных спектрометров позволило не только выполнить количественный рентгеновский микроанализ в отдельных точках, но и получить карты распределения элементов по площади шлифа, что является очень важным для изучения поведения меди. Определение количественных характеристик в выбранной точке происходит за счет регистрации отраженных, или другими словами обратно-рассеянных, электронов. С увеличением среднего атомного номера образца растет упругое рассеяние электронов падающего пучка и, соответственно, доля отраженных электронов увеличивается. Отражение электронов от плоской массивной мишени однозначно зависит от атомного номера мишени, то есть изменение коэффициента отражения в зависимости от состава бинарной системы носит линейный характер и, для сильно различающихся по атомному номеру бинарных систем, возможен количественный анализ на основе отраженных электронов. Современные детекторы позволяют получать контраст лучше  $0,1 \cdot Z$ , что позволяет эффективно выявлять и изучать микронеоднородности мишени по составу [86].

Результаты проведенных анализов на контрольных образцах шлаков № 1, 2 и 3 представлены на рисунках 21, 22, и 23, соответственно. В исследуемых образцах шлаков были обнаружены следующие фазы: глёт  $PbO$ , гематит  $Fe_2O_3$ , силикат кальция  $CaO \times SiO_2$ , феррит свинца  $PbO \times Fe_2O_3$  и другие. С ростом концентрации  $PbO$  в исходном шлаке образования новых фаз в конечном шлаке не замечено.



Рисунок 21 – Микроструктура шлака контрольного опыта № 1,  
увеличение –  $\times 3000$

Таблица 12 – Состав выбранных точек в контрольном шлаке № 3

Точка	Содержание компонентов, % масс.					
	$PbO$	$CuO$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$
1	30,92	1,41	25,58	18,14	18,66	5,29
2	31,07	1,43	25,76	18,13	18,62	4,99
3	30,90	1,41	25,82	17,87	18,69	5,31

На рисунке 21 представлена микроструктура шлака контрольного опыта № 1 (содержание  $PbO = 30\%$ ,  $T = 1180\text{ }^{\circ}C$ ) после быстрой заковки шлакового расплава в воде, которая дает возможность оценить структуру шлака при температуре ведения процесса, когда шлак находится в гомогенном состоянии и входящие в его состав элемент почти равномерно распределены по всему объему шлака. Состав указанных на рисунке точек

почти полностью идентичен, вследствие отмеченной выше гомогенной структуры расплава (таблица 12).

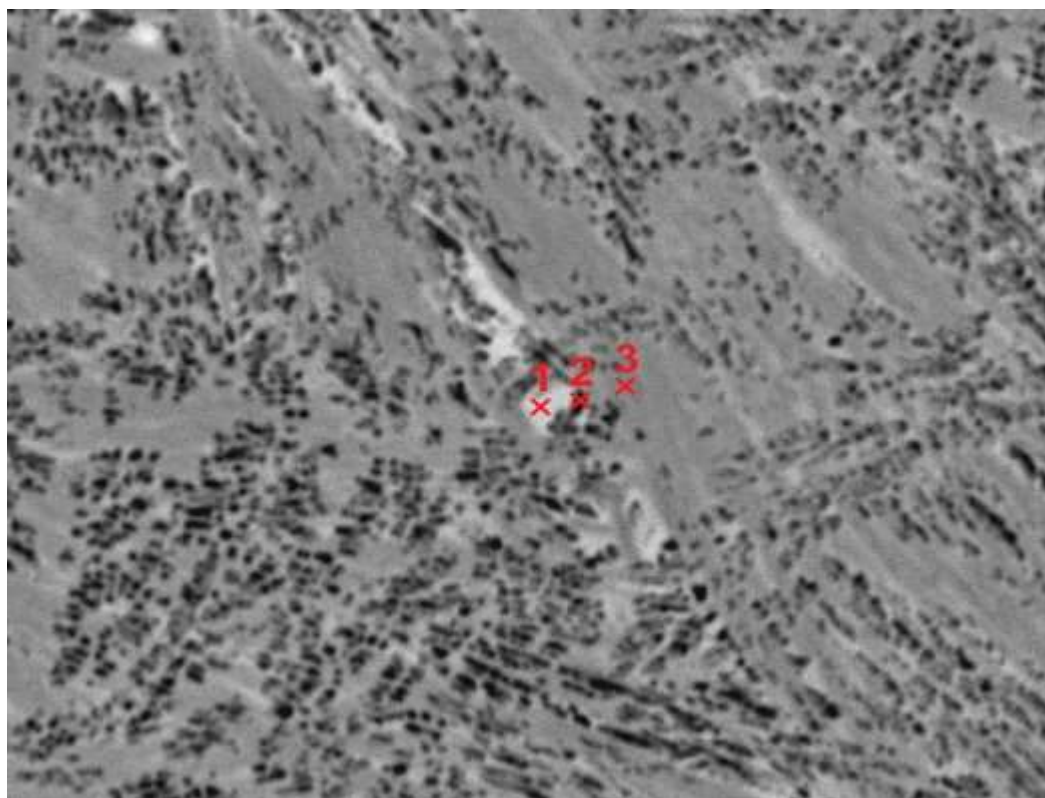


Рисунок 22 – Микроструктура шлака контрольного опыта № 2,  
увеличение –  $\times 3000$

Таблица 13 – Состав выбранных точек в контрольном шлаке 2

Точка	Содержание компонентов, % масс.					
	PbO	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	47,21	1,19	15,04	12,60	22,35	1,61
2	34,60	1,01	7,71	32,96	18,73	4,99
3	20,82	2,89	38,92	17,78	19,59	0,00

На рисунке 22 представлена микроструктура шлака контрольного опыта № 2 (содержание PbO = 30%, T = 1180 °C) после остывания шлакового расплава на воздухе, которая дает возможность оценить структуру шлака в начале кристаллизации, когда из гомогенного шлакового расплава начинают выкристаллизовываться фазы. Наибольшее количество меди сконцентрировано в основной фазе шлака, с повышенным количеством оксида железа III (точка 3) (таблица 13).



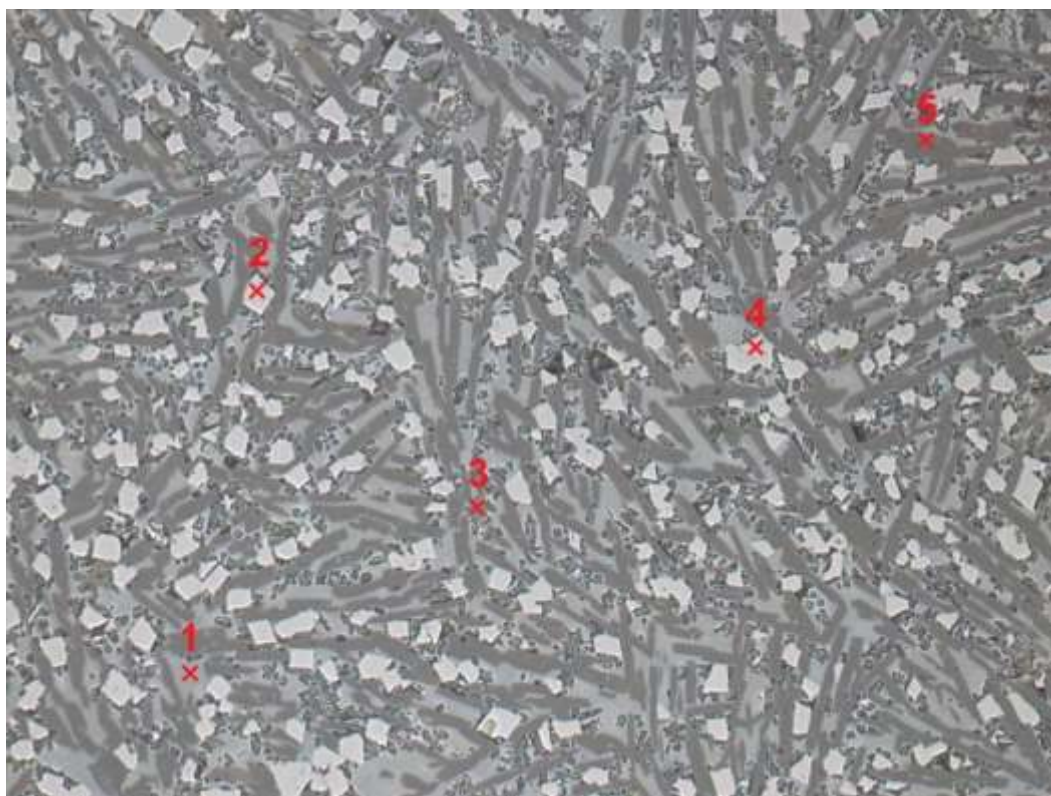


Рисунок 23 – Микроструктура шлака контрольного опыта № 3,  
увеличение –  $\times 1500$

Таблица 14 – Состав выбранных точек в контрольном шлаке № 1

Точка	Содержание компонентов, % масс.					
	PbO	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	23,84	3,19	68,76	2,34	0,81	1,06
2	75,86	0,13	10,33	5,63	7,95	0,1
3	0	0,04	4,84	50,38	40,72	4,02
4	76,21	0,18	9,97	5,99	7,56	0,09
5	1,07	0,07	1,04	51,41	46,02	0,39

На рисунке 23 представлена микроструктура шлака контрольного опыта № 3 (содержание PbO = 30 %, T = 1180 °C) после остывания шлакового расплава вместе с печью, которая дает возможность оценить структуру шлака после медленной кристаллизации расплава. Медь, присутствующая в расплаве почти полностью ассоциирована с фазой, содержащей наибольшее количество железа (точка 1) (таблица 14).

Для подтверждения элементного состава фаз было проведено картирование (рисунок 24). Если наложить карты распределения химических элементов (рисунки 24б-

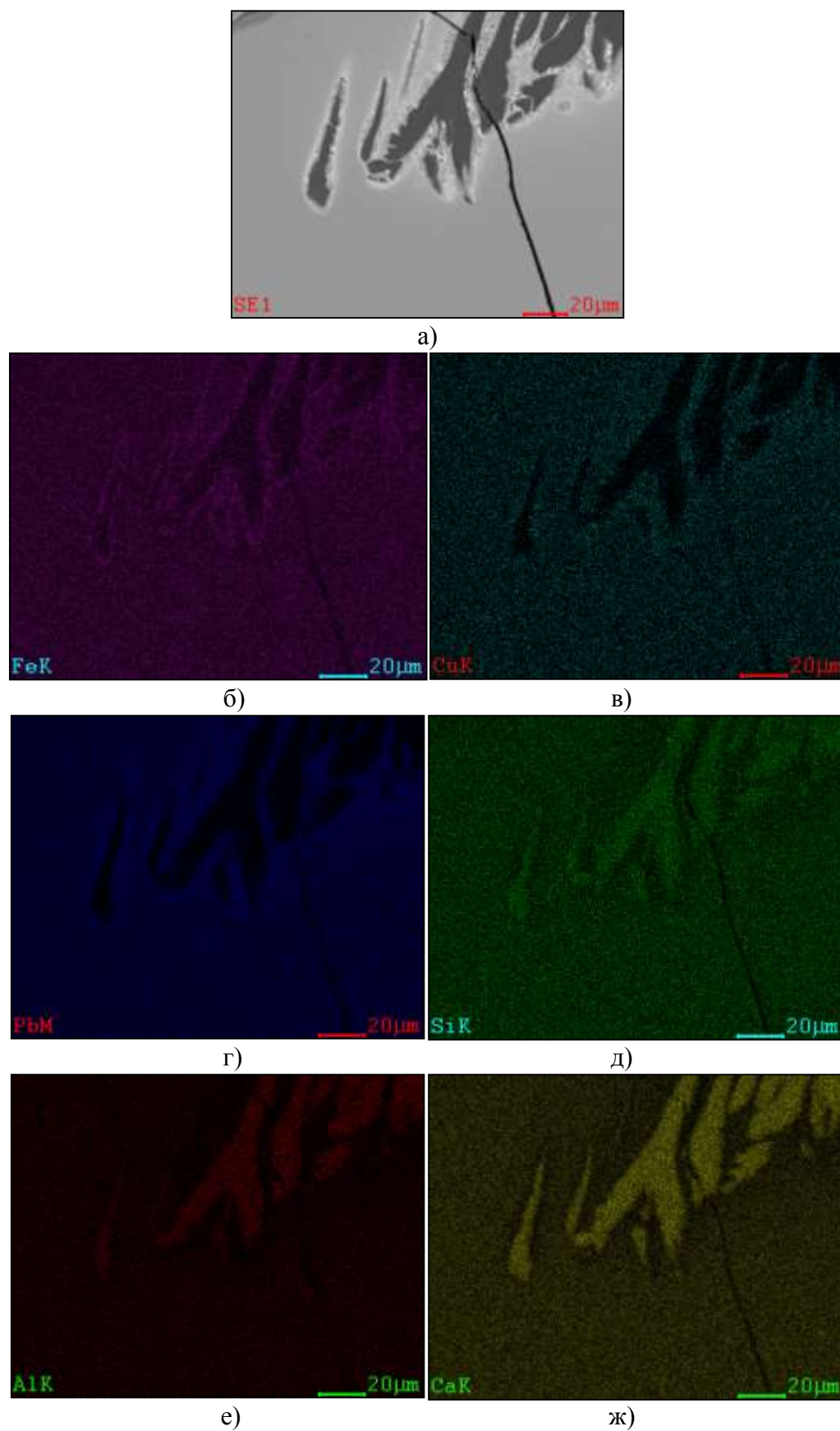


Рисунок 24 – Изображение во вторичных электронах (а); картирование на этом участке по Cu (б), Fe (в), Pb(г), Si (д), Al (е), Ca (ж)

20е) на микроструктуру шлака (рисунок 24а), то получим, что темные зерна в основном состоят из оксидов кальция и алюминия. Оксиды свинца, железа и меди практически

равномерно распределились по всей структуре шлака, за исключением зерен силиката кальция, что и подтверждается химическим составом обнаруженных фаз. Проведенное исследование микроструктуры позволяет получить более полные и глубокие знания о поведении меди, что позволит выдавать более точные и обоснованные технологические рекомендации.

## **2.7 Обсуждение полученных результатов**

Можно предположить, что на окислительной стадии плавки в ПВ механизм перехода меди в шлак будет заключаться в окислении части сульфидной меди исходного концентрата до ее оксида за счет высокого окислительного потенциала шлаковой системы  $PbO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ , создаваемого в фурменной зоне кислородсодержащим дутьем, при соответствующих температурных условиях. Изменением расхода дутья по отношению к потоку поступающего концентрата и температуры плавки можно управлять поведением меди, перераспределяя ее между черновым свинцом и высокосвинцовистым шлаком в зависимости от необходимости решения технологических задач.

Невысокая концентрация меди в шлаковых расплавах, содержащих до 20% оксида свинца при температурах до 1220 °С, объясняется тем, что при этих температурах исследуемые шлаки обладают невысокой жидкотекучестью (вязкость шлаков – 2 Па·с и более), в связи с чем, диффузия меди от границы раздела фаз в глубь шлакового расплава осложнена. Вследствие недостаточной диффузии приграничный слой свинцовистого шлака обогащен медью относительно всего объема шлака, поэтому концентрация меди во всем объеме шлака является незначительной.

При осуществлении процесса прямой плавки черного свинца из свинцовых медистых концентратов, в особенности низкосортных, существует вероятность образования шлаковых расплавов с пониженным содержанием свинца – «технологически нетипичный» шлак. Это может быть связано с низким качеством поступающего в переработку свинцового сырья, содержащего достаточно большие количества металлов-спутников меди, цинка и др., а также с возможными ошибками в шихтовке различных типов концентратов и полупродуктов.

Специфика свинцового производства, проявляющаяся в том, что при переработке свинцового сырья (как рудного, так и вторичного) в большинстве своем используются аппараты небольшой единичной мощности, ванны расплавов в которых относительно небольшие, также должна учитываться при разработке новой или совершенствовании существующей технологии. Это обусловлено тем, что загружаемые в рабочее



пространство печи порции или потоки шихты даже с небольшими отклонениями способны оказывать значительное влияние на состояние ванны расплава и вносить существенные изменения в ход процесса плавки. В таком случае «технологически нетипичный» шлак образуется не только в плавильной камере, но и поступает в восстановительную камеру печи. При этом могут быть в первую очередь нарушены механизмы распределения меди между медно-свинцовым сплавом и формирующимся свинцовистым шлаком. В случае их развития возможны серьезные нарушения в осуществлении процесса плавки вплоть до ее прекращения, например, из-за потери температурного хода плавки со всеми вытекающими последствиями.

С целью предотвращения образования «некондиционных» шлаковых расплавов, по результатам проведенных экспериментов была ограничена область составов свинцовистых шлаков, затрудняющих нормальное осуществление процесса окислительной плавки, и определены температурные условия ее нормального протекания.

Вместе с тем экспериментальные данные по гомогенности медно-свинцовых сплавов (во всех экспериментах отсутствовало расслаивание медно-свинцовых сплавов с выделением меди) дают основание предполагать, что при осуществлении окислительной плавки имеются реальные возможности переработки низкосортных свинцовых концентратов, содержащих до 5 % меди, по двухслойной системе: черновой металл – высокосвинцовистый шлак, полностью исключив образование медно-свинцового штейна.

Исходя из результатов микроструктурного анализа можно сделать вывод о том, что медь, растворенная в шлаке, как и предполагалось, ассоциирована в первую очередь с железосодержащими фазами.

Как показали исследования структуры шлаковых расплавов [87], крупность зерен составляет от 10 до 30 мкм. При последовательном измельчении шлака в мельнице и роллер-прессе до этой крупности теоретически возможно последующее разделение компонентов свинцовистого шлака магнитными и флотационными методами с селективным выделением железосодержащих фаз, в которых содержится почти вся перешедшая в шлак медь.

## 2.8 Выводы по главе 2

1. Разработана методика исследования распределения меди между медно-свинцовым сплавом и шлаком, основанная на лабораторной плавке в «сдвоенных тиглях» в инертной среде и в контролируемой атмосфере с заданным окислительным потенциалом, применительно к условиям прямого получения черного свинца из низкокачественных медьсодержащих свинцовых сульфидных концентратов.

2. Синтезированы шлаковые расплавы на основе системы  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с содержанием оксида свинца от 10 до 50 % при постоянном отношении  $\text{CaO:SiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$ , равном 3:3:4, для проведения опытных плавов.

3. Получены новые данные по распределению меди между медно-свинцовым сплавом, содержащим до 10 % Cu, и шлаковыми расплавами системы  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (10-50 % PbO) применительно к окислительной плавке свинцовых концентратов по способу Ванюкова в интервале температур 1100-1260 °С, которые также могут быть использованы в качестве справочных.

4. Методом регрессионного анализа получена зависимость коэффициента распределения меди  $L_{\text{Cu}}$  между медно-свинцовым сплавом и высокосвинцовистым шлаком от температуры и содержания оксида свинца в шлаке для условий прямой выплавки черного свинца из низкокачественных медистых концентратов.

5. Исследована структура и строение шлаковых расплавов с высоким содержанием оксида свинца, синтезированных для проведения лабораторных экспериментов, установлены особенности распределения меди между фазами шлака при его охлаждении.

6. Экспериментально установлена гомогенность медно-свинцовых сплавов, содержащих до 10 % меди во всем температурном диапазоне лабораторных плавов, что подтверждает возможность полного исключения образования медно-свинцового штейна при окислительной плавке свинцовых сульфидных концентратов, содержащих до 5 % меди, на черновой свинец и высокосвинцовистый шлак.

7. Выявлена область составов свинцовистых шлаков, затрудняющих нормальное осуществление процесса окислительной плавки низкокачественных свинцовистых медистых концентратов, и определены температурные условия ее нормального протекания.

8. Установлена возможность разделение компонентов раскристаллизованного свинцовистого шлака магнитными и флотационными методами с селективным выделением железосодержащих фаз, в которых содержится перешедшая в шлак медь.

### **3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ШЛАКА**

Второй стадией переработки низкосортного свинцового медистого сульфидного сырья с применением барботажного процесса Ванюкова без образования медно-свинцового штейна является восстановительная обработка высокосвинцовистого шлака с переводом свинца и меди в черновой свинец и получением отвального по содержанию цветных металлов (свинца и меди) шлака. Эта стадия также осуществляется в условиях интенсивного перемешивания шлакового расплава газообразным дутьем в состоянии, близком к равновесию. В результате восстановительной обработки высокосвинцовистых шлаков получают черновой свинец и отвальные шлаки с содержанием свинца не более 1–2 %.

При переработке медьсодержащего сырья с окислительной стадии поступает свинцовистый шлак с относительно невысоким содержанием меди (не более 2,2 % Cu [87]). В отвальных же шлаках содержание меди редко превышает 0,3 %. Таким образом можно сделать вывод, что большая часть меди переходит в восстанавливаемый из высокосвинцовистого шлака черновой свинец. Учитывая повышенную температуру плавки (~1300 °C) растворимость меди в черновом свинце не ограничена [41] и выпуск медьсодержащего чернового свинца из рабочей зоны печи может осуществляться без затруднений, вызванных кристаллизацией меди на стенках горна и сифонного канала печи, так как свинец в этом случае значительно перегрет относительно температуры начала кристаллизации меди.

Для изучения особенностей поведения меди и технологических особенностей ведения процесса на восстановительной стадии плавки был проведен ряд экспериментов, направленных на получение уточненных данных по распределению меди между продуктами восстановительной плавки высокосвинцовистого шлака и определению граничных условий протекания процесса.

#### **3.1 Теоретические положения восстановительной плавки**

Возможность восстановления оксидов металлов из шлакового расплава и ее полнота зависят от величины парциального давления кислорода в газовой фазе, создаваемого смесью газов – CO и CO<sub>2</sub>, образующихся по обратимой реакции



Согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы системы будет равно 2. Это означает, что равновесные концентрации CO и CO<sub>2</sub> являются функциями температуры и давления.

