

**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**

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

Москва 2014

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

Научный руководитель:

Федоров Александр Николаевич  
кандидат технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Птицын Алексей Михайлович

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

Пересади Сергей Сергеевич

кандидат технических наук