Константа равновесия для реакции (12) будет иметь вид:

$$K_p = P_{CO_2} / (P_{CO} \cdot (P_{O_2})^{1/2}), \text{ следовательно, } (P_{O_2})^{1/2} = (P_{CO_2} / P_{CO}) (1/K_p).$$

Температурная зависимость константы равновесия реакции (12) может быть выражена уравнением [75]:

$$\lg K_p = 14784/T - 4,534 \quad (13)$$

При температуре около 700 °С константа равновесия реакции близка к единице. Это означает, что в области умеренных температур реакция (12) практически полностью обратима. При высоких температурах реакция необратимо протекает в направлении образования CO, а при низких температурах в обратном направлении.

Для осуществления процесса восстановительной обработки шлакового расплава используется твердый углерод в таком количестве, чтобы отношение  $P_{CO_2}/P_{CO}$ , образующееся в результате протекания реакции Будуара



соответствовало отношению  $P_{CO_2}/P_{CO}$  по реакции (12), то есть определенному  $P_{O_2}$  для заданной температуры и давления.

При анализе температурной зависимости реакции Будуара можно выделить три температурные области:

1 – область низких температур (до 400 °С). При низких температурах содержание CO<sub>2</sub> в составе равновесной смеси газов приближается к 100 %. Поэтому при низких температурах существуют термодинамические предпосылки для необратимого протекания реакции в направлении распада CO;

2 – область умеренных температур (400-1000 °С). В этой области равновесный газ содержит соизмеримые количества CO и CO<sub>2</sub>, а реакция является практически полностью обратимой;

3 – область высоких температур (более 1000 °С). В этой области содержание CO в равновесном газе приближается к 100%. Это означает, что в присутствии твердого углерода CO<sub>2</sub> не устойчив и должен полностью превращаться в CO.

Расчетные значения равновесного  $P_{O_2}$  в зависимости от температуры и отношения  $P_{CO_2}/P_{CO}$  приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Зависимость парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  (атм) от температуры и отношения  $P_{CO_2}/P_{CO}$

T, °C	$P_{CO_2}/P_{CO}$				
	0,1	0,5	1	5	10
500	$2,70 \cdot 10^{-16}$	$1,35 \cdot 10^{-15}$	$2,70 \cdot 10^{-15}$	$1,35 \cdot 10^{-14}$	$2,70 \cdot 10^{-14}$
700	$2,15 \cdot 10^{-12}$	$1,07 \cdot 10^{-11}$	$2,15 \cdot 10^{-11}$	$1,07 \cdot 10^{-10}$	$2,15 \cdot 10^{-10}$
1000	$8,68 \cdot 10^{-9}$	$4,34 \cdot 10^{-8}$	$8,68 \cdot 10^{-8}$	$4,34 \cdot 10^{-7}$	$8,68 \cdot 10^{-7}$
1100	$6,07 \cdot 10^{-8}$	$3,03 \cdot 10^{-7}$	$6,07 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$6,07 \cdot 10^{-6}$
1150	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$0,71 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$0,71 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
1200	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$3,19 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$
1250	$6,83 \cdot 10^{-7}$	$3,41 \cdot 10^{-6}$	$6,83 \cdot 10^{-6}$	$3,41 \cdot 10^{-5}$	$6,83 \cdot 10^{-5}$
1300	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$0,70 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$0,70 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
1350	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$

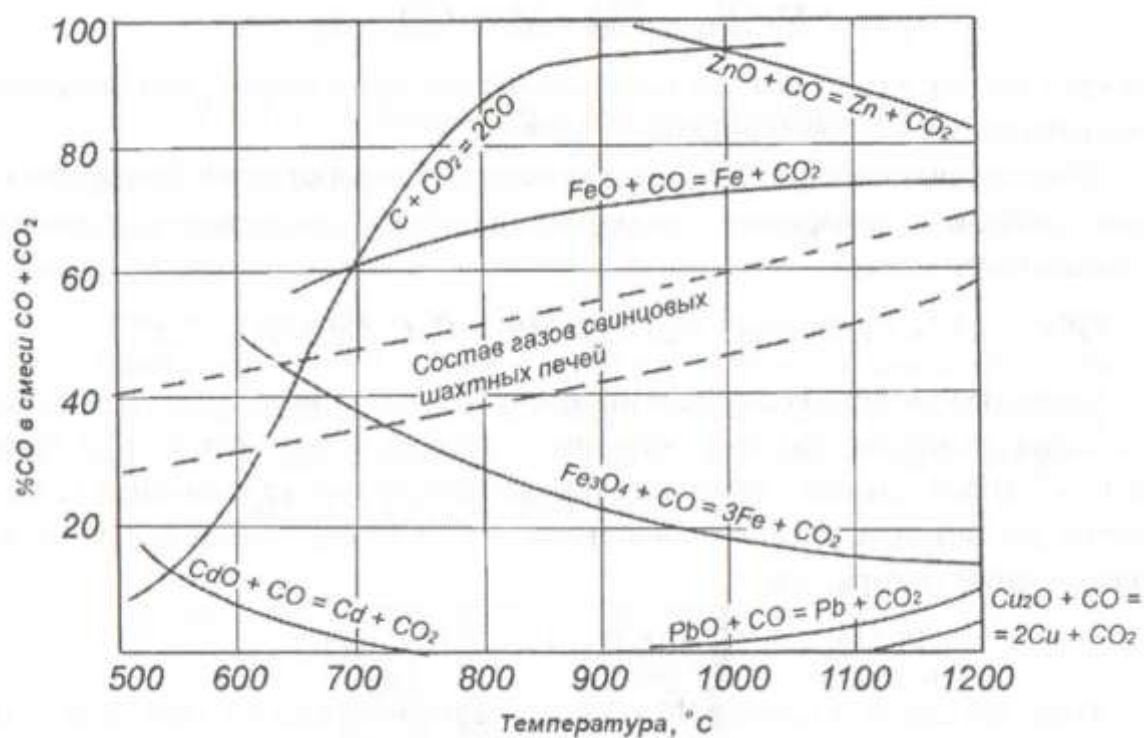


Рисунок 25 – Диаграмма кривых равновесия реакций[6]

Из диаграммы кривых равновесия реакций восстановления оксидов металлов (рисунок 25) следует, что для восстановления чистых оксидов свинца и меди требуются слабо восстановительные условия –  $P_{CO_2}/P_{CO} \sim 9$  при температуре 1250-1300 °C. В исследуемых многокомпонентных шлаковых системах оксиды свинца и меди присутствуют в значительно меньших концентрациях и не в свободном состоянии. По всей видимости парциальное давление кислорода, обеспечивающее протекание

восстановления оксидов из шлаковых расплавов, должно быть значительно меньше, чем для чистых оксидов. Поэтому для проведения экспериментальных плавов, моделирующих восстановительную стадию процесса Ванюкова, был выбран диапазон  $P_{O_2}$  от  $7 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  атм, задаваемый отношением  $P_{CO_2}/P_{CO} = 1$  при 1250-1300 °С, характерный для процесса восстановительной шахтной плавки свинцового агломерата.

### 3.2 Синтез шлаков

Состав отвальных шлаков после восстановительной обработки высокосвинцовистого шлака, поступающего из окислительной зоны печи выбирался на основе анализа отвальных шлаков других способов переработки свинцового сульфидного сырья а также проведенных ранее экспериментов [87].

Для проведения лабораторных экспериментов по исследованию распределения меди между черновым свинцом и отвальным шлаком в условиях восстановительной плавки свинцовистых шлаков были синтезированы оксидные расплавы, моделирующие отвальные шлаки свинцового производства, на основе системы FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> содержащие, %: CaO 19–24; SiO<sub>2</sub> 30–35; FeO 40–45, PbO до 2. Состав отвальных шлаков для переработки низкосортных медистых свинцовых концентратов в ПВ выбирался на основе анализа составов отвальных шлаков других способов переработки свинцового сульфидного сырья, а также проведенных ранее экспериментов

Методика синтеза отвальных шлаков идентична методике, описанной ранее в главе 2, при синтезе шлаковых систем окислительной стадии плавки. Ввиду высокой химической активности шлаковых расплавов был проведен химический анализ синтезированного шлака (рисунок 26, таблица 16) [81].

Таблица 16 – Химический состав синтезированных шлаков восстановительной плавки

Номер шлака	Содержание, %				
	PbO	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1,43	43,60	34,95	19,50	0,52
2	1,67	44,10	34,06	19,90	0,27
3	1,54	44,00	30,74	23,41	0,31
4	1,74	45,11	29,10	23,70	0,35
5	1,52	40,76	34,58	22,60	0,54



Рисунок 26 – Тигель с синтезированным расплавом (а) и исходной навеской шихты (б)

### 3.3 Методика синтеза газовой смеси CO-CO<sub>2</sub>

Создание восстановительной атмосферы в печи для моделирования процесса восстановительной обработки свинцового шлака обеспечивается снижением парциального давления кислорода до значений  $P_{O_2}$  от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $7 \cdot 10^{-5}$ . Таких значений можно достигать за счет подачи в печь газовой смеси, состоящей из монооксида углерода и двуоксида углерода. Наиболее простыми в плане реализации являются использование готовых смесей, либо способ прямого смешения потоков CO и CO<sub>2</sub>, поступающих из баллонов в заданном соотношении, однако, из-за токсичности и взрывоопасности CO, и связанных с этим ограничений по его использованию, такой вариант не прорабатывался. Для проведения опытных плавов было решено самостоятельно синтезировать CO в необходимых количествах.

Одним из вариантов является предварительный синтез газовой смеси CO-CO<sub>2</sub> из древесного угля и уголекислоты и её промежуточное накопление в газгольдере для окончательного усреднения [83]. Такой вариант удобен тем, что перед началом эксперимента необходимый объем газа уже имеется, и его состав известен и остается неизменным в течение всего времени опыта.

Недостатком этого варианта является необходимость использования емкости значительного объема в случае проведения длительных экспериментов.

Учитывая это, для дальнейшей отладки был выбран вариант установки с непрерывным синтезом смеси CO-CO<sub>2</sub> непосредственно во время проведения эксперимента, и подачей ее в реактор, исключая промежуточное хранение. Такой вариант

удобен своей универсальностью – синтезировать смесь с любым соотношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в любом количестве можно именно тогда, когда это необходимо. Вместе с тем, ввиду отсутствия какого-либо усреднения всего объема синтезированной смеси, способ должен обеспечивать выдержку точного соотношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в течение всего времени проведения эксперимента.

Изначально прорабатывался вариант синтез смеси  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в реакторе без разделения газа на два потока –  $\text{CO}_2$  для синтеза  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  для подачи в составе смеси в реактор. Методика проведения экспериментальных плавок требовала постоянного точного соотношения газов в смеси  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . В результате предварительных экспериментов по синтезу смеси  $\text{CO}/\text{CO}_2$  было установлено, что выдерживать достаточно длительное время постоянное соотношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  не удастся вследствие выгорания угля в реакторе. В результате этого, соотношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в получаемой смеси, с течением времени, снижалось, и даже в опыте с длительностью 40 минут, начальное и конечное соотношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  могли отличаться более чем на 2 единицы.

В связи с этим, было решено получать смесь путем синтеза чистого  $\text{CO}$  с последующим его смешением с  $\text{CO}_2$  в заданной пропорции.

Схема окончательного варианта экспериментальной установки по синтезу смеси  $\text{CO}/\text{CO}_2$  для создания в реакторе восстановительной атмосферы представлена на рисунке. Установка работала по следующему принципу: исходный поток углекислого газа (использовалась углекислота марки “Высший сорт”, ООО “НИИ КМ”) разделялся на два потока. Один поток направлялся на синтез  $\text{CO}$ , второй – регулировался поплавковым ротаметром и объединялся с монооксидом углерода, полученным в результате синтеза. Синтез  $\text{CO}$  проводился в кварцевом реакторе, заполненном измельчённым древесным углём (БАУ-А, ООО “Баум-Люкс”) и установленном в лабораторной трубчатой печи Nabertherm с контроллером В-170, позволяющем задавать температуру, скорость нагрева и время изотермической выдержки. Печь разогревалась до необходимой для обеспечения требуемого соотношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$  температуры  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в соответствии с реакцией (3.1).

После прохождения реактора синтеза, полученный газ проходил последовательно через колонку с силикагелем для удаления влаги из синтезированного газа и колонку с натриевой известью Sofnolime 2500 (Molecular Products Limited) для удаления остатков  $\text{CO}_2$ . Расход  $\text{CO}$  регулировался с помощью поплавкового ротаметра, установленного после колонки с натриевой известью. Далее, потоки  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  объединялись, и газовая смесь направлялась через дутьевую трубку в реактор. Таким образом, отношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в



газовой смеси регулировалось напрямую, через изменение расхода газов. Температура синтеза CO во всех опытах составляла 1100 °С.

Получаемый газ анализировался на хроматографе с целью определения соотношения CO/CO<sub>2</sub> в газовой смеси. Для отбора пробы из резинового шланга, подведенного к алундовой трубке для подачи газа в реактор, использовался медицинский одноразовый шприц. Полученная проба газовой смеси подавалась в колонку Haysepp хроматографа «Кристалл 2000М» фирмы Хроматек (рисунок 27). После анализа полученных хроматограмм был сделан вывод о надежности и достоверности методики синтеза смеси CO/CO<sub>2</sub> а также о допустимой корреляции расчетных значений отношения компонентов газовой смеси.



Рисунок 27 – Лабораторная установка для анализа газов на базе хроматографа «Кристалл 2000М»

### 3.4 Выбор методики проведения экспериментов

Для воспроизведения процесса восстановительной обработки свинцовистого шлака в равновесных условиях газовая среда в реакторе создавалась путем непрерывной подачи в него смеси CO и CO<sub>2</sub> в заданном соотношении.

Экспериментальные плавки проводились по методике сдвоенных тиглей, аналогично описанной в главе 2. Во всех сериях опытных плавок металлическая навеска была одинаковой по массе – 15 г, и постоянной по составу: 10 % Cu и 90 % Pb. Масса навески шлака во всех опытах составляла 30 г.

Экспериментальная лабораторная установка была собрана на основе электропечи с помещенным в нее кварцевым реактором диаметром 80 мм и высотой 600 мм (рисунки 28 и 29). Реактор герметично закрывался крышкой из огнеупорного кирпича, в которой

выполнено два отверстия для ввода газовой трубки для подачи смеси  $\text{CO}/\text{CO}_2$  и трубки для удаления отходящих газов из реактора. В реактор перед началом эксперимента помещался тигель с исследуемой навеской, реактор герметизировался и продувался смесью  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . При подаче смеси  $\text{CO}/\text{CO}_2$  атмосфера в реакторе становилась восстановительной, что препятствовало окислению металлического свинца и переходу его в шлаковый расплав. Расход подаваемой газовой смеси контролировался с помощью ротаметров и поддерживался на уровне 1-3 мл/сек. Соотношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  выдерживалось на уровне 1:1, что соответствует классическому варианту шахтной плавки [5].

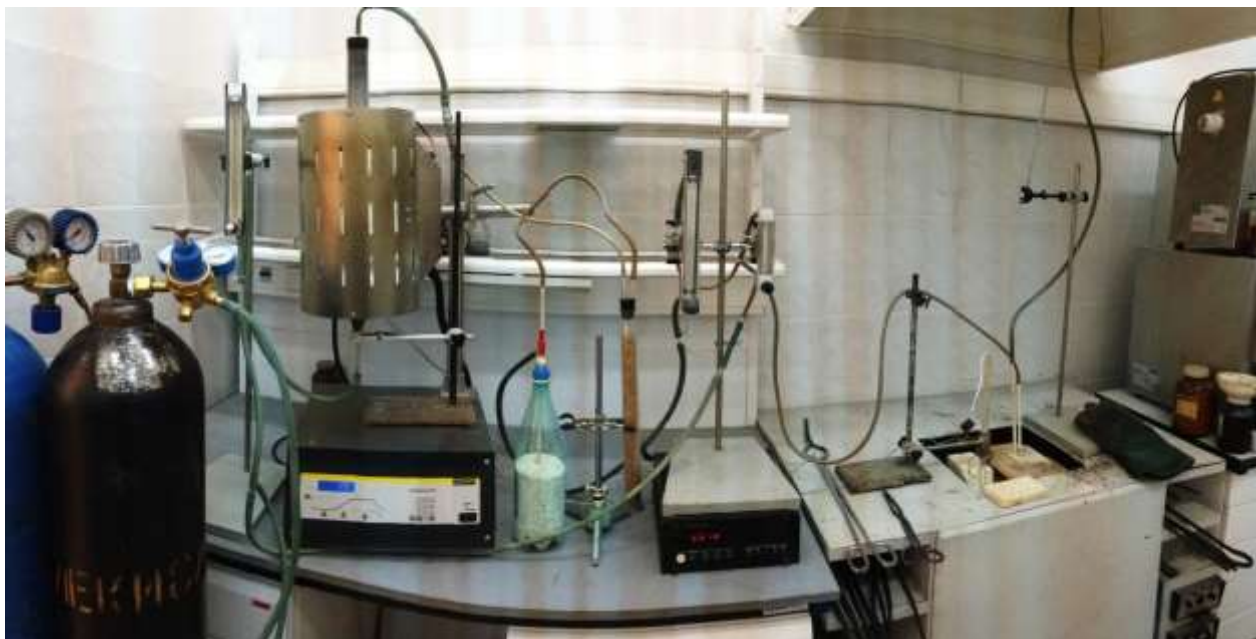
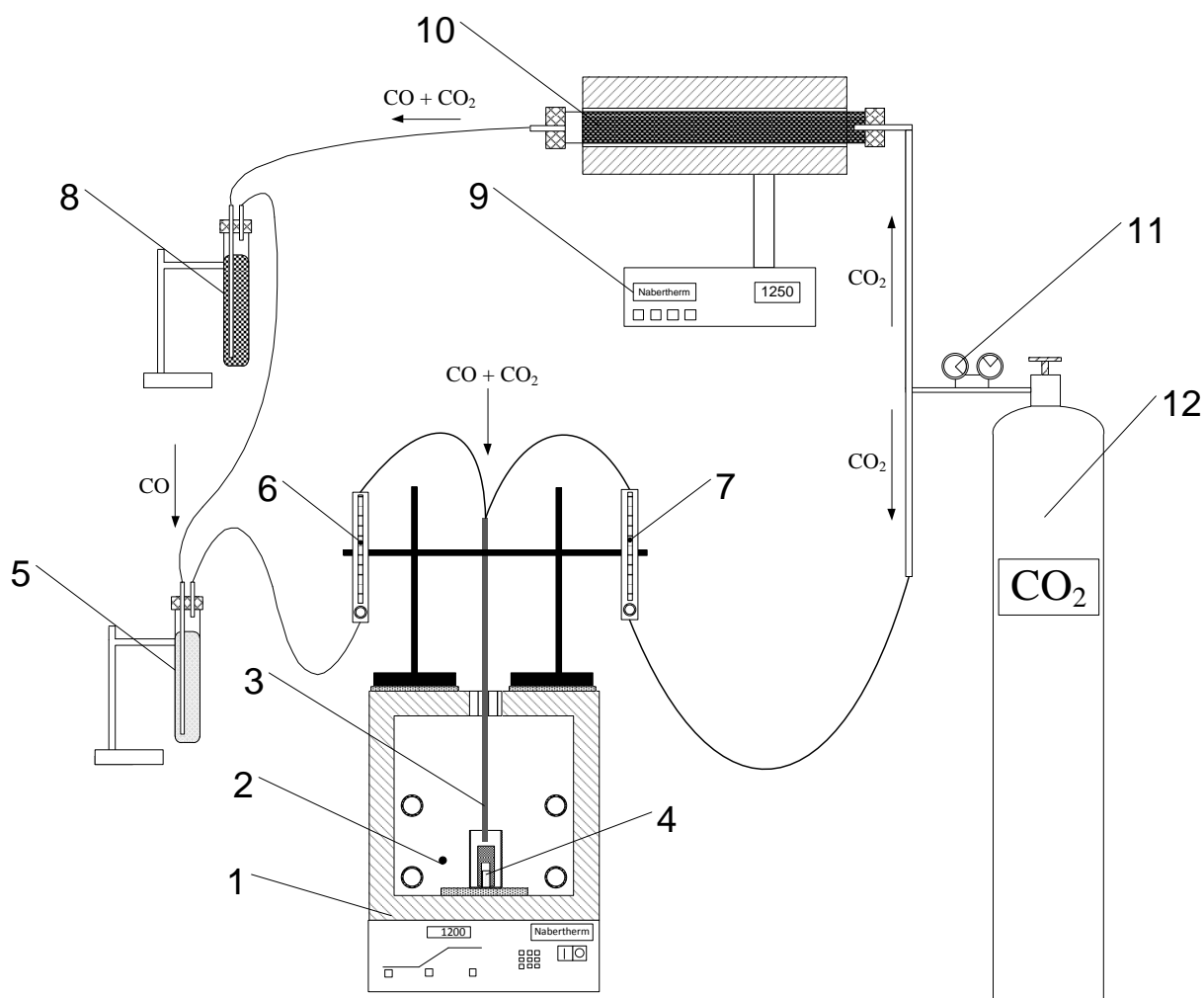


Рисунок 28 – Лабораторная установка для проведения исследований по распределению меди в восстановительных условиях

Эксперименты проводились по ранее отработанной методике сдвоенных тиглей, помещенных один в другой, как было описано ранее в главе 2 [83, 87]. Лабораторные плавки по освоенной и отлаженной методике проведены сериями на основе пяти синтезированных шлаков (нумерация серий соответствует нумерации шлаков в таблице 5), включая параллельные контрольные опыты, по установлению температурной зависимости распределения меди между свинцом и шлаком заданного состава.

После загрузки соответствующими шихтовыми навесками тиглей, малый тигель помещали в большой, и затем оба тигля размещали в реакторе, заполненном смесью  $\text{CO}-\text{CO}_2$ , который в снаряженном виде устанавливали в предварительно разогретую электрическую печь. После этого подача газовой смеси в реактор возобновлялась для поддержания необходимого парциального давления кислорода в реакторе.



1 – баллон с  $\text{CO}_2$ , 2 - термопара, 3 – дутьевая алундовая трубка, 4 – алундовый тигель с шлаком; 5 – колонка с силикагелем; 6, 7 – поплавковые ротаметры; 8 – колонка с натриевой известью; 9 - нагревательная трубчатая электропечь; 10 – электропечь; 11 – кварцевый реактор с древесным углём; 12 – баллон с  $\text{CO}_2$ ; 13 – измерительный блок.

Рисунок 29 – Схема экспериментальной установки

Серией предварительных экспериментов было установлено время, необходимое для достижения исследуемыми расплавами состояния, близкого к равновесию, которое составило 300 минут.

По истечении необходимого времени выдержки тигель с исследуемыми образцами извлекали из реактора и подвергали закалке с целью фиксации состояния расплавов при заданной температуре и предотвращения кристаллизации меди в отдельную фазу при медленном остывании образца. Полученные опытные образцы подвергали всесторонним исследованиям.

Во всех сериях опытных плавок металлическая навеска была одинаковой по массе – 16,5 г, и постоянной по составу: 10 % Cu и 90 % Pb. Масса навески шлака во всех опытах

составляла 30 г. Несмотря на то, что содержание меди в данном металлическом сплаве значительно больше реального содержания меди в черновом металле восстановительной зоны печи, было принято решение сознательно задать содержание меди 10 % для обеспечения качественного химического анализа и установления правильных зависимостей, так как при очень малых концентрациях меди в металлической фазе повышается погрешность химического анализа.

Серией предварительных экспериментов, на примере отвального шлака № 1 было установлено время, необходимое исследуемым расплавам для достижения состояния, близкого к термодинамическому равновесию (рисунок 30, 31, таблицы 17, 18).

Результаты химического анализа расплавов показали, что состав взаимодействующих фаз практически не изменялся после выдержки в течение 300 минут.

Таблица 17 – Изменение состава шлака восстановительной плавки во время опытной плавки

Продолжительность плавки, мин	Содержание в шлаке, %									
	60	90	120	150	180	240	300	360	480	600
(Pb)	1,35	1,30	1,28	1,30	1,11	1,25	0,61	0,60	0,60	0,61
(Cu)	1,0	0,97	0,85	0,89	0,84	0,47	0,33	0,34	0,30	0,35

Таблица 18 – Изменение состава медно-свинцового сплава восстановительной плавки во время опытной плавки

Продолжительность плавки, мин	Содержание в сплаве, %									
	60	90	120	150	180	240	300	360	480	600
[Pb]	89,8	88,8	88,6	89,0	88,3	87,8	87,6	87,5	88,1	87,4
[Cu]	10,2	10,24	10,9	11,01	11,5	11,55	12,15	12,1	12,14	12,02

После определения времени выдержки была проведена основная серия экспериментов, направленная на изучение поведения меди и определение коэффициента распределения меди при восстановительной обработке свинцового шлака.

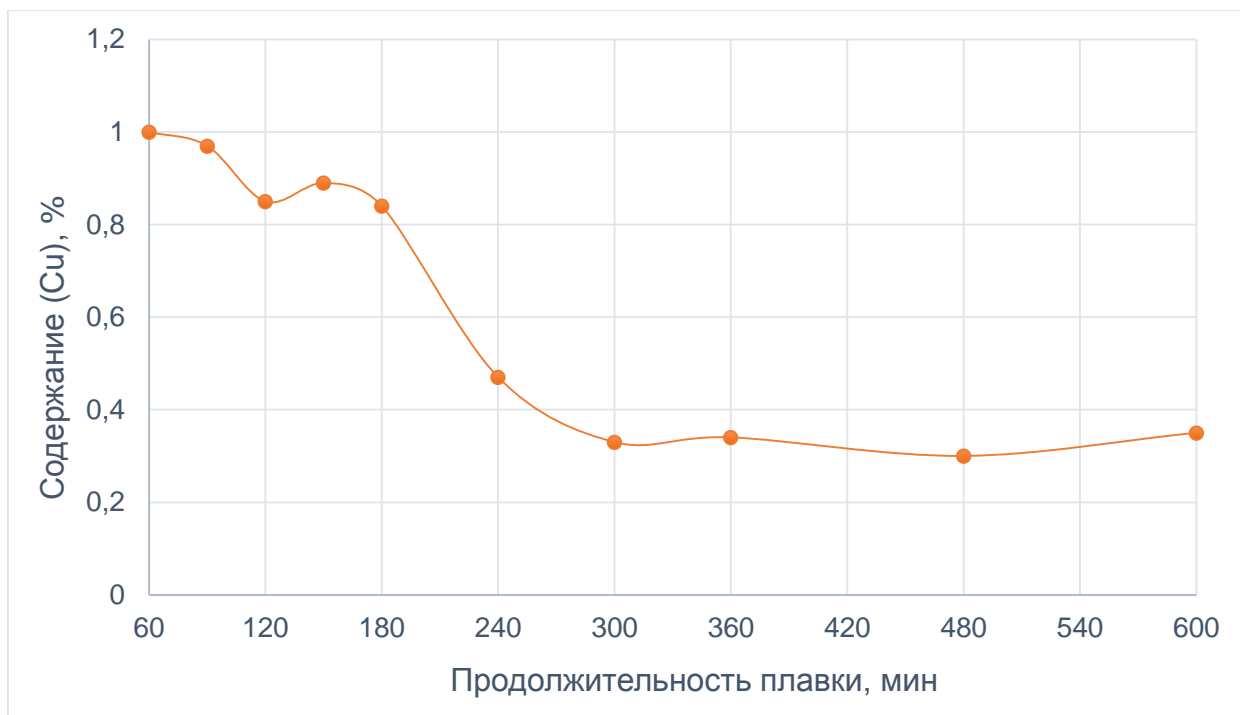


Рисунок 30 Зависимость содержания меди в шлаке от продолжительности плавки, мин  
исследуемого расплава



Рисунок 31 Зависимость содержания меди в шлаке от продолжительности плавки, мин  
исследуемого расплава

### 3.5 Обработка и обсуждение экспериментальных данных

В ходе основной серии опытов изучено влияние состава отвального шлака и температуры ведения процесса на поведения меди и ее распределение между компонентами плавки и получены соответствующие справочные данные.

Результаты химического анализа образцов полученных в ходе второй серии экспериментальных плавов (таблицы 19, 20) указывают на то, что медь, как и предполагалось, переходит почти полностью в металлический свинец. Коэффициент распределения меди между металлом и отвальным шлаком колеблется от 20 до 180.

Полученные результаты химического анализа образцов, которые отличались от прогнозируемых, перепроверялись и для данных условий выполнялись дополнительные контрольные опыты с целью уточнения результатов. Проводилась серия опытов с одинаковыми условиями проведения плавки и после получения результатов химического анализа образцов определялось среднее арифметическое значение содержания того или иного вещества при данных условиях.

Таблица 19 – Содержание меди в черновом металле восстановительной стадии

№ шлака	Температура, °C		
	1200	1250	1300
1	9,10	10,00	12,10
2	9,00	9,11	11,01
3	9,50	10,00	11,50
4	8,87	10,44	12,14
5	7,70	10,00	10,90

Таблица 20 – Содержание меди в отвальном шлаке восстановительной стадии

№ шлака	Температура, °C		
	1200	1250	1300
1	0,32	0,23	0,17
2	0,41	0,29	0,30
3	0,36	0,52	0,20
4	0,27	0,25	0,19
5	0,36	0,32	0,21

Оптическими и микроскопическими исследованиями всех образцов медно-свинцового сплава опытных плавов не обнаружено его расслаивание, а также включений

металлической меди, образовавшихся за счет частичной раскristализации сплава. Растворимость меди в свинце возрастает с ростом температуры плавки с 9 % при 1200 °С до 11,5 % при 1300 °С. Вместе с растворимостью меди в свинце (8,7 %) при окислительных опытных плавках (глава 2) полученные данные дополняют имеющиеся сведения по растворимости меди в свинце от температуры

С практической точки зрения это свидетельствует о том, что медно-свинцовый сплав будет оставаться однородным (гомогенным) при восстановительной плавке свинцовистых шлаков с достаточно высоким содержанием меди, то есть свинец в этих условиях обладает повышенной растворимостью по отношению к меди. Этот факт указывает на возможность управления распределением меди (или перераспределения меди) между черновым свинцом окислительной плавки и черновым свинцом восстановительной стадии в зависимости от производственных обстоятельств, возникающих при переработке низкосортных высокомедистых свинцовых концентратов без образования полиметаллического штейна. Выявленная технологическая возможность (особенность) подкрепляется еще и тем, что на стадии окислительной плавки распределение меди между черновым свинцом и свинцовистым шлаком может изменяться в достаточно широких пределах: 65 – 95 % в черновой свинец и 35 – 5 % в шлак, от условий осуществления технологического процесса.

Результаты химического анализа образцов шлаков показали, что содержание основных шлакообразующих компонентов практически не изменялось в ходе лабораторных плавов относительно исходных шлаков. Концентрация оксида свинца в экспериментальных образцах шлака снизилась в 1,5–2 раза по отношению к исходному содержанию. Концентрация меди в шлаках, имитирующих отвальные, также значительно ниже чем в высокосвинцовистых шлаках. Однако, корреляция между содержанием меди и концентрацией свинца в шлаке отсутствует.

Содержание меди в медно-свинцовом сплаве увеличивается с ростом температуры. В шлаках, напротив, наблюдается закономерное снижение содержания меди с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что распределение меди между черновым свинцом и шлаком на стадии восстановительной обработки высокосвинцовистого медьсодержащего шлака зависит в основном от температуры ведения процесса, которая влияет на восстановительный потенциал системы, и, в меньшей степени от состава получаемого отвального шлака.

Приняв отношение концентрации меди в сплаве  $[Cu]$  к ее концентрации в шлаке  $(Cu)$  как коэффициент распределения меди при плавке  $L_{Cu}$ , как было описано ранее, во

второй главе, получили его численные значения для всего массива опытных плавов (таблица 21, рисунок 32).

Установлено, что для всех исследуемых металл–шлаковых систем в заданном интервале температур коэффициент распределения меди изменяется от 21 до 71 (рисунок 32). Извлечение меди в черновой свинец составляет от 95,4 до 98,6 %, а в отвальный шлак – от 4,6 до 1,4 % соответственно.

Таблица 21 – Коэффициент распределения меди между медно-свинцовым сплавом и отвальным шлаком в ходе восстановительной плавки

№ шлака	Температура, °С		
	1200	1250	1300
1	28,44	43,48	172,86
2	21,95	31,41	36,70
3	26,39	19,23	57,50
4	32,85	41,76	134,89
5	21,39	31,25	50,93

Наиболее характерными отвальными шлаками автогенных барботажных процессов являются шлаки с содержанием оксида железа от 35 до 45 %, оксида кремния от 30 до 35 %, оксида кальция от 15 до 25 % и рабочие температуры в восстановительной камере печи от 1250 до 1300 °С [37].

Для экспериментальных данных этой области методом регрессионного анализа получено уравнение зависимости коэффициента распределения меди  $L_{Cu}$  от температуры и содержания основных шлакообразующих компонентов (коэффициент корреляции 0,94):

$$L_{Cu} = 2238,585 + 0,193 (\pm 0,064) \times T - 23,653 (\pm 0,375) \times (FeO) - \\ - 25,8295 (\pm 0,597) \times (SiO_2) - 26,117 (\pm 0,882) \times (CaO) \quad (15)$$

где  $T$  – температура процесса, °С;  $(FeO)$ ,  $(CaO)$ ,  $(SiO_2)$  – концентрация  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$  в шлаке, %.

В непрерывном режиме протекания двухстадийного процесса в ПВ шлаковая ванна восстановительной стадии представлена однородным по составу отвальным шлаком. В условиях высокого восстановительного потенциала и интенсивного барботажа ванны непрерывно, небольшим (относительно объема шлаковой ванны восстановительной



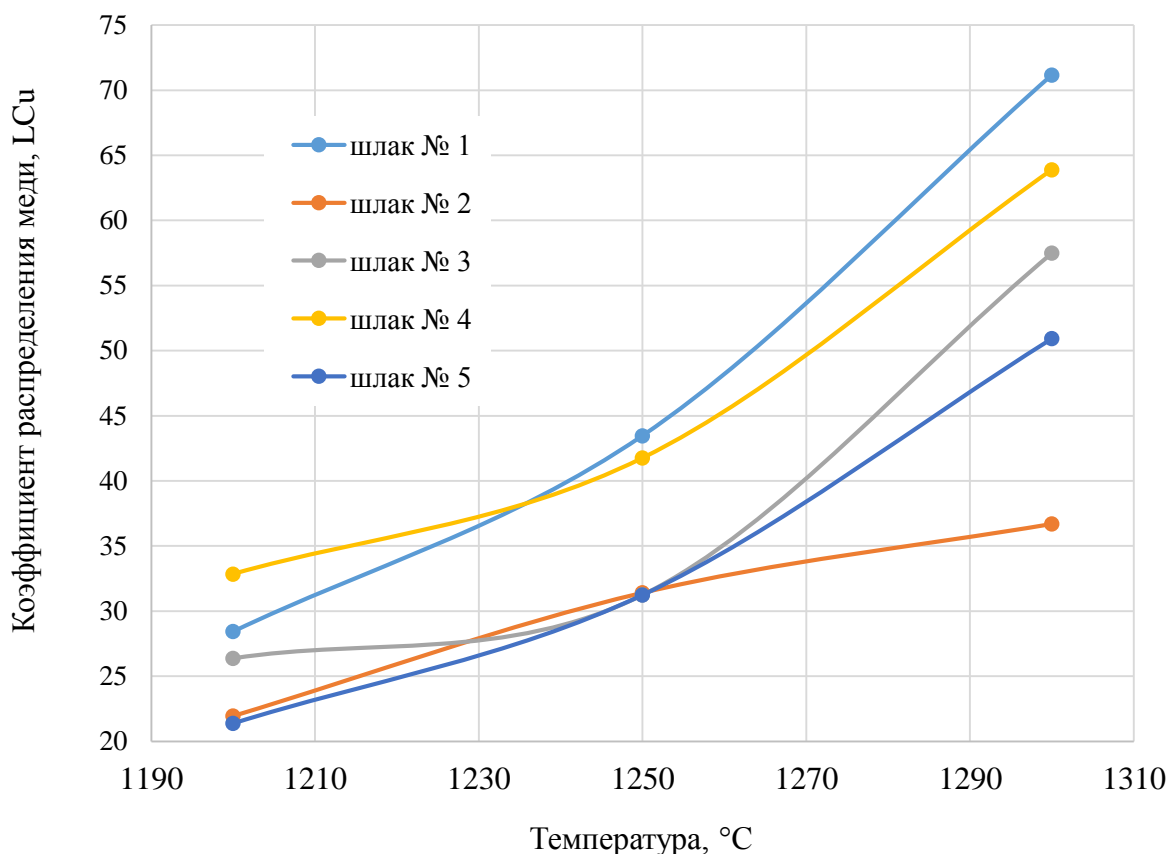


Рисунок 32 – Зависимость коэффициента распределения меди между медно-свинцовым сплавом и отвальными шлаками от температуры

камеры) потоком поступающий свинцовистый шлак подвергается физико-химическим превращениям, протекающим с максимальными скоростями. При этом постоянно «обновляемая» ванна шлакового расплава быстро приходит к состоянию равновесия с выделением в самостоятельную металлическую фазу свинца и меди в виде мельчайших капелек, непрерывно коалесцирующих в более крупные капли, быстро отделяющиеся от шлака.

Полученные данные [88] наглядно показывают, что процесс восстановления меди из оксидного расплава протекает достаточно глубоко, обеспечивая получение при бесштейновой переработке низкосортных медистых свинцовых концентратов двухстадийным процессом Ванюкова отвальных по содержанию не только свинца, но и меди, шлаков.

Полученная аналитическая зависимость коэффициента распределения меди справедлива для интервала температур 1200-1300 °C и составов шлаков, содержание основных шлакообразующих компонентов в которых находится в пределах, %: FeO 40-45, SiO<sub>2</sub> 30-35, CaO 19-24, то есть для большинства промышленных отвальных шлаков, характерных для процесса Ванюкова. Она позволяет теоретически обоснованно

прогнозировать содержание меди в конденсированных фазах восстановительной обработки свинцовых шлаков, осуществляемых в состоянии, близком к термодинамическому равновесию, – процесс Ванюкова, Айзасмелт и др.

Результаты проведенных исследований подтверждают широкие технологические возможности процесса Ванюкова и на стадии восстановительной плавки медьсодержащих свинцовистых шлаков, обеспечивающие контролируемый перевод меди исходного шлака в черновой свинец с большой полнотой.

### **3.6 Выводы по главе 3**

- 1 Синтезированы шлаковые расплавы на основе системы  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$ , содержащие ~2 %  $\text{PbO}$  и моделирующие отвальные шлаки процессов получения чернового свинца из концентратов.
- 2 Разработана методика синтеза газовой смеси  $\text{CO-CO}_2$  в заданном диапазоне парциального давления кислорода в газовой среде, собрана лабораторная установка для синтеза газовой смеси.
- 3 Разработана методика изучения распределения меди между медно-свинцовым сплавом и шлаком, основанная на лабораторной плавке в «сдвоенных тиглях» в контролируемой атмосфере с заданным окислительным потенциалом, применительно к условиям восстановительной обработки высокосвинцовистых медьсодержащих шлаков.
- 4 Получены новые данные по распределению меди между медно-свинцовым сплавом (10 %  $\text{Cu}$ ) и шлаковыми расплавами системы  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  с содержанием оксида свинца до 2 % в интервале температур 1200-1300 °С применительно к восстановительной обработке высокосвинцовистых шлаков в процессе Ванюкова. Полученные данные могут быть использованы в качестве справочных.
- 5 Регрессионным анализом получена зависимость коэффициента распределения меди  $L_{\text{Cu}}$  между медно-свинцовым сплавом и шлаком от температуры и содержания основных шлакообразующих компонентов для условий восстановительной плавки высокосвинцовистых шлаков в ПВ.
- 6 Экспериментально показано, что процесс восстановления меди из оксидного расплава протекает достаточно глубоко и обеспечивает получение отвальных шлаков при переработке низкосортных медистых свинцовых концентратов двухстадийным процессом Ванюкова

#### **4 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПЕЧИ ВАНЮКОВА**

Разработка или совершенствование любого технологического процесса, в особенности пирометаллургического, проходит ряд обязательных этапов. В основном они включают: постановку технической задачи, теоретическое обоснование возможных путей ее решения, выбор наиболее рационального способа ее решения, получение необходимых дополнительных экспериментальных данных, создание теоретических основ технологии и её аппаратного оформления, разработку укрупненно-лабораторной, полупромышленной или опытно-промышленной установки, агрегата или комплекса для подтверждения работоспособности предлагаемого технического решения в производственных условиях. В ходе укрупненно-лабораторных, полупромышленных или опытно-промышленных испытаний осуществляется поиск оптимальных технологических режимов, определяются и отрабатываются наиболее рациональные приемы управления технологией, выявляются недостатки в конструкции металлургического аппарата. Значение такого рода «предпромышленных» испытаний трудно переоценить. Однако в действительности эта «процедура с испытаниями» занимает длительное время, требует значительных финансовых затрат и людских ресурсов.

В металлургии широко используется другой, менее капиталоемкий и более рациональный путь, основанный на построении математических моделей реального процесса при использовании известных физико-химических зависимостей и наработанных экспериментальных данных. Для моделирования металлургических процессов и прогноза их показателей в настоящее время широко используются различного типа математические модели, позволяющие полностью заменить или значительно сократить стадии укрупненно-лабораторных, полупромышленных или опытно-промышленных испытаний.

Это особенно важно при совершенствовании действующего или создании нового технологического процесса в пирометаллургии тяжелых цветных металлов, в частности в свинцовом производстве. Специфика пирометаллургического производства, обусловленная большими масштабами перерабатываемого сырья, его многокомпонентностью, сложностью аппаратного оформления, многостадийностью технологии и др., делает практически невыполнимой стадию укрупненно-лабораторных или полупромышленных испытаний ввиду длительности подготовительного периода создания пилотной установки, ее наладки, освоения, проведения собственно испытаний с получением результатов, сопряженной с высокими непроизводительными и весьма рисковыми затратами. Полученные при этом результаты не могут быть перенесены

прямым масштабированием на реальное производство и зачастую носят принципиальный, демонстрационный характер, по существу мало отличающийся от лабораторных экспериментов.

Использование достоверных математических моделей позволяет до начала испытаний выявить основные закономерности управления процессом, определить разрешенные области варьирования параметров.

В пирометаллургии наибольшее распространение получили модели, описывающие составы равновесных фаз, в которых используют простые регрессионные уравнения. Недостаток этих моделей в том, что с их помощью невозможно прогнозировать границы устойчивости фаз. Однако именно эти модели чаще всего применяются при описании растворимости цветных металлов в шлаке.

Наиболее важными для любого пирометаллургического процесса плавки, включая процесс переработки низкокачественных свинцовых концентратов, являются шлаковый и температурный режимы, находящиеся в прямой взаимосвязи. Корректный расчет технологических параметров процесса, влияющих на шлаковый и температурный режимы плавки, является наиважнейшей функцией модели.

Под шлаковым режимом в качестве необходимого свойства в первую очередь понимается химический состав формируемого при плавке шлакового расплава, обеспечивающий принципиальную возможность протекания химических взаимодействий в заданном направлении. Достаточным условием реального (практического) достижения желаемой полноты протекания химических реакций и сопровождающих их физических процессов являются оптимальные физико-химические свойства шлаковой фазы. При неизменном химическом составе шлака его физико-химические свойства напрямую зависят от температурного режима плавки.

В свою очередь температурный режим плавки, ограниченный в основном эксплуатационными возможностями металлургического агрегата, влияет на выбор такого состава шлака, который бы обладал наиболее приемлемыми свойствами и обеспечивал достижение удовлетворительной полноты протекания физико-химических превращений при имеющихся температурных условиях.

На кафедре металлургии цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» накоплен большой опыт моделирования процесса плавки в жидкой ванне применительно к переработке различных материалов. Первой была модель равновесного выхода фаз для расчета режимных параметров процесса [64], по которой были составлены номограммы опытно-промышленных испытаний ПВ на Балхашском ГМК и Норильском ГМК. Была разработана также гидродинамическая модель ПВ [89], позволяющая рассчитывать

характеристики штейно-шлаковой эмульсии для фурменной зоны печи, в недавнем времени модернизированная под процесс непрерывного конвертирования медных штейнов [90]. По мере углубления понимания сути процесса и накопления опыта моделирования появились более совершенные модели, учитывающие многие физико-химические особенности плавки и предназначенные для прогнозирования не только потоков, но и извлечения цветных металлов в целевые продукты при различных технологических режимах ведения процессов плавки [75]. Применительно к металлургии свинца были разработаны также модели процесса прямой плавки свинцового сырья на черновой металл [64].

Перечисленные модели описывают главным образом составы равновесных фаз, то есть фактически продуктов плавки. Входными параметрами являются составы и соотношения исходных компонентов шихты, а также условия проведения процесса: температура, кислородный потенциал системы и некоторые другие параметры.

Применение моделей равновесного выхода фаз к процессу Ванюкова вполне оправдано. Исследованиями [91, 92] показано, что условия перемешивания в печи Ванюкова близки к условиям, создаваемым в аппарате идеального перемешивания. Кислород дутья практически полностью усваивается в ванне расплава. Можно с высокой вероятностью полагать, что в каждый момент времени в реакторе реализуется термодинамическое равновесие.

Для совершенствования существующей прогнозирующей модели плавки свинцового сырья в печи Ванюкова необходимо уделять особое внимание физико-химическим особенностям поведения меди в системе черновой металл–шлак, учитывать влияние парциального давления кислорода в системе, составы получаемых продуктов и температуры ведения процесса на поведение меди в ходе переработки высокомедистых свинцовых сульфидных концентратов в печи Ванюкова.

С использованием описанных в главе 2 и 3 уравнений (11, 15) зависимости коэффициента распределения меди  $L_{Cu}$  между медно-свинцовым сплавом и шлаком окислительной и восстановительной стадий плавки, составлены дополнительные расчетные блоки к модели равновесного выхода фаз в ПВ при плавке свинцового сульфидного сырья. Усовершенствованная таким образом модель ПВ стала применима также к описанию процесса переработки низкосортного медьсодержащего свинцового сульфидного сырья и свинецсодержащих полупродуктов других производств. С её помощью можно прогнозировать составы жидких продуктов плавки, отслеживать поведение меди при модельных расчетах и управлять распределением меди между черновым свинцом окислительной и восстановительной стадий плавки.

Введенные в модель расчетные блоки позволяют получать уточненные данные по содержанию меди в металле и шлаке при полной сходимости других расчетных параметров процесса. Усовершенствованная модель ПВ позволяет проводить многофакторные исследования и на их основе принимать обоснованные решения по выбору оптимальных режимов ведения процесса, определять границы его устойчивого протекания, представлять концепцию конструктивного оформления печного агрегата и выдавать рекомендации по оптимизации режимов переработки медьсодержащего свинцового сырья в печи Ванюкова.

#### **4.1 Описание усовершенствованной модели процесса прямого получения черного свинца в ПВ**

Использование моделей в металлургии позволяет рассчитывать расходные коэффициенты, производительность, выходы и составы продуктов плавки, извлечения компонентов для большого числа вариантов, а также увязывать расчетные показатели с сырьевыми и энергетическими ресурсами технологии.

Построение всеобъемлющих универсальных моделей связано с различными трудностями, возникающими по целому ряду причин: отсутствие экспериментальных данных, необходимость одновременного учета большого числа факторов и т.д. Поэтому чаще разрабатываются модели, описывающие конкретный металлургический процесс или даже одну его стадию [93], имеющие ряд упрощений по сравнению с действительностью. Авторами [75] были разработаны две разные модели для расчета режимов окислительной и восстановительной стадий процесса плавки свинцовых сульфидных концентратов в печи Ванюкова, а затем эти модели были объединены в общую, позволяющую определять показатели многостадийной схемы в целом позволяющая рассчитать режимные показатели любой стадии процесса прямого получения свинца. Модель восстановительной стадии более универсальна, она позволяет рассчитывать режимы восстановления свинца из шлака с переводом его в металлическую фазу, или режимы, в которых свинец и цинк из шлака переходят в возгоны (как при фьюминговании).

При моделировании любой металлургической технологии невозможно полное и целиком достоверное описание всех происходящих процессов. По этой причине необходимо принятие некоторых допущений, обуславливающих упрощение модели по сравнению с реальностью.

Основным постулатом настоящих моделей, определяющим весь подход к описанию процесса в целом, является принятие предположения о том, что в каждый момент времени в реакторе реализуется термодинамическое равновесие. Подход к анализу

металлургических процессов с позиций равновесной термодинамики вполне традиционен [75, 94], равновесный подход применялся и при моделировании металлургических технологий [95, 96], в том числе и при моделировании ПВ [91, 92, 94]. Причины, по которым обоснован подход к моделированию плавки в жидкой ванне с позиции предположения о термодинамическом равновесии, сформулированы в главе 1, при описании отличительных особенностей процесса Ванюкова. При построении предлагаемых моделей авторами [75] сделан ряд допущений, позволяющих упростить схему расчетов. Наиболее значимы для исследуемого процесса переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов следующие допущения:

- Концентрат, поступающий в переработку, содержит 8 основных компонентов: Pb, Cu, Fe, Zn, S, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO. Примеси представлены мышьяком, сурьмой и висмутом. Минералогический состав концентрата: галенит, сфалерит, халькопирит, пирит, пирротин, кремнезем, известняк, оксид алюминия;
- Состав используемых флюсов соответствует чистым CaO, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>;
- В качестве дополнительного источника тепла и восстановителя могут служить природный газ и уголь. Принято, что состав природного газа соответствует чистому метану, состав угля - 75% C, 3% H<sub>2</sub>, 6% H<sub>2</sub>O, 16% SiO<sub>2</sub> ;
- В агрегат подается окислительное дутье, в состав которого входят кислород и азот. Усвоение кислорода дутья в ванне расплава принято равным 100%;
- Состав циркулирующей оборотной пыли окислительной зоны соответствует соединению PbSO<sub>4</sub>, оборотные возгоны восстановительной зоны представлены PbO и ZnO;
- Температура шихты, дутья, топлива и оборотов, поступающих в печь равна 25 °С;
- Извлечение в шлак SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe составляет 100 %. Медь в процессе плавки распределяется между черновым свинцом и шлаком, сера - между металлической и газовой фазой. Цинк на окислительной стадии на 100% коллектируется в шлаке, на восстановительной распределяется между шлаком и газом. Свинец на обеих стадиях процесса может находиться в черновом металле, шлаке и газе;
- Состав шлака описывается соединениями PbO, CuO<sub>0,5</sub>, ZnO, FeO, SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В составе чернового свинца, получаемого на окислительной стадии из основных элементов могут находиться Pb, Cu, S, а на восстановительной стадии - только Pb и Cu.
- Состав отходящих газов: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, Pb, PbO ; Кроме перечисленных компонентов в газах окислительной стадии содержатся SO<sub>2</sub> и PbS, в газах восстановительной стадии - Zn;

Для расчета потоков материалов при плавке вышеперечисленные допущения практически соответствуют истине.

#### 4.2 Термодинамические данные и уравнения, использованные в модели

Основной задачей, которую решают предлагаемые модели, является расчет распределения компонентов, поступающих в переработку с концентратом, флюсами, оборотами, дутьем и топливом между продуктами плавки - черновым свинцом, шлаком и газовой фазой. Ниже приведены уравнения баланса по каждому из компонентов для стационарного состояния процесса окислительной обработки свинцового сырья в соответствии с принятыми допущениями. Балансовые уравнения приведены в следующем порядке: баланс по свинцу, баланс по кислороду, по сере, по меди, по углероду, водороду, азоту. Уравнение (23) описывает баланс для тех компонентов шихты, которые на 100% переходят в шлак (Fe, Zn, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO).

$$N_{Pb}^{шихт} + N_{PbSO_4}^{об} = N_{Pb}^{мет} + N_{PbO}^{шл} + N_{Pb}^г + N_{PbO}^г + N_{PbS}^г \quad (16)$$

$$N_{CO_2}^{шихт} + 2N_{PbSO_4}^{об} + 0,5N_{H_2O}^{шихт} + N_{O_2}^д = 0,5(N_{FeO}^{шл} + N_{PbO}^{шл} + N_{ZnO}^{шл} + N_{CO}^г + N_{PbO}^г + N_{H_2O}^г) + N_{CO_2}^г + N_{SO_2}^г + 0,25N_{CuO0,5}^{шл} \quad (17)$$

$$N_S^{шихт} + N_{PbSO_4}^{об} = N_S^{мет} + N_{SO_2}^г + N_{PbS}^г \quad (18)$$

$$N_{Cu}^{шихт} = N_{Cu0,5}^{шл} + N_{Cu}^{мет} \quad (19)$$

$$N_{CO_2}^{шихт} + N_C^г = N_{CO_2}^г + N_{CO}^г \quad (20)$$

$$N_{H_2O}^{шихт} + N_{H_2O}^г + N_{H_2}^г = N_{Pb}^{мет} + N_{H_2O}^г + N_{H_2}^г \quad (21)$$

$$N_{N_2}^{дутье} = N_{N_2}^г \quad (22)$$

$$N_X^{шихт} = N_X^{шл} \quad (23)$$

где  $N_i$  - мольный поток  $i$ -того компонента. Индексы указывают на соответствующий материал: шихт. - количество молей компонента в шихте, дутье - дутье, об. - в оборотах, г. - в отходящих газах, шл. - в шлаке, м. - в черновом металле.

Потоки материалов складываются из потоков компонентов, входящих в эти материалы:

$$N_{дутье}^{\Sigma} = N_{O_2}^{дутье} + N_{N_2}^{дутье} \quad (24)$$

$$N_{шихт}^{\Sigma} = N_{Pb}^{шихт} + N_{CO_2}^{шихт} + N_{SiO_2}^{шихт} + N_{AlO1,5}^{шихт} + N_{Zn}^{шихт} + N_{Cu}^{шихт} + N_S^{шихт} + N_{CaO}^{шихт} + N_{Fe}^{шихт} \quad (25)$$

$$N_{топл}^{\Sigma} = N_C^{топл} + N_{H_2}^{топл} + N_{H_2O}^{топл} \quad (26)$$



$$N_{об}^{\Sigma} = N_{Pb}^{\Gamma} + N_{PbO}^{\Gamma} + N_{PbS}^{\Gamma} \quad (27)$$

$$N_{\Gamma}^{\Sigma} = N_{SO_2}^{\Gamma} + N_{N_2}^{\Gamma} + N_{CO_2}^{\Gamma} + N_{CO}^{\Gamma} + N_{H_2O}^{\Gamma} + N_{H_2}^{\Gamma} + N_{Pb}^{\Gamma} + N_{PbO}^{\Gamma} + N_{PbS}^{\Gamma} \quad (28)$$

$$N_{шл}^{\Sigma} = N_{FeO}^{шл} + N_{CuO_{0,5}}^{шл} + N_{ZnO}^{шл} + N_{PbO}^{шл} + N_{CaO}^{шл} + N_{SiO_2}^{шл} + N_{AlO_{1,5}}^{шл} \quad (29)$$

$$N_{мет}^{\Sigma} = N_{Pb}^{мет} + N_{Cu}^{мет} + N_S^{мет} \quad (30)$$

В уравнениях (24-30) в левой части выписаны суммарные количества молей в исходных реагентах (дутье, шихте, топливе, оборотах) и в продуктах плавки (газах, металле и шлаке). Схема материальных потоков, принятая в модели, приведена на рисунке 33. Совместное решение выписанных уравнений как системы позволяет рассчитать материальный баланс плавки. Кроме того, при построении модели возникает задача расчета распределения примесей между продуктами плавки. Поскольку количество примесных элементов невелико, их можно не учитывать в общем балансе масс, уравнения баланса примесей приведены авторами в работе [75].

Задача расчета материального баланса неразрывно связана с задачей расчета баланса теплового. Количество необходимого топлива и дутья для его окисления, т.е. величины, входящие в материальный баланс, определяются по разности приходных и расходных статей теплового баланса. При моделировании авторами [75] рассматривались следующие статьи прихода тепла:

- тепло окисления низших сульфидов,  $Q_{сульф.}$
- тепло окисления диссоциированной серы,  $Q_S$ ;
- тепло сжигания топлива,  $Q_T$ .

Расход тепла складывался из следующих статей:

- тепло испарения влаги шихты и топлива,  $Q_{H_2O}$ ;
- тепло диссоциации высших сульфидов и карбонатов,  $Q_{дисс.}$ ;
- тепло, уносимое топочными газами,  $Q_{газ.}$ ;
- тепло, уносимое шлаком,  $Q_{шл.}$ ;
- тепло, уносимое возгонами,  $Q_{возг.}$ ;
- тепло, уносимое металлом,  $Q_{мет.}$ ;
- тепловые потери на охлаждающих элементах агрегата,  $Q_{кесс.}$ .

Приведенная ниже формула является основным уравнением теплового баланса:

$$Q_{деф.} = Q_{сульф} + Q_S + Q_T - (Q_{H_2O} + Q_{дисс} + Q_{газ} + Q_{шл} + Q_{возг} + Q_{мет} + Q_{возг} + Q_{мет} + Q_{кесс}) \quad (31)$$

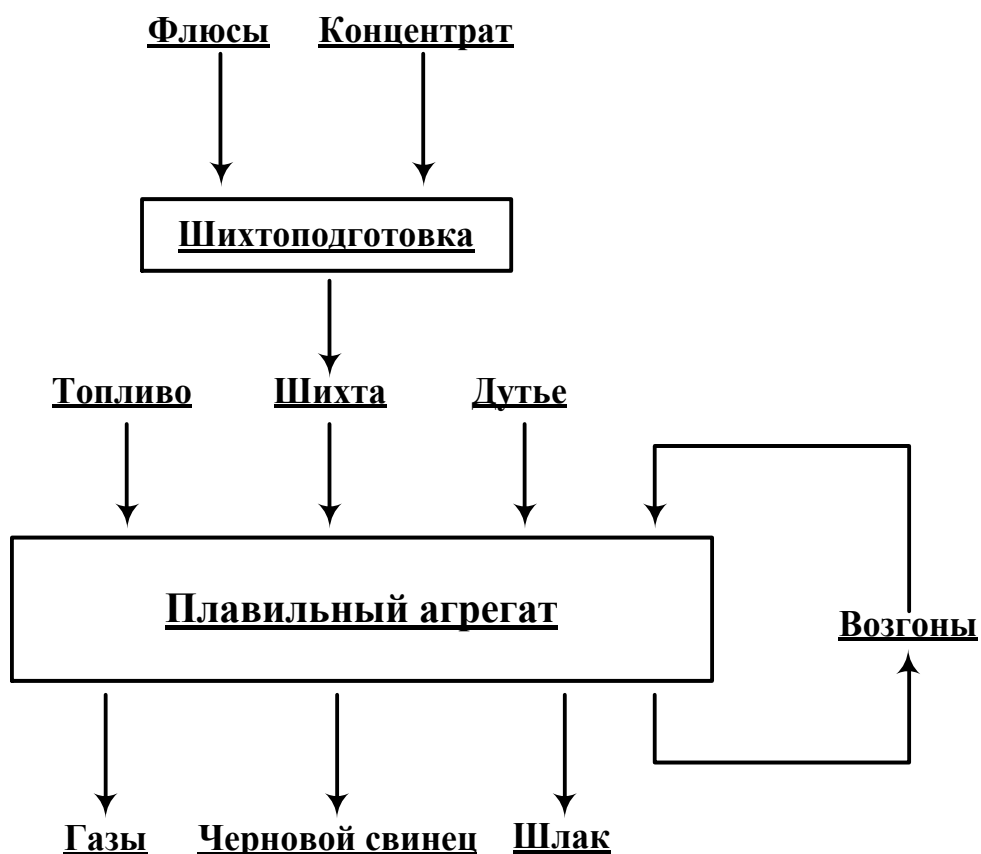


Рисунок 33 – Схема материальных потоков, принятая в модели для окислительной стадии процесса прямого получения свинца.

При построении математических моделей металлургических процессов для расчетов материального и теплового баланса необходимо применять различные термодинамические данные справочного характера: тепловые эффекты и свободные энергии Гиббса реакций, температурные зависимости теплоемкостей различных веществ. Используемые авторами [75], справочные данные с указанием источника сведены в таблице 22. Для указания агрегатных состояний различных веществ использованы следующие обозначения: (г) - газ, (ж) - жидкость, твердое агрегатное состояние не указывается специальным обозначением. Приведенные ниже температурные зависимости  $\Delta G_{\text{Cu}}^{\text{мет}}$ , использованы в широком интервале температур, характерных для описываемого пирометаллургического процесса.

Реакции, протекание которых определяет поведение примесей, а также соответствующие выражения для расчёта энергий Гиббса ( $\Delta G^0$ ) представлены в таблице 22.

Таблица 22 – реакции, используемые для описания поведения компонентов

Реакция	Формула расчёта $\Delta G^0$ в кДж/моль	Источник
1) $\text{PbO(ж)} + \text{CO} = \text{Pb(ж)} + \text{CO}_2$	$\Delta G^0_{\text{T}} = 180,994 - 0,068 \times \text{T}$	[102]
2) $\text{Pb(ж)} = \text{Pb(г)}$	$\Delta G^0_{\text{T}} = 181,788 - 0,09 \times \text{T}$	
3) $\text{Pb(ж)} + 0,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{PbO(ж)}$	$\Delta G^0_{\text{T}} = -196,167 + 0,084 \times \text{T}$	
4) $\text{Pb(ж)} + 0,5\text{S}_2(\text{г}) = \text{PbS(г)}$	$\Delta G^0_{\text{T}} = 84,446 - 0,068 \times \text{T}$	
5) $2\text{Cu(ж)} + 0,5\text{S}_2(\text{г}) = \text{Cu}_2\text{S(ж)}$	$\Delta G^0_{\text{T}} = -157,67 + 0,056 \times \text{T}$	
6) $\text{Cu(ж)} + 0,25\text{O}_2(\text{г}) = \text{CuO}_{0,5}(\text{ж})$	$\Delta G^0_{\text{T}} = -157,67 + 0,056 \times \text{T}$	
7) $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	$\Delta G^0_{\text{T}} = -280,687 + 0,085 \times \text{T}$	
8) $\text{FeO(ж)} + \text{CO} = \text{Fe(ж)} + \text{CO}_2$	$\Delta G^0_{\text{T}} = -24,871 + 0,032 \times \text{T}$	

Используемые в расчёте данные по коэффициентам активности компонентов и соединений в фазах ( $\gamma[\text{X}]$  – коэффициент активности в сплаве,  $\gamma(\text{X})$  – коэффициент активности в шлаке) представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Используемые в модели термодинамические данные

Параметр	Значение (выражение для расчёта)	Источник
$\gamma[\text{Pb}]$	$10^{(2670/\text{T} - 1,064)}$	[75]
$\gamma(\text{PbO})$	$\gamma(\text{PbO}) = 0,5804 + 1,303 \cdot \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) + 3,765 \cdot 10^{-2} \cdot \lg \text{P}_{\text{O}_2}$	[75]
$\gamma(\text{CuO}_{0,5})$	$\gamma(\text{CuO}_{0,5}) = -2,84 - 2,858 \cdot n_{\text{Fe}} - 1,517 \cdot n_{\text{SiO}_2} + 6,54 \cdot n_{\text{CaO}} + 2,27 \cdot n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0,0721 \cdot \ln \text{P}_{\text{O}_2} + 3,95 \cdot \text{T} / 1000$	[97]
$\gamma[\text{Fe}]$	$\exp\left(4290 : \text{T} \times (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{снл}})^2\right)$ , где $X$ – мольная доля.	[98]
$\log p_{\text{PbO}}^0$	$-10,598 \times \text{T}^{-1} + 6,012$	[99]
$a_{\text{Cu}}$	0,97	[100, 101]
$a_{\text{FeO}}$	0,4	
$L_{\text{Cu}} ([\text{Cu}]/(\text{Cu}))$ Окислительная стадия	$L_{\text{Cu}} = 49,47 - 0,03 \times \text{T} - 0,209 \times (\text{PbO})$	[87]
$L_{\text{Cu}} ([\text{Cu}]/(\text{Cu}))$ Восстановительная стадия	$L_{\text{Cu}} = 2238,585 + 0,193 \times \text{T} - 23,653 \times (\text{FeO}) - 25,8295 \times (\text{SiO}_2) - 26,117 \times (\text{CaO})$	[88]

Регрессионный анализ - наиболее распространенный метод из применяемых для обработки экспериментальных данных [96]. Наиболее подробно разработан и шире всего используется регрессионный анализ линейных моделей, что связано с простотой алгоритмов и большой скоростью их выполнения с помощью программы статистической обработки данных. Методы регрессионного анализа позволяют получать аналитическое описание экспериментальных данных, что обеспечивает возможность интерполяции, а иногда и экстраполяции значений интересующих нас величин при термодинамических расчетах.

При расчетах содержания цветных металлов, растворенных в шлаке, наиболее удобно оперировать величиной коэффициента активности соответствующего оксида в шлаке. Для предлагаемых моделей необходимо аналитическое описание зависимости содержаний в шлаке свинца и меди от условий плавки.

Содержание свинца в шлаке в настоящих моделях рассчитывалось с использованием уравнения, полученного при обработке экспериментальных результатов авторами в работе [75]:

$$\gamma_{(\text{PbO})} = 0,5804 + 1,303 \times \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) + 3,765 \times 10^{-2} \times \lg P_{\text{O}_2}, \quad (32)$$

где содержания компонентов CaO, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> указаны в % по массе, стандартное состояние  $P_{\text{O}_2} = 10^5$  Па.

Основные статистические оценки приведенного уравнения - коэффициент множественной корреляции, коэффициент вариации и стандартное отклонение соответственно составили:  $r = 0,97$ ;  $w = 12,02\%$ ;  $S = 0,031$ .

Для описания зависимости коэффициента активности оксида меди в шлаке от условий плавки использовано уравнение [37], имеющее следующий вид:

$$\gamma_{(\text{CuO}_{0,5})} = -2,84 - 2,858 \times n_{\text{Fe}} - 1,517 \times n_{\text{SiO}_2} + 6,54 \times n_{\text{CaO}} + 2,27 \times n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0,0721 \times \ln P_{\text{O}_2} + 3,95 \times T / 1000, \quad (33)$$

где  $n_i$  - мольная доля  $i$ -того компонента в шлаке, стандартное состояние  $P_{\text{O}_2} = 10^5$  Па. Для уравнения (33)  $r = 0,863$ ;  $w = 9,1\%$ ;  $S = 0,257$ .

Приведенные статистические оценки уравнений (32, 33) свидетельствуют о том, что они хорошо (с доверительной вероятностью 0,95) описывают экспериментальные данные.

При построении схемы расчета технологических режимов металлургического процесса часто возникает необходимость представления в виде компактных формул литературных данных, приведенных в таблицах или на графиках. Авторами [75] использовалась для этой цели полиномиальная аппроксимация, обеспечивающая достаточную в рассматриваемом случае точность. Как упоминалось в главе 2, для расчета

активностей компонентов в бинарной системе Pb-Cu использованы данные работы [77]. Аппроксимирующие эти данные уравнения (5-6), описывающие зависимость активностей компонентов от мольной доли свинца в расплавах в интервале составов  $0,6 < n_{Pb} \leq 1$ , приведены в главе 2.

Программа математической модели прямого получения чернового свинца для процесса переработки свинцовых сульфидных концентратов реализована на ПК с использованием Microsoft Excel 2010. Упрощенная блок-схема программы расчета по математической модели приведена на рисунке 34, где красным цветом отмечены новые либо усовершенствованные расчетные блоки.

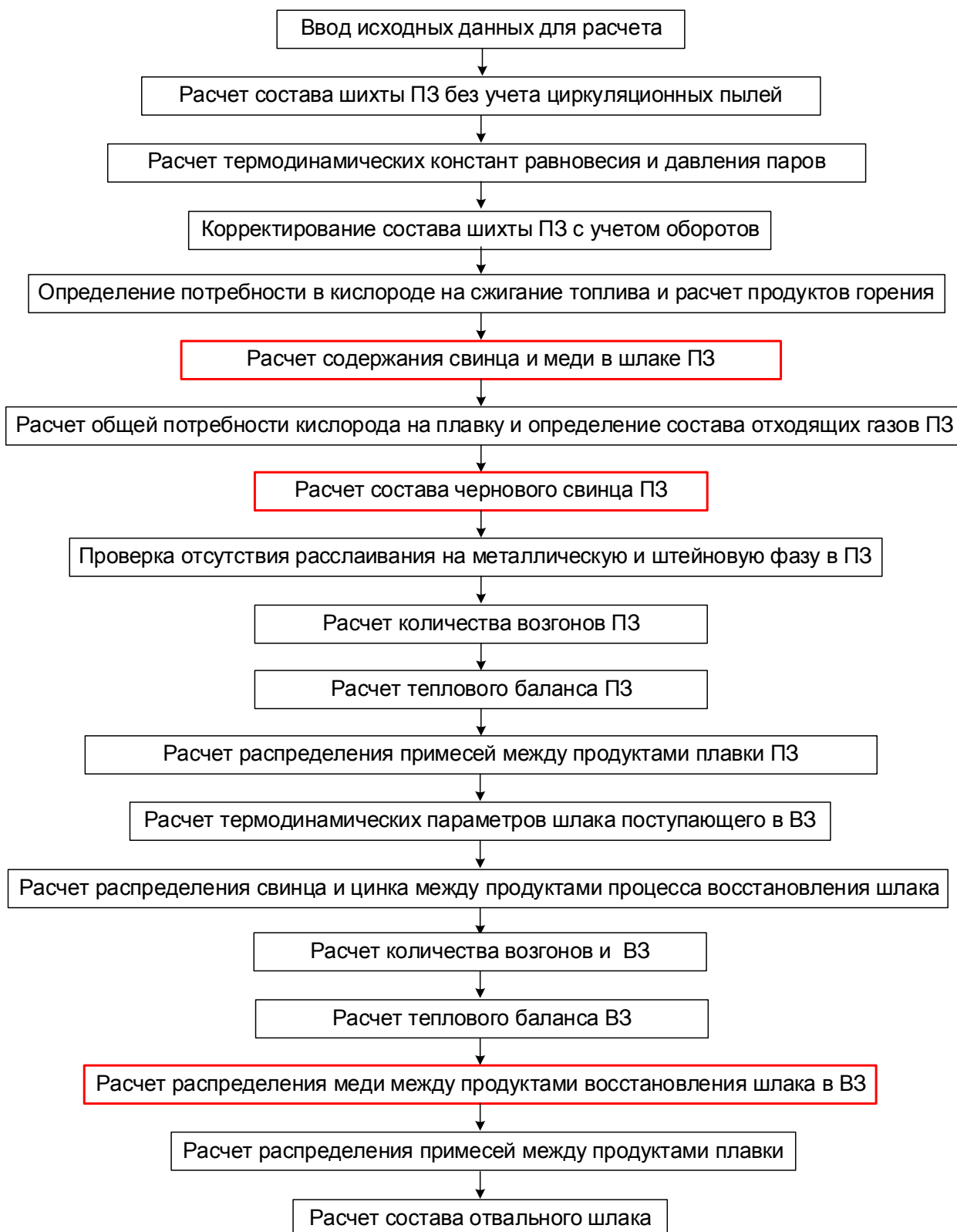


Рисунок 34 – Упрощенная блок-схема программы расчета по модели прямого получения чернового свинца в ПВ

Результаты экспериментальных исследований распределения меди между медно-свинцовым сплавом и шлаком позволили внести важные коррективы в существующую термодинамическую модель равновесного выхода фаз при переработке свинцовых концентратов на основе процесса Ванюкова [75], которые в значительной степени повысили надежность прогнозирования технологических параметров процесса и расчета содержания меди в продуктах плавки.

Использование математических моделей на этапе освоения нового процесса предполагает, что эти модели адекватно описывают процесс. Адекватность любой математической модели определяется путем сравнения технологических показателей различных процессов прямого получения чернового свинца с показателями режимов, рассчитанных по моделям, при одинаковых входных параметрах.

Сравнение технологических показателей модернизируемой модели прямой выплавки чернового свинца в ПВ проведенное ранее авторами [14], показало достаточную сходимость экспериментальных и расчетных данных, что дает основания утверждать, что модель является адекватной по всем показателям, за исключением поведения меди в ходе процесса.

Результаты данной работы направлены на модернизацию модели и внесение в нее уточненных данных по поведению и распределению меди. С этой целью в модель были интегрированы новые расчетные блоки, отвечающие за расчет содержания меди в образующихся продуктах плавки. Для проверки корректности работы новых расчетных блоков также необходимо произвести процедуру сравнения расчетных и экспериментальных данных по поведению меди. Поскольку ранее, в главах 2 и 3, речь шла о коэффициенте распределения меди, как о величине характеризующей поведение меди, для проверки адекватности модели было проведено сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициента распределения меди между свинцово-медным сплавом и шлаков 3 и 4, как наиболее технологически типичных для процесса прямой выплавки чернового свинца в печи Ванюкова.

Представленные на рисунке 36 расчетные и экспериментальные зависимости коэффициента распределения меди между металлом и шлаками 3 и 4 от температуры наглядно демонстрируют их хорошее совпадение.

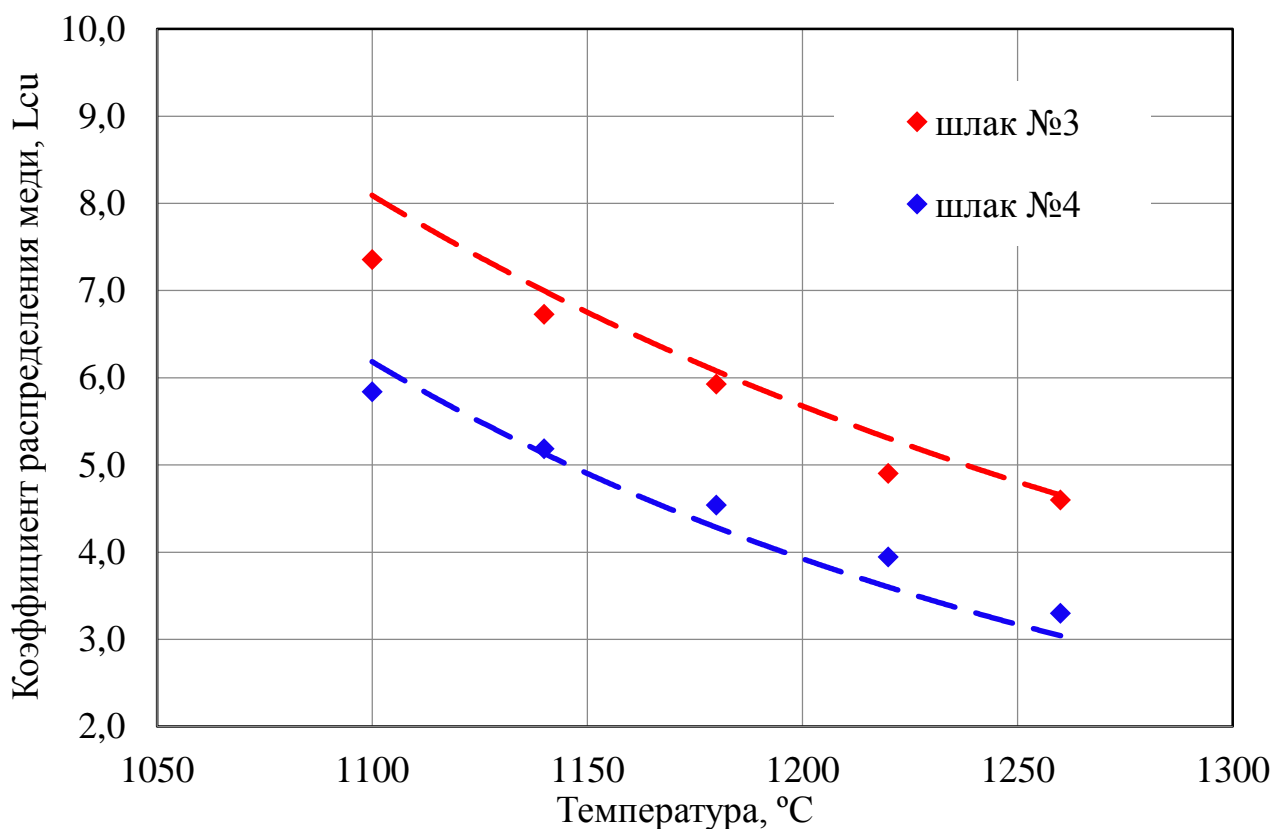


Рисунок 35– Зависимость коэффициента распределения меди от температуры  
(экспериментальные «♦» и расчетные «— —» значения)

Полученные аналитические зависимости (11, 15) хорошо согласуется с экспериментальными данными (рисунок 35), что дает возможность рассчитывать содержание меди в продуктах плавки в широком диапазоне изменения составов шлаков по свинцу (от 10 до 50 %) и температур (1100-1300 °C).

#### 4.3 Расчет технологических параметров процесса переработки свинцовых медистых концентратов в печи Ванюкова

С помощью усовершенствованной модели равновесного выхода фаз с интегрированными в нее новыми расчетными блоками, был проведен анализ влияния различных технологических факторов на поведение меди и показатели процесса переработки свинцовой медистой шихты на основе свинцового концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК», состав которого приведен в таблице 24.

Результаты проведенных модельных исследований по переработке низкокачественных свинцовых сульфидных концентратов и различных свинец и медь содержащих полупродуктов медного и цинкового производств ОАО «Алмалыкский ГМК» и основные расчетные показатели (таблица 25, 26, рисунки 36-41), подтверждают широкие



Таблица 24 – Химический состав свинцового концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК»

Pb	Zn	Fe	Cu	Sb	As	Bi	Sn	Cd	Ag	Au	S	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	C	O	Проч.	Итого
45	11	10,03	4,21	0,1	0,2	0,1	-	0,05	0,0045	0,1037	24,41	1,5	0,1	-	-	0,642	1,715	0,8378	100,00

Таблица 25 – Расчетные показатели плавки свинцового концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК» на 100 кг конц-та (плавильная камера ПВ)

№ режима	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
О <sub>2</sub> в дутье плав.камеры, %	90											
Площадь плав. камеры, м <sup>2</sup>	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
Расход угля в плав. камере, кг	3	3	4	5	6	7	3	3	4	5	6	8
Интенсивность дутья, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> *ч)	795,30	782,88	774,03	764,45	954,31	936,78	785,05	774,11	765,06	955,40	939,81	929,32
Кол-во дутья, м <sup>3</sup>	20,16	19,84	19,62	19,37	18,14	17,81	19,90	19,62	19,39	18,16	17,86	17,66
Кол-во отх газов, мЗ	28,57	29,17	30,06	31,26	31,96	37,59	28,65	29,29	30,26	30,40	33,00	35,69
Уд.произ-сть печи, т/(м <sup>2</sup> *сут)	75,8											
Производ-сть печи, т/сут	227,27											
Производ-сть печи, т/год	75000											
Окисл. потенциал (Р <sub>О2</sub> , атм)	9,64E-09						7,64E-09					
Температура плавки, °С	1140	1160	1180	1200	1220	1240	1140	1160	1180	1200	1220	1240
Состав черного металла												
Содержание [Pb], %	83,97	87,52	89,08	90,08	90,48	90,67	86,13	88,32	89,69	90,35	90,72	90,85
Содержание [Cu], %	14,83	11,65	10,09	9,32	8,95	8,79	12,9	10,93	9,68	9,01	8,62	8,54
Состав высокосвинцовистого шлака												
Содержание (Pb), %	43,94	37,36	31,73	26,68	22,28	22,19	40,65	34,53	29,11	24,19	20,65	20,48
Содержание (Cu), %	0,79	0,91	0,99	1,14	1,39	1,72	0,71	0,81	0,92	1,02	1,23	1,52
Состав отходящих газов, %												
Содержание CO <sub>2</sub> , %	6,10	7,74	9,92	12,62	14,54	23,55	6,47	8,20	10,58	11,51	16,72	21,10
Содержание SO <sub>2</sub> , %	59,34	57,85	55,83	53,34	51,71	43,54	59,01	57,41	55,19	54,45	49,66	45,70
Содержание H <sub>2</sub> O, %	27,60	27,68	27,76	27,84	28,04	28,01	27,66	27,75	27,85	28,08	28,14	28,12
Содержание N <sub>2</sub> , %	6,96	6,73	6,49	6,20	5,71	4,90	6,86	6,64	6,38	5,96	5,48	5,08
Прямое извлечение Pb, %												
Черновой металл	32,10	46,82	55,42	58,16	55,71	42,94	40,53	51,94	58,29	58,74	54,32	47,17
Пыль и возгоны	4,86	7,48	11,61	18,11	27,55	44,65	5,33	8,46	13,33	20,93	31,67	40,71
Высокосвинцовистый шлак	63,04	45,70	32,98	23,73	16,74	12,41	54,14	39,59	28,38	20,33	14,02	12,12

Таблица 26 – Расчетные показатели плавки свинцового концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК» на 100 кг к-та (восстановительная камера ПВ)

№ режима	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Окисл. потенциал (P <sub>O2</sub> ), атм	5,00E-10											
Отношение CO/CO <sub>2</sub>	0,34											
Температура плавки, °C	1300											
Сод. O <sub>2</sub> в дутье ВК, %	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Кол-во дутья в ВК, м³	4,06	4,43	6,14	6,30	4,92	5,18	4,35	4,64	6,30	4,95	6,52	5,14
Кол-во дутья, м³/1 т шлака ПК	110,14	120,16	166,04	169,89	132,97	137,35	117,91	125,86	170,31	134,05	175,23	137,56
Кол-во O <sub>2</sub> , м³/1 т шлака ПК	66,08	72,09	99,62	101,94	79,78	82,41	70,75	75,52	102,19	80,43	105,14	82,54
Кол-во отх газов, м³	7,89	7,66	9,34	9,19	7,22	7,51	7,87	7,68	9,36	7,36	9,12	7,38
Расход угля ВК на 1 т шлака ПК, т	0,05	0,05	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07	0,06	0,08	0,06
Площадь восст. зоны, м²	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Потери тепла с кессонами, ккал/час	598216,58											
Интенсивность дутья	641,50	699,15	484,90	496,77	775,91	817,18	686,19	732,27	497,48	780,59	514,49	752,92
Состав отходящих газов, %												
Содержание CO <sub>2</sub> , %	42,73	41,38	39,67	39,08	39,16	38,97	41,94	40,82	39,32	39,36	38,44	38,83
Содержание CO, %	14,39	13,93	13,35	13,16	13,18	13,12	14,12	13,74	13,24	13,25	12,94	13,07
Содержание H <sub>2</sub> O, %	19,84	19,21	18,42	18,14	18,18	18,09	19,47	18,95	18,26	18,27	17,84	18,03
Содержание H <sub>2</sub> , %	1,63	1,58	1,51	1,49	1,49	1,48	1,60	1,55	1,50	1,50	1,46	1,48
Содержание N <sub>2</sub> , %	21,32	23,81	26,96	28,04	27,90	28,24	22,78	24,85	27,60	27,53	29,22	28,50
Состав отвального шлака												
Содержание (Pb), %	1,31	1,24	1,24	1,23	1,21	1,87	1,26	1,24	1,23	1,21	1,27	1,55
Содержание (Cu), %	0,13	0,12	0,13	0,14	0,15	0,17	0,12	0,12	0,13	0,14	0,17	0,17
Прямое извлечение Pb, %												
Черновой металл	86,49	82,88	73,68	66,96	66,09	49,70	84,73	80,49	70,13	69,06	52,61	-29,58
Пыль и возгоны	12,02	15,22	23,84	29,88	29,90	44,13	13,60	17,35	27,06	27,37	42,75	117,14
Отвальный шлак	1,49	1,91	2,47	3,16	4,00	6,17	1,66	2,17	2,81	3,57	4,64	12,44
кол-во отвального шлака, кг	36,90	36,87	37,01	37,05	36,97	37,70	36,87	36,86	37,01	36,89	37,21	43,12
Состав черного металла												
Содержание [Pb], %.	83,97	87,52	89,08	90,08	90,48	90,67	86,13	88,32	89,69	90,35	90,72	90,85
Содержание [Cu], %	14,83	11,65	10,09	9,32	8,95	8,79	12,9	10,93	9,68	9,01	8,62	8,54

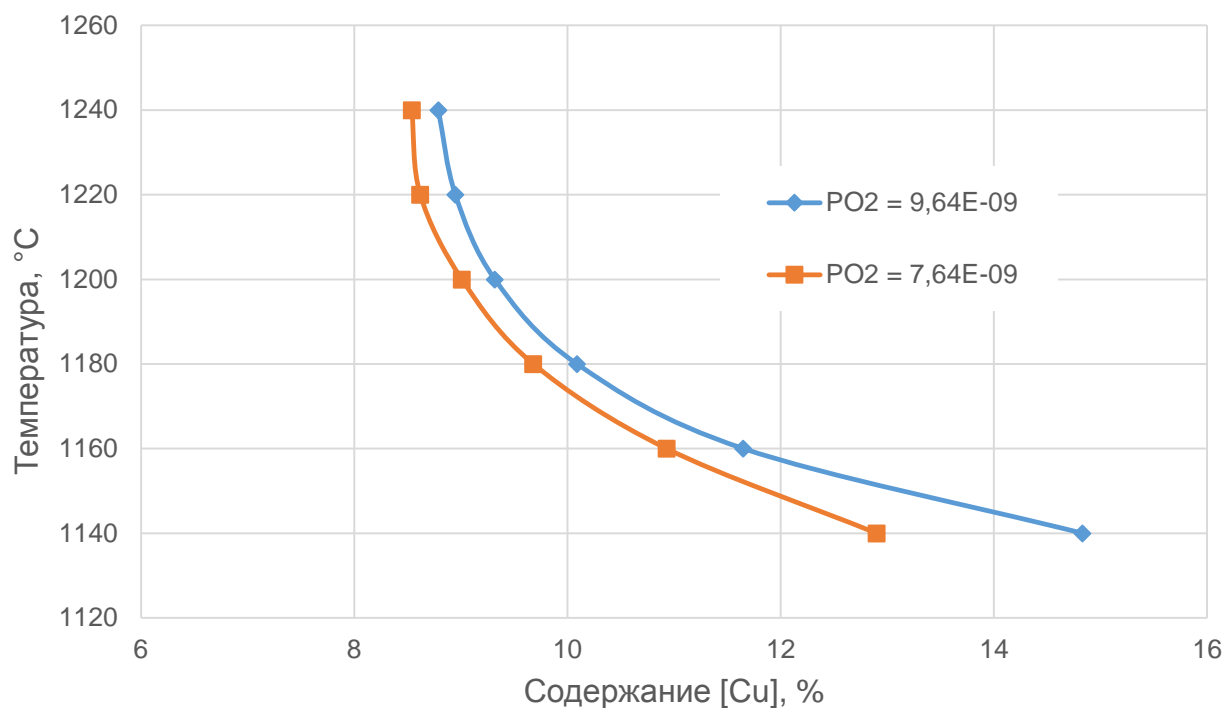


Рисунок 36 – Расчетные значения содержания Cu в черновом металле при переработке концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

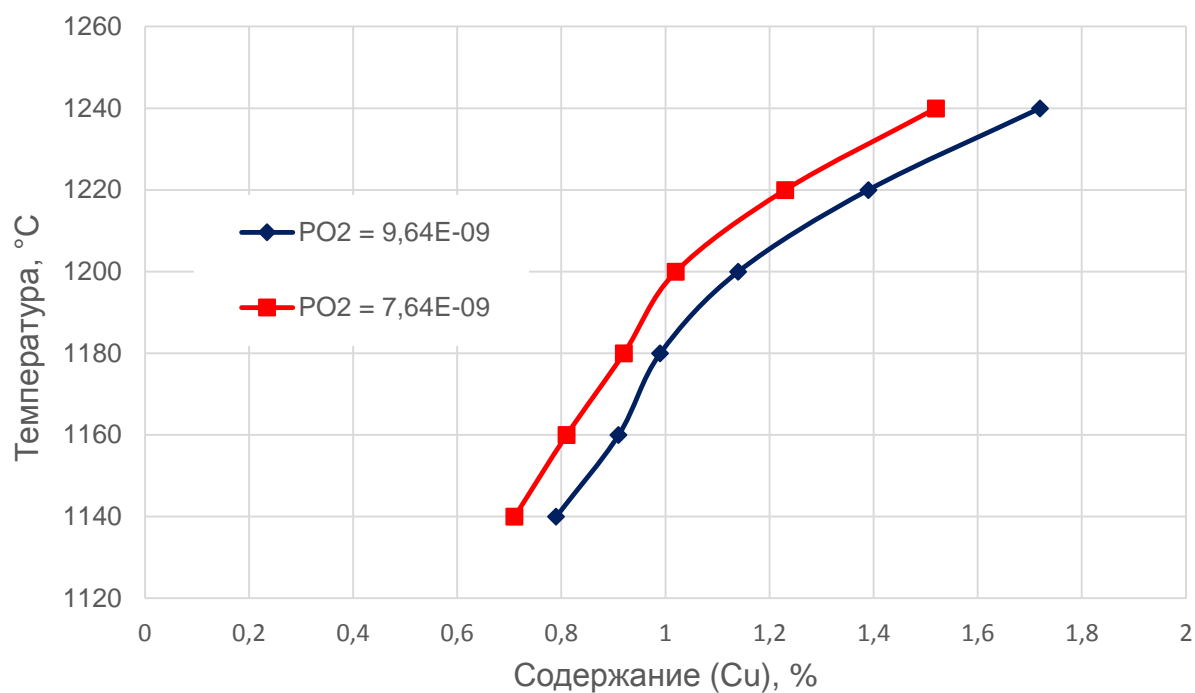


Рисунок 37 – Расчетные значения содержания (Cu) в высокосвинцовистом шлаке при переработке концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

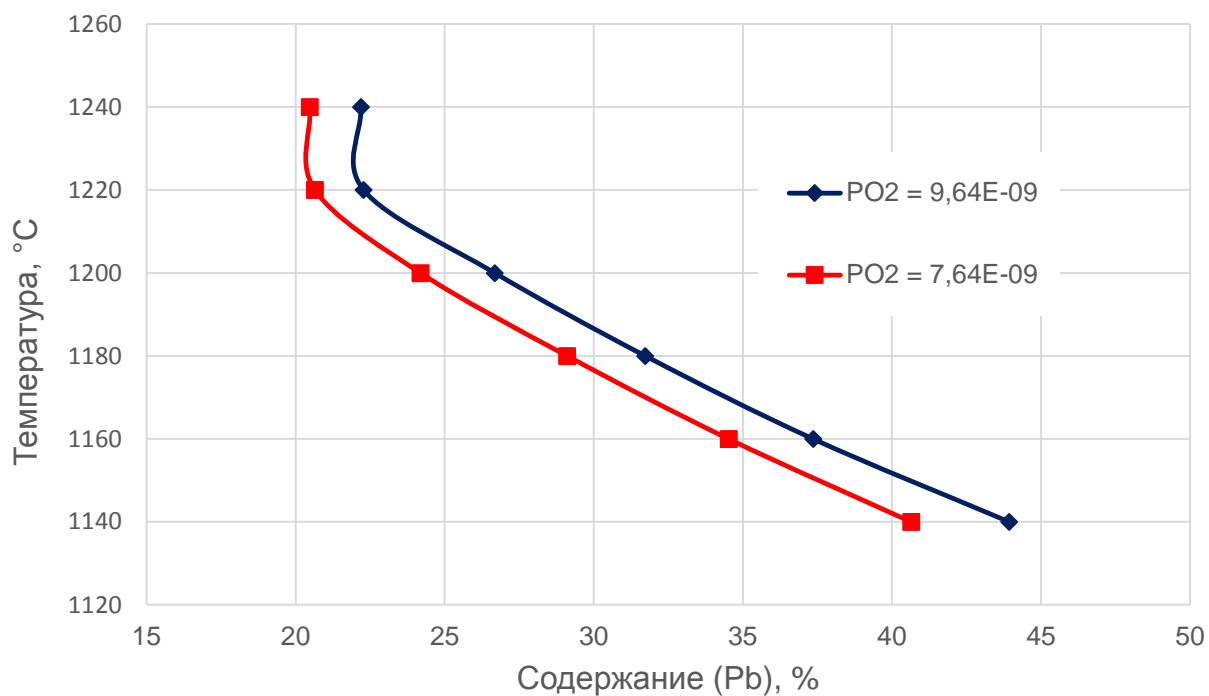


Рисунок 38 – Расчетные значения содержания (Pb) в высокосвинцовистом шлаке при переработке концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК», в зависимости от температуры и P<sub>O2</sub>

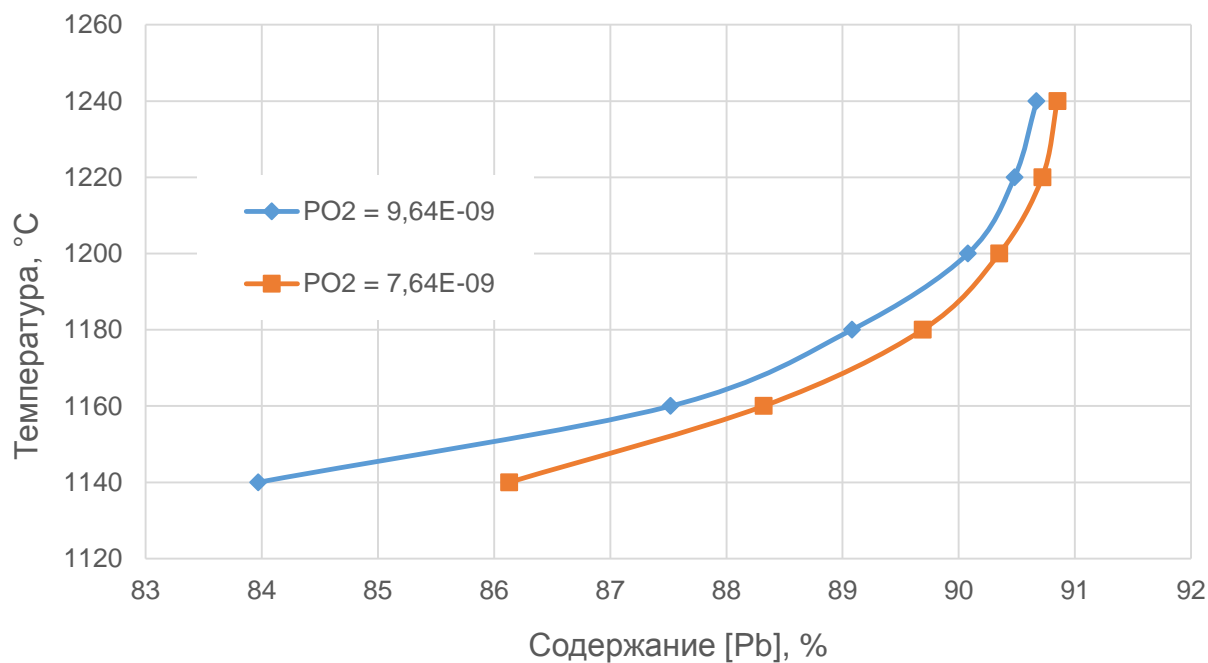


Рисунок 39 – Расчетные значения содержания Pb в черновом металле при переработке концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК», в зависимости от температуры и P<sub>O2</sub>

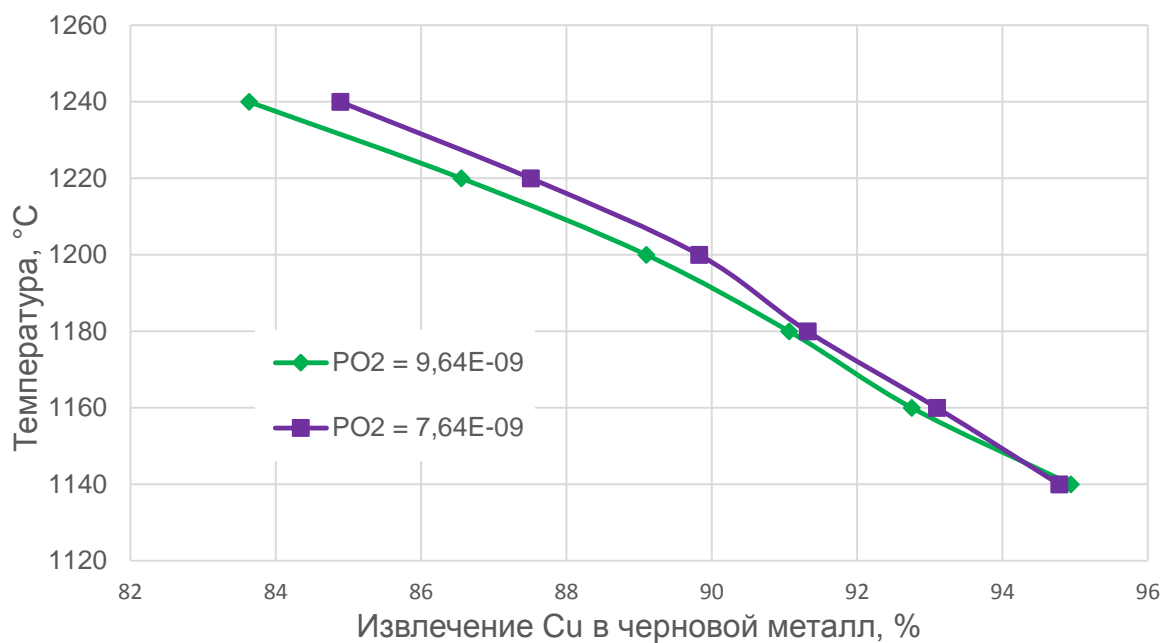


Рисунок 40 – Расчетные значения извлечения Cu в черновой металл при переработке концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

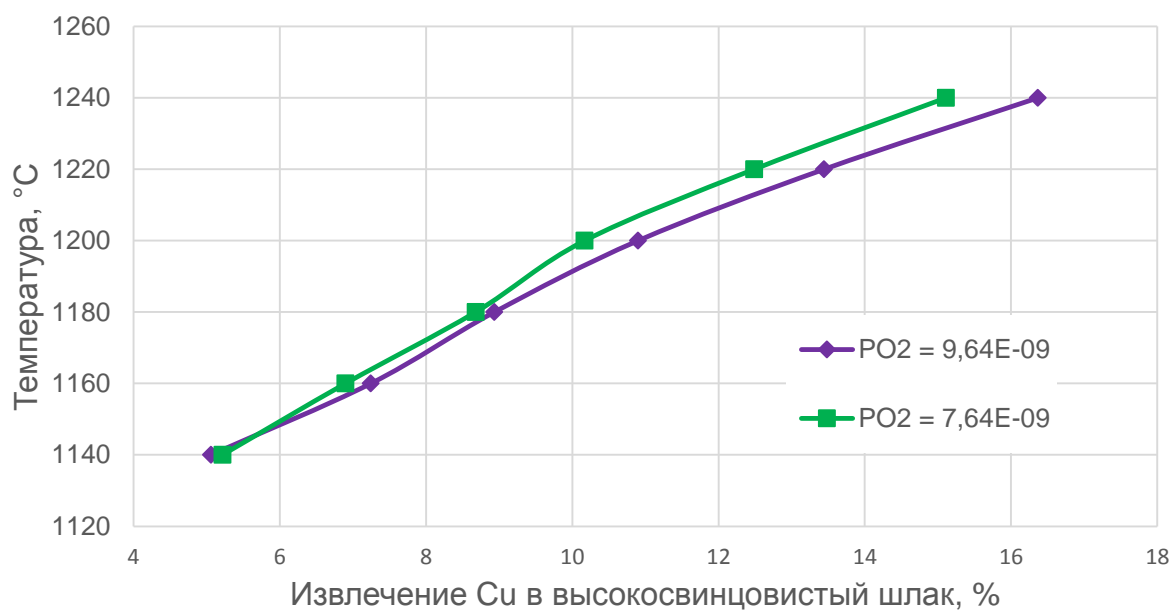


Рисунок 41 – Расчетные значения извлечения Cu в высокосвинцовистый шлак при переработке концентрата ОАО «Алмалыкский ГМК», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

технологические возможности процесса Ванюкова, как для окислительной плавки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов, так и для восстановительной плавки полученных медьсодержащих свинцовистых шлаков.

Из анализа полученных расчетных значений технологических параметров процесса переработки свинцовых сульфидных концентратов ОАО «Алмалыкский ГМК» следует, что, как и предполагалось ранее, при постановке задачи исследования, технологически возможно вести переработку даже такого сложного сырья без образования штейновой фазы. Как видно из расчетных значений, варьируя технологическими параметрами, можно достаточно гибко управлять потоком цветных металлов в процессе, в частности потоком меди, направляя её, в зависимости от технологической потребности, в различных соотношениях в черновой металл и шлаковый расплав. Вместе с тем, при анализе технологических параметров были установлены общие рекомендации по осуществлению процесса: оптимальный температурный диапазон для плавильной камеры: 1160-1180 °С, для восстановительной камеры: 1250-1300 °С, оптимальное содержание оксида свинца в шлаке плавильной камеры: 32-38 % PbO, оптимальное извлечение свинца в черновой металл на окислительной стадии: от 46 до 60 %, в шлаковый расплав: от 32 до 46 %, в возгоны не более 12 %.

Данные по распределению меди между шлаком и металлом, по составам и свойствам высокосвинцовых шлаков, температурам ведения процесса, по составам получаемого чернового металла, удельным дутьевым нагрузкам, возможному времени простоя печи и другим технологическим параметрам а также рекомендации по конструкции печного агрегата: расположение фурм над подиной печи, выполнению ступенчатой подины (с приямком) в зоне сифона для выпуска чернового свинца, рекомендации по выбору огнеупорных материалов, конструкции и материалам сливных желобов, использованы при разработке технологической документации техническим отделом ОАО «Алмалыкский ГМК» для проектируемой печи Ванюкова, о чем получен соответствующий акт (приложение А).

Усовершенствованная модель прямого получения чернового свинца из свинцовых сульфидных концентратов показала свою пригодность для расчета технологических параметров процесса переработки свинцовых концентратов с меньшим содержанием меди, порядка 0,5 – 2 %, то есть для того диапазона концентратов, который напрямую перерабатывается другими способами, будь то шахтная плавка, либо любые современные автогенные процессы переработки свинцовых концентратов.

С помощью усовершенствованной модели равновесного выхода фаз с интегрированными в нее новыми расчетными блоками, был проведен анализ влияния различных технологических параметров на поведение меди и показатели процесса переработки свинцового концентрата ОАО «Сибирьполиметалл», состав которого приведен в таблице 27, а расчетные данные в таблицах 28 и 29 и рисунках 42-47.

Таблица 27 – Химический состав свинцового концентрата ОАО «Сибирьполиметалл»

Pb	Zn	Fe	Cu	Sb	As	Bi	Sn	Cd	Ag	Au	S	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	C	O	Проч.	Итого
58,5	3,15	6,18	1,6	0,1	0,2	0,1	-	0,05	0,0045	0,00016	17,2	4,5	3	1	-	0,642	1,712	2,06	100,00

Таблица 28 – Расчетные показатели плавки свинцового концентрата ОАО «Сибирьполиметалл» на 100 кг конц-та (плавильная камера ПВ)

№ режима	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
О <sub>2</sub> в дутье плав.камеры, %	90											
Площадь плав. камеры, м <sup>2</sup>	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
Расход угля в плав. камере, кг	3	3	4	5	6	7	3	3	4	5	6	8
Интенсивность дутья, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> *ч)	818,57	807,30	799,51	793,07	786,42	778,25	809,50	800,05	792,95	786,33	778,72	768,85
Кол-во дутья, м <sup>3</sup>	20,75	20,46	20,26	20,10	19,93	19,72	20,52	20,28	20,10	19,93	19,74	19,49
Кол-во отх газов, м <sup>3</sup>	30,26	30,91	31,69	32,78	34,47	37,22	30,38	31,04	31,89	33,15	35,15	38,56
Уд.производ-сть печи, т/(м <sup>2</sup> *сут)	75,8											
Производ-сть печи, т/сут	227,27											
Производ-сть печи, т/год	75000											
Окисл. потенциал (Р <sub>О2</sub> , атм)	9,64E-09						7,64E-09					
Температура плавки, °С	1140	1160	1180	1200	1220	1240	1140	1160	1180	1200	1220	1240
Состав черного металла												
Содержание [Pb], %	94,96	95,68	96,00	96,13	96,15	96,09	95,32	95,82	96,04	96,10	96,06	95,95
Содержание [Cu], %	3,99	3,43	3,12	2,92	2,79	2,70	3,72	3,28	3,02	2,86	2,74	2,66
Состав высокосвинцовистого шлака												
Содержание (Pb), %	50,79	43,66	37,13	31,34	26,32	22,07	47,43	40,46	34,18	28,68	23,97	20,14
Содержание (Cu), %	0,68	0,51	0,41	0,35	0,32	0,29	0,57	0,44	0,37	0,32	0,29	0,27
Состав отходящих газов, %												
Содержание CO <sub>2</sub> , %	21,70	22,89	24,24	25,98	28,41	31,84	21,99	23,20	24,66	26,63	29,43	33,42
Содержание SO <sub>2</sub> , %	39,64	38,71	37,64	36,24	34,29	31,56	39,43	38,47	37,30	35,70	33,45	30,27
Содержание H <sub>2</sub> O, %	31,66	31,61	31,54	31,44	31,27	31,01	31,68	31,63	31,55	31,44	31,25	30,94
Содержание N <sub>2</sub> , %	7,00	6,78	6,58	6,34	6,03	5,59	6,90	6,70	6,49	6,23	5,87	5,37
Прямое извлечение Pb, %												
Черновой металл	41,10	54,73	62,58	65,80	64,79	59,74	48,56	59,56	65,39	66,83	64,08	57,17
Пыль и возгоны	3,83	5,67	8,63	13,27	20,22	29,81	4,11	6,27	9,77	15,22	23,21	34,09
Высокосвинцовистый шлак	55,07	39,60	28,79	20,93	15,00	10,45	47,32	34,17	24,84	17,95	12,71	8,74

Таблица 29 – Расчетные показатели плавки свинцового концентрата (100 кг) ОАО «Сибирьполиметалл» (восстановительная камера ПВ)

№ режима	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Окисл. потенциал ( $P_{O_2}$ ), атм	5,00E-10											
Отношение $CO/CO_2$	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Температура плавки, °C	1300											
Сод. $O_2$ в дутье ВК, %	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Кол-во дутья в ВК, м³	3,85	4,26	4,52	4,69	4,79	4,84	4,14	4,47	4,68	4,81	4,88	4,92
Кол-во дутья, м³/1 т шлака ПК	125,16	138,75	147,22	152,44	155,34	156,47	134,94	145,65	152,30	156,23	158,15	158,56
Кол-во $O_2$ , м³/1 т шлака ПК	75,10	83,25	88,33	91,46	93,20	93,88	80,96	87,39	91,38	93,74	94,89	95,14
Кол-во отх газов, м³	7,82	7,58	7,40	7,24	7,10	6,98	7,80	7,58	7,40	7,24	7,11	6,99
Расход угля ВК на 1 т шлака ПК, т	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07
Площадь восст. зоны, м²	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Потери тепла с кессонами, ккал/час	598216,58											
Интенсивность дутья	606,88	672,47	713,70	739,67	755,28	763,64	654,06	705,82	738,41	758,40	769,70	775,80
Состав отходящих газов, %												
Содержание $CO_2$ , %	43,24	41,73	40,66	39,89	39,32	38,90	42,39	41,12	40,21	39,55	39,05	38,69
Содержание $CO$ , %	14,56	14,05	13,69	13,43	13,24	13,09	14,27	13,84	13,54	13,31	13,15	13,03
Содержание $H_2O$ , %	20,07	19,37	18,88	18,52	18,25	18,06	19,68	19,09	18,67	18,36	18,13	17,96
Содержание $H_2$ , %	1,65	1,59	1,55	1,52	1,50	1,48	1,61	1,57	1,53	1,51	1,49	1,47
Содержание $N_2$ , %	20,39	23,17	25,13	26,55	27,60	28,38	21,95	24,30	25,97	27,19	28,09	28,76
Состав отвального шлака												
Содержание (Pb), %	1,41	1,39	1,38	1,37	1,36	1,35	1,40	1,39	1,38	1,36	1,35	1,36
Содержание (Cu), %	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06
Прямое извлечение Pb, %												
Черновой металл	87,79	83,85	79,08	73,41	66,85	59,46	85,89	81,47	76,14	69,86	62,67	54,33
Пыль и возгоны	10,98	14,48	18,71	23,73	29,50	35,97	12,69	16,61	21,34	26,89	33,21	40,49
Отвальный шлак	1,23	1,67	2,21	2,87	3,65	4,57	1,42	1,91	2,52	3,25	4,12	5,18
Кол-во отвального шлака, кг	30,72	30,71	30,72	30,74	30,81	30,92	30,71	30,71	30,72	30,76	30,84	31,00
Состав чернового металла, %												
Содержание [Pb], %	94,96	95,68	96,00	96,13	96,15	96,09	95,32	95,82	96,04	96,10	96,06	95,95
Содержание [Cu], %	3,99	3,43	3,12	2,92	2,79	2,70	3,72	3,28	3,02	2,86	2,74	2,66



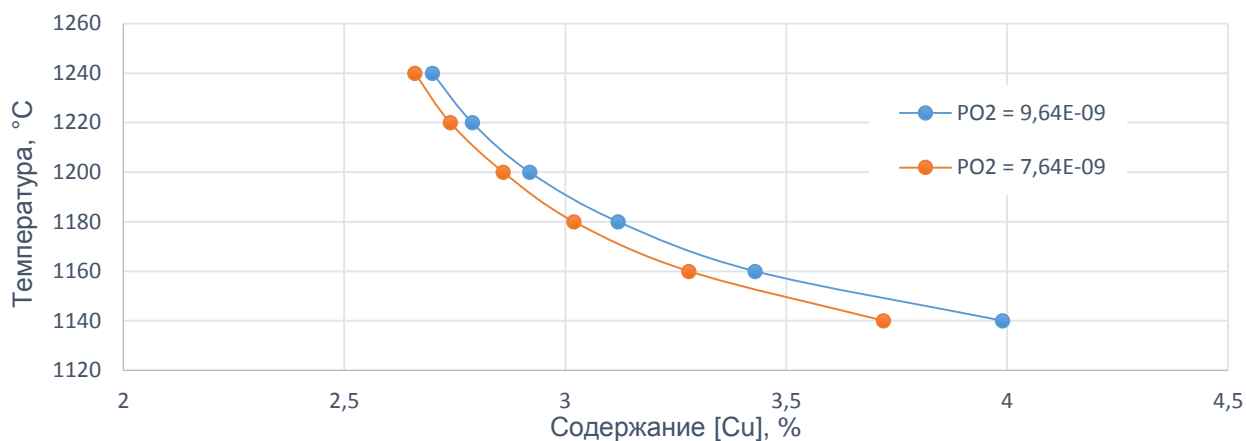


Рисунок 42 –Расчетные значения содержания Cu в черновом металле при переработке концентрата ОАО «Сибирьполиметалл» в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

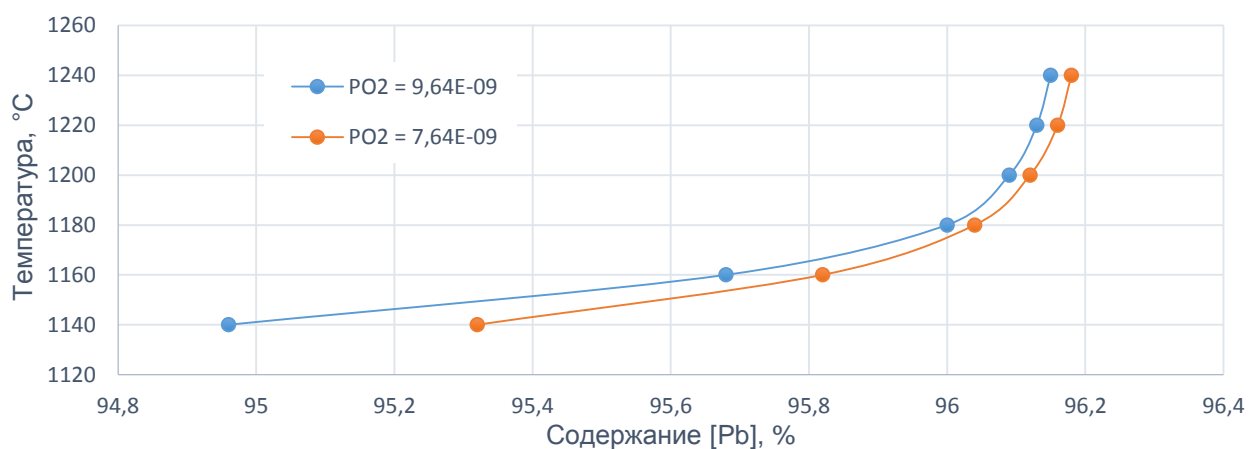


Рисунок 43 – Расчетные значения содержания Pb в черновом металле при переработке концентрата ОАО «Сибирьполиметалл», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

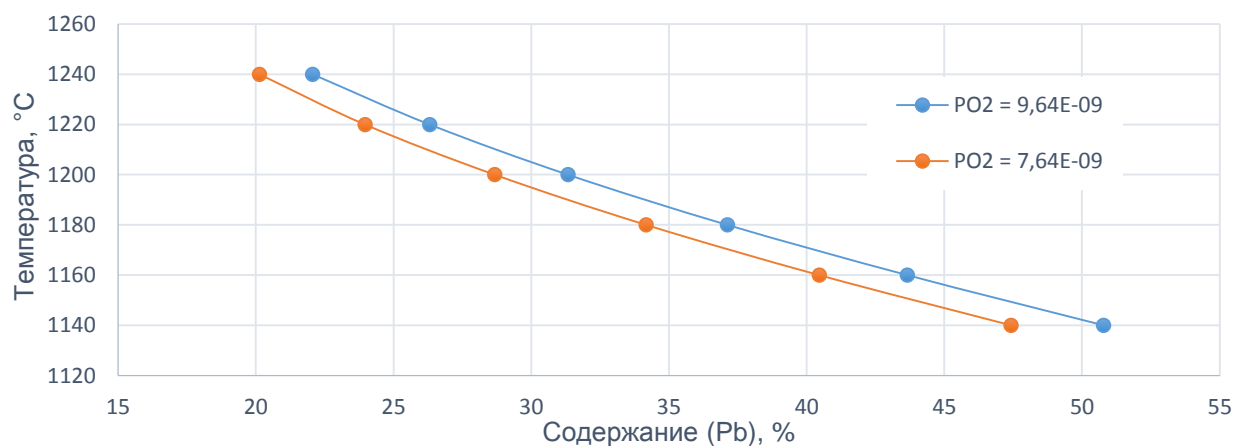


Рисунок 44 – Расчетные значения содержания (Pb) в высокосвинцовистом шлаке при переработке концентрата ОАО «Сибирьполиметалл», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

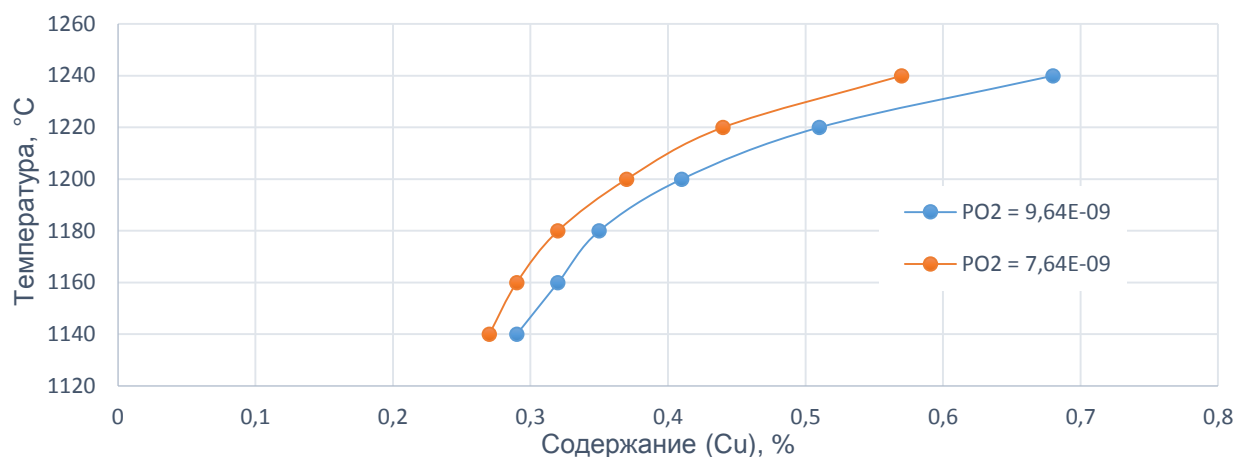


Рисунок 45 – Расчетные значения содержания (Cu) в высокосвинцовистом шлаке при переработке концентрата ОАО «Сибирьполиметалл», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

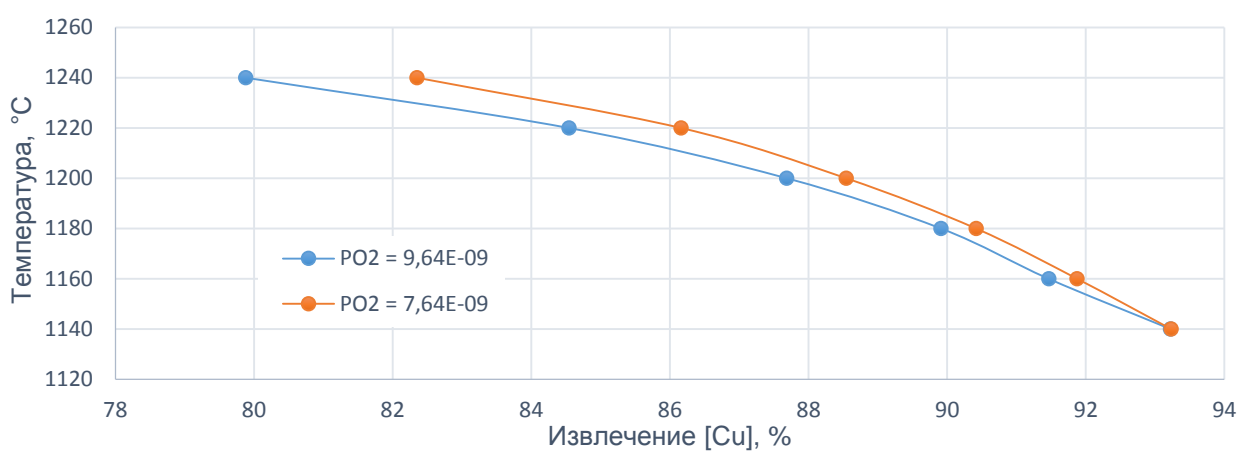


Рисунок 46 – Расчетные значения извлечения Cu в черновой металл при переработке концентрата ОАО «Сибирьполиметалл», в зависимости от температуры и  $P_{O_2}$

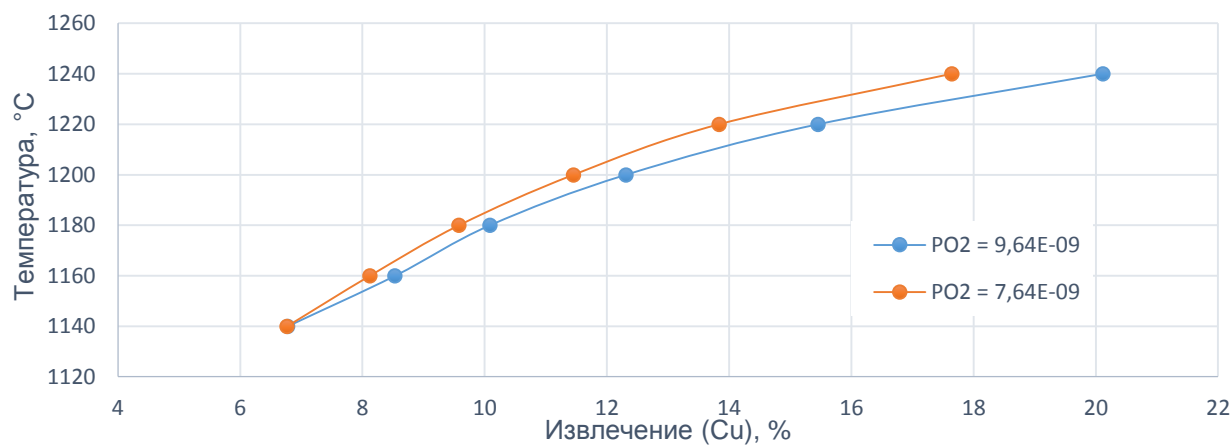


Рисунок 47 – Расчетные значения извлечения Cu в высокосвинцовистый шлак при переработке концентрата ОАО «Сибирьполиметалл», в зависимости от процесса и  $P_{O_2}$

#### **4.4 Особенности конструктивного оформления переработки свинцовых медистых концентратов в процессе Ванюкова**

Полученные экспериментальные данные по поведению меди и её распределению между черновым металлом и шлаковыми расплавами, а также результаты модельных исследований термодинамических параметров позволяют с высокой степенью надежности выбирать оптимальные режимы ведения процесса переработки свинцовых медистых концентратов в печи Ванюкова и выделять конструктивные особенности печного агрегата для конкретных условий его применения.

Аппаратурно-технологическое оформление процесса Ванюкова для переработки низкокачественных свинцовых концентратов может быть различным:

- в виде однокамерной (универсальной) печи, непрерывно работающей в различных технологических циклах – первоначально в режиме окислительной плавки с получением черного свинца с повышенной концентрацией меди и накоплением богатого свинцовистого медьсодержащего шлака, а затем в режиме восстановительной плавки накопленного свинцовистого шлака;

- в виде двухкамерного плавильного агрегата (рисунок), в котором непрерывно и последовательно осуществляются процессы окислительной и восстановительной плавки с получением черного свинца различного состава по содержанию меди (по видам плавки) и отвального шлака.

Для двухкамерной печи Ванюкова, обладающей широкими возможностями в переработке свинцовых медистых концентратов, в обобщенном виде могут быть рекомендованы следующие технологические параметры:

- состав высокосвинцовистого шлака, %: Pb – 25-35, SiO<sub>2</sub> – 17-23, CaO – 17-23, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23-32, Cu – 0-2;
- температура в плавильной камере 1180-1240°C;
- температура в восстановительной камере 1250-1300°C;
- удельная производительность по шихте ~ 75 т/(м<sup>2</sup>·сут);
- удельная дутьевая нагрузка на ванну в ПК 750-1000 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч);
- содержание кислорода в дутье ПК 90 %.
- удельная дутьевая нагрузка на ванну в ВК 600-750 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч);
- содержание кислорода в дутье ВК 60 %.
- извлечение меди в черновой металл не менее 70 %;

Процесс плавки свинцовых сульфидных концентратов в печи Ванюкова ведут с образованием чернового металла и высокосвинцовистого шлакового расплава, который непрерывно поступает из плавильной камеры в восстановительную. Из металлургической практики известно, что при определенных условиях возможно даже полное окисление поступающей в переработку свинцовой сульфидной шихты с получением только свинцовистого шлака. Однако для коллектирования благородных металлов в черновом свинце технически целесообразно вести процесс переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов (с содержанием свинца от 20 до 50 %, меди от 2 до 5 %) с получением в плавильной камере высокосвинцовистых шлаков (содержание  $PbO$  от 30 до 50 %) и чернового свинца при температурах не ниже 1180 °С. Шлаки с низким содержанием оксида свинца (10-20 %) при температурах ниже 1180 °С обладают повышенной вязкостью, потому являются технологически нетипичными. Наиболее приемлемой для устойчивого протекания физико-химических процессов динамической вязкостью обладают шлаки с повышенным содержанием оксида свинца (30-40 %), при температуре не ниже 1150 °С.

Это позволяет рекомендовать использование данных расплавов в качестве высоко окислительной системы для ведения процесса переработки свинцовых сульфидных медьсодержащих концентратов в печи Ванюкова.

На основе полученных экспериментальных по распределению меди между свинцом и шлаком и результатов модельных исследований переработки свинцовых сульфидных концентратов с повышенным содержанием меди предложены новые технические решения по конструкции печи Ванюкова.

Особенностью конструкции печи Ванюкова для переработки свинцовых медистых сульфидных концентратов является размещение фурм на минимально возможном уровне над подиной печи – не более 400-500 мм. Это позволит минимизировать количество донной фазы в печи, не вовлекаемой в активный барботаж, что особенно актуально при выплавке металлического свинца, обладающего высокой плотностью  $\sim 10 \text{ г/см}^3$  и, соответственно, склонного к быстрому отделению от шлака и оседанию в донную часть печи.

Вместе с этим рекомендуется выполнение углубления в подине в виде приямка, непосредственно в зоне входного отверстия канала свинцового сифона, для сбора чернового свинца и непрерывного выпуска его из печи, как показано на рисунке 48.

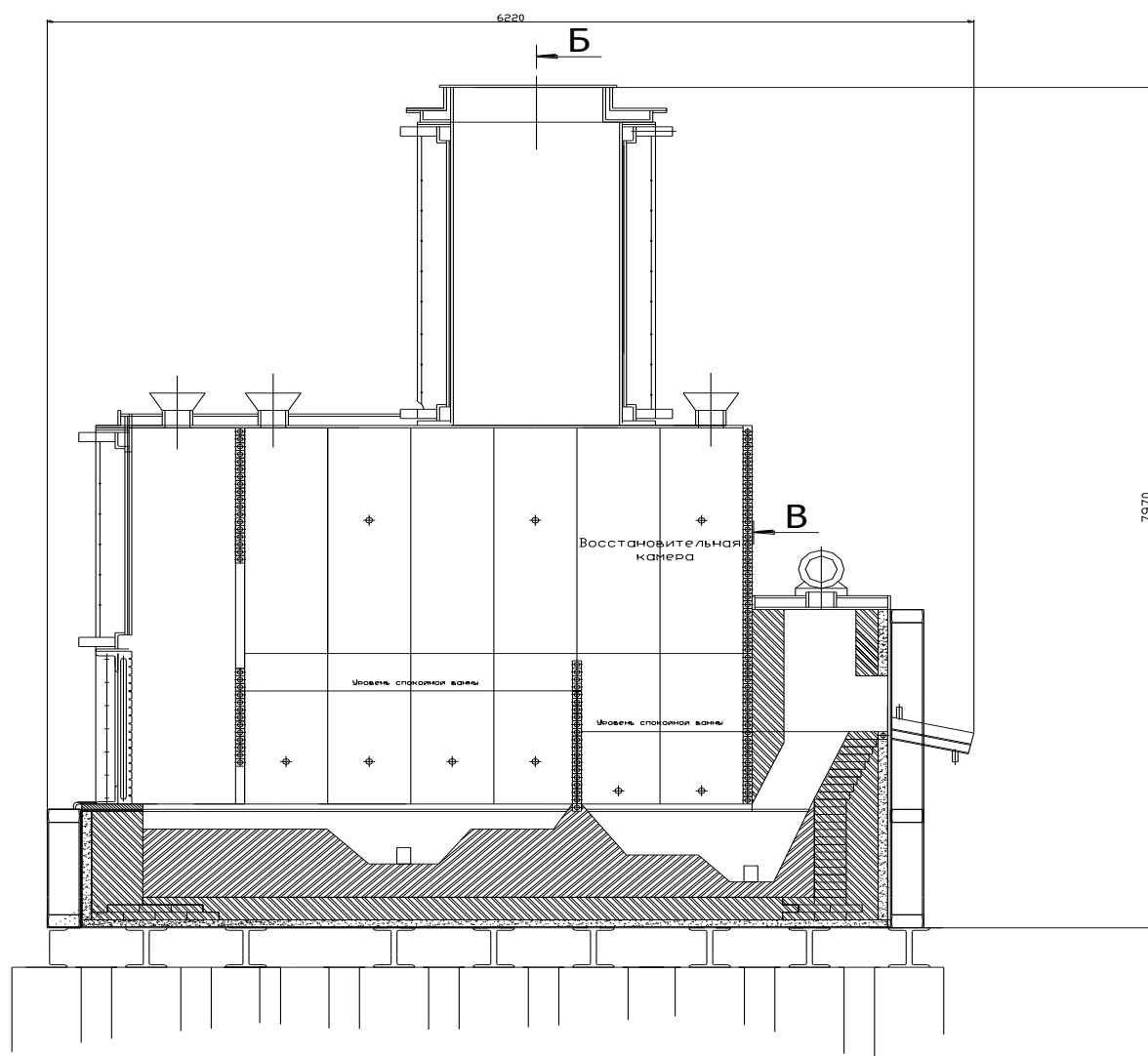


Рисунок 48 – Двухкамерная печь Ванюкова с загрузочной камерой и приемком для выпуска чернового металла

Для подавления возгонки сульфида свинца шихтового потока рекомендуется применение загрузочного устройства (камеры) особой конструкции. Сульфид свинца является весьма летучим веществом, а для успешной реализации процесса и снижения количества оборотных материалов очень важно добиваться снижения количества возгонов и пылей. Загрузочная камера позволяет создавать условия для быстрого замешивания поступающей шихты в глубь ванны расплава, не допуская длительного пребывания компонентов шихты на поверхности расплава, что эффективно сказывается на снижении количества возгонов и пылеуноса.

При ведении процесса переработки медистых свинцовых концентратов в указанных пределах технологических параметров допустимое время простоя ПВ ( $\sim 3 \text{ м}^2$ ) «под расплавом» – без загрузки шихты и подачи дутья, составляет не менее 10-11 часов,

что объясняется помимо конструктивных особенностей печи, низкой теплопроводностью и температурой плавления свинца.

Попутным результатом экспериментальных исследований стало подтверждение ассоциированности меди при полной раскристаллизации высокосвинцовистого шлака с железосодержащими фазами. Как показали исследования микроструктуры шлакового расплава крупность зерен составляет от 10 до 30 мкм. По результатам исследований показана принципиальная возможность выделения меди из твердых шлаков в отдельный концентрат с использованием методов обогащения – флотации и электро-магнитной сепарации.

Из приведенных выше даже упрощенных примеров оптимальных технологических параметров вполне очевидно следует, что технологические показатели процесса переработки свинцовых медистых концентратов являются многофакторными зависимостями. Усовершенствованная модель прямого получения чернового свинца в печи Ванюкова позволяет провести многофакторный анализ и определить размеры рабочих камер промышленного агрегата исходя из заданной производительности по перерабатываемому сырью и ее химического и фазового составов. С помощью модели также можно выбрать оптимальные технологические параметры процесса, как при модернизации действующего, так и при создании нового производства с учетом конкретных условий его реализации.

По результатам модельных исследований показано, что процесс Ванюкова позволяет вести бесштейновую переработку свинцовых концентратов с повышенным содержанием меди, с контролируемым переводом меди исходного сырья в черновой свинец и шлаковый расплав в пропорциях, обусловленных составом перерабатываемого сырья и текущей производственной необходимостью. В совокупности это делает разрабатываемую технологию наиболее перспективной в виду ее универсальности и простоты реализации, а также экономически более выгодной для переработки свинцовых сульфидных концентратов с повышенным содержанием меди.

#### 4.5 Выводы по главе 4

1. На основе уравнений зависимости коэффициента распределения меди  $L_{Cu}$  между медно-свинцовым сплавом и шлаком составлены расчетные блоки, интегрированные в термодинамическую модель равновесного выхода фаз в процессе Ванюкова при прямой выплавке свинца из сульфидных концентратов.
2. С использованием усовершенствованной математической модели ПВ проведены модельные исследования по переработке низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов ОАО «Алмалыкский ГМК» и ОАО «Сибирьполиметалл» и выбраны оптимальные технологические параметры ее осуществления
3. Разработаны практические рекомендации по конструктивному оформлению печи Ванюкова для переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

В настоящей работе разработаны методики изучения распределения меди между медно-свинцовым сплавом и шлаком, основанные на лабораторной плавке в «сдвоенных тиглях» в инертной среде и в контролируемой атмосфере с заданным окислительным потенциалом, применительно к условиям прямого получения чернового свинца из низкокачественных медьсодержащих свинцовых сульфидных концентратов и восстановительной обработки высокосвинцовистых медьсодержащих шлаков.

Получены новые данные по распределению меди между медно-свинцовым сплавом (10 % Cu) и шлаковыми расплавами системы  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (10-50 % PbO) применительно к окислительной плавке свинцовых концентратов по способу Ванюкова в интервале температур 1100-1260 °C.

Методом регрессионного анализа составлена зависимость коэффициента распределения меди  $L_{\text{Cu}}$  между медно-свинцовым сплавом и высокосвинцовистым шлаком от температуры и содержания оксида свинца в шлаке для условий прямой выплавки чернового свинца из низкокачественных медистых концентратов в ПВ.

Получены новые данные по распределению меди между медно-свинцовым сплавом (10 % Cu) и шлаковыми расплавами системы  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  с содержанием оксида свинца до 2 % в интервале температур 1200-1300 °C применительно к восстановительной обработке высокосвинцовистых шлаков по способу Ванюкова.

Регрессионным анализом получена зависимость коэффициента распределения меди  $L_{\text{Cu}}$  между медно-свинцовым сплавом и шлаком от температуры и содержания основных шлакообразующих компонентов в шлаке для условий восстановительной плавки высокосвинцовистых шлаков в ПВ.

Исследована структура и строение шлаковых расплавов с высоким содержанием оксида свинца, синтезированных для проведения лабораторных экспериментов, установлены особенности распределения меди между фазами шлака при его охлаждении.

Экспериментально подтверждена гомогенность медно-свинцовых сплавов, содержащих до 10 % меди во всем температурном диапазоне лабораторных плавок, что позволяет полностью исключить образование медно-свинцового штейна при окислительной плавке свинцовых сульфидных концентратов, содержащих до 5 % меди, на черновой свинец и высокосвинцовистый шлак.

Экспериментально показано, что процесс восстановления меди из оксидного расплава протекает достаточно глубоко и обеспечивает получение при бесштейновой



переработке низкосортных медистых свинцовых концентратов двухстадийным процессом Ванюкова отвалных по содержанию свинца и меди шлаков.

На основе уравнений зависимости коэффициента распределения меди  $L_{Cu}$  между медно-свинцовым сплавом и шлаком составлены расчетные блоки, интегрированные в термодинамическую модель равновесного выхода фаз в процессе Ванюкова при прямой выплавке чернового свинца из сульфидных концентратов.

С использованием усовершенствованной математической модели ПВ проведены исследования переработки различных типов низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов и выбраны оптимальные технологические параметры процесса.

Исследования на усовершенствованной модели равновесного выхода фаз в процессе Ванюкова позволяют получить значения первоначально принимаемых технологических параметров и ожидаемых показателей вновь создаваемого или модернизируемого производства без проведения укрупненных лабораторных и полупромышленных испытаний.

Разработаны практические рекомендации по конструктивному оформлению печи Ванюкова для переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов. Рекомендовано при переработке низкосортных свинцовых медьсодержащих концентратов использовать двухкамерный агрегат с углублением в подине в виде приямка, непосредственно в зоне переточного канала свинцового сифона, для сбора чернового свинца и непрерывного выпуска чернового металла из печи. Установлено, что подфурменную зону следует сооружать глубиной не более 400-500 мм, а для загрузки исходных шихтовых материалов в печь необходимо использовать загрузочную камеру, предотвращающую возгонку сульфида свинца шихтового потока.

Полученные данные несомненно послужат более быстрому продвижению, освоению и дальнейшему развитию технологии переработки низкосортных сульфидных свинцовых медьсодержащих концентратов с применением процесса Ванюкова.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Романтеев Ю. П., Быстров В. П. Металлургия тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2010. – 575 с.
2. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, -1985. -262 с.
3. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, -1982. -352с.
4. Уткин Н.И. Цветная металлургия (технология отрасли). - М.: Металлургия, -1990.-448с.
5. Лоскутов Ф.М. Металлургия свинца. - М.: Металлургия, -1965. -528 с.
6. Ловчиков В.С. Комплексная переработка свинцового и цинкового сырья. Раздел: Металлургия свинца. - М.: МИСиС, -1983. -116 с.
7. Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов (теория и практика). - М.: Металлургия, -1986.-448с.
8. Чижилов Д.М. Металлургия свинца. - М.: Металлургиздат, -1944. -398 с.
9. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Производство свинца и цинка. Металлургия цветных металлов. Том 14 (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). - М.: ВИНТИ, -1982. с. 45-90.
10. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1993.
11. Теория металлургических процессов: учебник для вузов / Г.Г. Минеев, Т.С. Минеева, И.А. Жучков и др.– Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010.
12. Металлургия свинца: Учеб. пособие / Ю.П. Романтеев, А.Н. Федоров, С.В. Быстров и др.; Под ред. В.П. Быстрова; МИСиС. – М., 2005.
13. Zunkel O. D., Taylor J.C. Integrated primary secondary Pb smelting. Journal of Metals. 1988. Vol. 40, N 1. P. 32-35.
14. Быстров В.П., Васкевич А.Д., Шубский А.Г. Применение автогенных процессов в производстве свинца. Обзорная информация. Выпуск 2. - М: ЦНИИЦМЭИ, -1988. -57 с.
15. Куленов А.С., Санников Ю.И., Слободкин Л.В., Гринин Ю.А. Процесс КИВЦЭТ-КФ - универсальная технология плавки сырья, содержащего свинец, цинк, медь. - М: Цветные металлы, 1997. №1. с. 15-19.
16. Теслицкая М.В., Хоменко Л.Е. Развитие металлургии свинца за рубежом. - М: Цветные металлы, 1990. №5. с. 44-47.

17. Chandhuri K.B. e.a. Modern lead metallurgy - first technical scale realization of the Kivcet process. – «Erzmetall», 1979, B.32, N 7/8, S. 330-334.
18. Perillo A., Carlini G., Ibba R. Performance of the KSS lead smelter in Porto Vesme, Italy. CIM Bull. -1989. -82, N 926. -с. 91-92.
19. Добрев Н. Производство на олово по метода КИВЦЕТ в Италия. Металургия. - 1989. -44, № 3. -с. 1-3.
20. A. Siegmund Modern Applied Technologies For Primary Lead Smelting At the Beginning of the 21-th Century. Yazava Int.Symp. Metallurgical and Materials Processing Principles and Technologies, Vol.III, TMS, 2003, p. 43-62.
21. Errington W.J., Fewings J.H., Keran V.P., Denholm W.T. The Isasmelt lead smelting process. «Extr, Met'85. Pap. Symp., London, 9-12 Sept., 1985». London, 1985, 199-218.
22. Commissioning of 60 000 t Isasmelt plant. World Ceram. and Refract. -1991. -2, N 6. -р. 24.
23. Ausmelt smelting and converting // Outotec: официальный сайт. – URL: [http://www.outotec.com/pages/Page\\_\\_\\_\\_39927.aspx?epslanguage=EN](http://www.outotec.com/pages/Page____39927.aspx?epslanguage=EN) (дата обращения: 20.09.2012).
24. Continuous Copper Converting // Isasmelt: официальный сайт. – URL: <http://www.isasmelt.com/EN/technology/Pages/ContinuousCopperConverting.aspx> (дата обращения: 20.09.2012).
25. Bakker M.L., Nikolic S., Alvear G.R.F. ISACONVERT – Continuous Converting of Nickel/PGM Matte with Calcium Ferrite Slag // JOM.– 2011.– № 5.– P. 60-65.
26. Processdescription // Isasmelt: официальный сайт. – URL: [http://www.isasmelt.com/EN/Publications/Technical%20Papers/XT\\_ISASMELT\\_Paper\\_25YEARS\\_CONTINUOUSEVOLUTIONFinal.pdf](http://www.isasmelt.com/EN/Publications/Technical%20Papers/XT_ISASMELT_Paper_25YEARS_CONTINUOUSEVOLUTIONFinal.pdf) (дата обращения: 20.09.2012).
27. Штойк С.Г. Исследование окислительно-восстановительных процессов при автогенной плавке свинцового сульфидного сырья и разработка аппаратурно-технологической схемы, обеспечивающей наибольшую эффективность его переработки: диссертация канд. техн. наук. – М., 1999.– 146 с.]
28. Бюклиев Г. Процесс QSL за производство на олово. Металургия. -1989. -44, № 3. -с. 4-5.
29. The Q-S-L process. Mining Mag. -1995. -173, N 2. -р. 81-82.
30. A.H-J. Siegmund, «Primary Lead Production - a survey of existing smelters and refineries», Lead-Zinc 2000, A.E. Dutrizac, J.A.Gonzalez, D.M.Henke, S.E. James and A.H-J. Siegmund, Eds. TMS, Warrendale, 2000, p. 55-115.

31. В.Я. Зайцев, М.М. Халметов, А.В. Ванюков, А.Д. Васкевич Взаимодействие соединений свинца в шлаковых расплавах. – Комплексное использование минерального сырья, 1979, №8, с. 24-29.
32. Маргулис Е.В., Копылов Н.И., ЖНХ. 1960, Т.5, вып. 11.С.2471 – 2472
33. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья.– Челябинск: Metallurgy, 1988.
34. Ванюков А.В., Комков А.А., Васкевич А.Д. и др. // Комплексное использование минерального сырья.– 1984.– № 8.– С. 26-29.
35. А.В. Ванюков. Плавка в жидкой ванне – перспективный процесс в металлургии тяжелых цветных металлов. – Цветные металлы, 1985, № 10, с. 53-56
36. А.В. Ванюков. Перспективы развития плавки в жидкой ванне различного сырья. – Цветные металлы, 1985, № 9, с. 7-12
37. Плавка в жидкой ванне. Под ред. А.В. Ванюкова. -М.: Metallurgy. -1988. -208 с.
38. A.G. Matyas, P. J. Mackey, Metallurgy of the direct smelting of lead. – Journal of Metals, 1976, v.28, №11, p. 10-15
39. Новожилов А.Б., Федоров А.Н., Павлов Р.А. // Цветные металлы. 1998. № 3. С. 17 – 21
40. Комков А. А., Быстров В. П., Федоров А. Н. // Цветные металлы. 2006. № 9. С. 11– 15
41. Копылов Н. И., Смирнов М. П., Тогузов М. З. // Диаграммы состояния систем в металлургии тяжелых цветных металлов, – М.: Metallurgy, 1993. – 302 с.
42. Lin Chen, Wanda Bin, Tianzu Yang, Weifeng Liu, Shu Bin - Research and industrial application of oxygen-rich side-blow bath smelting technology, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2013, 49-55
43. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. II. М., Metallurgizdat, 1962, с. 652-655.
44. Bornemann K., Wagenmann K.— Ferrum, 1913-1914, II, 291-293.
45. Авдеев М.А., Миллер О.Г. – ЖНХ, 1958, 3, 921 – 923
46. Szkoda F. – In: Zasz. Nauk politechn. Cestochow. Met., 1962, N 7, 13-18
47. Bish R.E. – Trans. AIME, 1952, 194, 81-82
48. Gebhart E., Obrowski W. – Z. Metallkunde, 1955, 46, 773-779
49. Seith W., Jöhren H., Wagner J. – Z. Metallkunde, 1955, 46, 773-779
50. Pelzel E. – Metall, 1956, 10, N 21-22, 1023 – 1028

51. Davey T. R. A. AIME Metallurgical Society Conferences, v. 7, Physical Chemistry of Process Metallurgy, N.Y., Interscience Publishers, Inc., 1961, p.581-600
52. Esdaile J.D., McAdam J.C.H. – Proc. Australa. Inst. Mining and Metallurg, 1972, N 239, 71-79
53. Kleppa O.Y., Weil J.A., - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4848-4850
54. Heycock C.T., Nevill F.H.. – J.Chem. Soc., 1892, 61, 905
55. Pelzel E. – Metall, 1955, 9, N 15-16, 692 -694
56. Taylot J.W. – Rev. Metallurgie, 1957, 54, 960-970
57. Gorman J.W., Preckshot G.W. – Trans. AIME, 1958, 212, 367-373
58. Pin C., Wagner J.B. –Trans AIME , 1963, 227, 1275- 1281
59. Raub E., Engel A. – Z. Metallkunde, 1946 , 37, 76-81
60. Richardson F.D., Pillay T.C.M., Lead oxide in milten slags. – Bull. Inst. Of Mining and Metall, 1957, 66, № 605, p.709-730
61. Meyer H.W. Richardson F.D. Solubility of Lead in molten silicates. – Bull. Inst. Of Mining and Metall, 1962, 71, p.201-214
62. Meyer H.W. Nolon J.B., Richardson F.D. The activity of lead oxide in blast furnace slags. Trans. Jmm, 1966, 756, p.121-122
63. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969.
64. Володченко С.Н. Распределение свинца и сопутствующих металлов при плавке свинцовых концентратов в «жидкой ванне»: дисс.канд.техн.наук. –Москва, 1982, 218 л.
65. Квятковский А.Н. Онаев И.А., Шаукенбаева З.Т., Дюсейкин Е.К. – К термодинамике системы свинец-шлак-кислород. –Труды института металлургии и обогащения АН Каз. ССР, 1966, 19, с 88.-94
66. Matyas A.Y. Solubility of lead in lead blast furnace slags. Metall –slag-Gas reactions and processes. –Comp. Metall, 1975, p.999-1011
67. Гениевска Т.Н., Якубов М.М., Зайцев В.Я., Ванюков А.В., Исследование равновесных расплавов в системе  $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Pb-PbO}$ . –Цв.металлы, 1982, № 6, с.40-42.
68. Квяткоский А.Н., Бобров В.М., Ситько Е.А., Переседов Б.Г. – Активность оксида свинца в конвертерных шлаках. – Комплексное использование минерального сырья, 1981, №1, с.83-85

69. Yazawa A., Takeda Y. and Waseda Y. Thermodynamic properties and structure of ferrite slag and their process implications. –Canadian Metall. Quarterly, 1981, 20, № 2, p.129-134
70. Kuxmann N., Fischer P. Die mischungslucke im system Pb-PbO und ihre verschiebung durch die oxide. –Erzmetall, 1974, bd 27, H4, p.181-189
71. Новоселов С.С. – О формах потерь свинца со шлаками. – Цв. Металлы, инф. Бюлл., 1960, № 6, с.37-40
72. Muan A. Phase equilibria in the system ; Shuman R. Ensio P. Thermodynamics of iron-silicate slag: slag saturated with gamma iron. – J of Metal, 1951, 3, p.401-411
73. Якубов М.М. изучение фазовых равновесий и кинетических взаимодействий в расплавах системы Fe-Pb-S-O с целью выбора оптимального технологического режима плавки свинцовых концентратов в печи «жидкая ванна»: Дис. канд. техн. Наук, 1982 – 187 л.
74. Решетов О.И. Влияние состава расплавов, газовой фазы и температуры на потери свинца со шлаком и пути их снижения в автогенных процессах : Дис. канд. техн. Наук, 1985, - 160 л.
75. Шубский А.Г. Технология переработки сульфидного свинцового сырья в жидкой ванне и фазовые равновесия между продуктами плавки : Дис. канд. техн. Наук, 1986, - 214 л.
76. Братанов В.К. Исследование физико-химических свойств свинцовых агломератов и шлаков в связи с улучшением работы шахтной и фьюминговой печей: Дис. канд. техн. Наук, 1969, - 178 л.
77. M. Timuchin Thermodynamic properties of liquid copper-lead alloys. – Metallurgical Transactions , 1980, V.IIB, p503-510
78. R.W. Ruddle, institute of mining and metal,trans.m section c, vol 75, 1966
79. Н.Ц. Кунчев Дисс.канд.техн.наук, УПИ. Свердловск, 1964
80. Федоров А. Н., Хабиев М. П., Хабиев Р. П., Лукавый С. Л. // Цветные металлы. 2011. № 7. С. 21 – 24
81. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Изд. 3-е. – М.: Металлургия, 1974. – 488 с.
82. Лукавый С. Л., Федоров А. Н., Хабиев Р. П., Хабиев М. П., Мин М. Г. // Цветные металлы. 2012. № 2. С. 32 – 35
83. Линчевский Б. В. // Техника металлургического эксперимента. Изд. 2-е. – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.,

84. Соколов В.А., Асабин А.Н. Основы теории металлургических процессов: учебное пособие.– М.: Издательство МГОУ, 2010.
85. Теория металлургических процессов: учебник для вузов / Г.Г. Минеев, Т.С. Минеева, И.А. Жучков и др.– Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010.
86. Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения // Journal of Siberian Federal University. Chemistry.– 2009.– № 2.– С. 287-293
87. Котыхов М.И., Федоров А.Н. Распределение меди по конденсированным продуктам плавки в процессе Ванюкова. // Цветные металлы. 2013. № 4. С. 37 – 42
88. Котыхов М.И., Федоров А.Н., Лукавый С.Л., Хабиев Р.П. Изучение распределения меди между шлаком и свинцом в барботажном восстановительном процессе // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 40 – 44
89. Федоров А.Н. Изучение состава, структуры и условий расслаивания штейно-шлаковой эмульсии при плавке в жидкой ванне: диссертация канд. техн. наук. – М., 1981.– 241 с.
90. Лукавый С.Л. Исследование физико-химических свойств высокомедистых шлаков и моделирование процесса непрерывного конвертирования медных штейнов в печи Ванюкова: -дисс.канд.техн.наук: -М., 2013, -129 с.
91. Шубский А.Г., Васкевич А.Д., Сорокин М.Л., Ванюков А.В. –Применение математической модели для прогнозирования режимов процесса получения свинца. – в кн.: Физико-химия и технология свинца. Алма-Ата: Наука, 1984, т.1, 157 -160
92. Шубский А.Г., Васкевич А.Д., Сорокин М.Л., Ванюков А.В. –Применение математической модели для прогнозирования режимов процесса получения свинца. – в кн.: Физико-химия и технология свинца. Алма-Ата: Наука, 1984, т.1, 174 -177
93. Васкевич А.Д. Некоторые физико-химические особенности плавки сульфидных концентратов в жидкой ванне: диссертация канд. техн. наук. – М., 1981.– 241 с.
94. А.Н. Вольский Основы теории металлургических плавов. – М: Металлургиздат, 1943, 219 с.
95. S.Goto Equilibrium calculations between matte, slag and gaseous phases in copper smelting. –in: Copper Metallurgy. Practic and theory. London, 1975, p.23-24
96. А. Афифи, С. Эйзен. Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. – М.: Мир, 1982, 488с.
97. А.Д. Васкевич, М.Л. Сорокин. Модель, описывающая растворимость меди при плавке на черновую медь. –в сб.: II всесоюзная конференция по комплексному

- использованию руд и концентратов: тезисы докладов. М.: Институт металлургии АН СССР, 1982, с. 158
98. М.Л. Сорокин, Н.А. Андрюшечкин, А.Г. Николаев. Термодинамика системы Cu-Fe // Известия вузов. Цветная металлургия. -1996, №6, с. 10-14
99. Новожилов А.Б., Федоров А.Н., Павлов Р.А. Взаимодействие сульфида меди с высокомедистыми железистыми шлаками// Цветные металлы.– 1998.– № 3.– С. 17-21.
100. Seo K.W., Sohn H.G. Mathematical modeling of sulfide flash smelting process: Part III. Volatization of minor elements // Metallurgical and Materials Transactions B, 1991, 22B, 791-799
101. Ладыго Е.А. Закономерности распределения меди и никеля между продуктами обеднительной плавки в восстановительных условиях: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. –М., 2003 -149 с
102. Турктоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. Пер с англ. М.: Металлургия, 1985, 344 с



## ПРИЛОЖЕНИЕ А



### АКТ

#### об использовании результатов кандидатской диссертационной работы Котыхова Михаила Игоревича

Комиссия в составе:

Председатель: Максимов Ф.Б. – главный инженер ОАО «Алматы ГМК»,

члены комиссии:

Сайиназаров А.М. – и.о. главного металлурга ОАО «Алматы ГМК»,

Бычихина Н. – ведущий инженер-металлург технического отдела ОАО «Алматы ГМК»,

составили настоящий акт о том, что приведенные в диссертационной работе «Изучение закономерностей поведения меди при переработке низкосортных свинцовых концентратов в процессе Ванюкова», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, данные по распределению меди между шлаком и металлом, по составам и свойствам высокосвинцовистых шлаков, температурам ведения процесса, по составам получаемого чернового металла, удельным дутьевым нагрузкам, возможному времени простоя печи и другим технологическим и конструктивным параметрам использованы при разработке технологической документации техническим отделом ОАО «Алматы ГМК» для проектируемой печи Ванюкова.

Рекомендации по конструкции печного агрегата: расположение фурм над подиной печи, выполнение ступенчатой подины (с приемком) в зоне сифона для выпуска чернового свинца, выбор огнеупорных материалов, конструкция и материалы сливных желобов, учтены в проектно-конструкторской документации ПВ.

Адаптация методики расчета технологических параметров ведения процесса к условиям переработки свинцовых концентратов в печи Ванюкова ОАО «Алматы ГМК» позволит сократить пусковой период и время промышленного освоения новой технологии за счет применения оптимальных технологических режимов переработки, а также в значительной степени повысит эффективность процесса.

И.о. главного металлурга  
ОАО «Алматы ГМК»

A blue ink signature of A.M. Sayinazarov.

Сайиназаров А.М.

Ведущий инженер-металлург технического  
отдела ОАО «Алматы ГМК»

A blue ink signature of N.A. Bychikhina.

Бычихина Н.А.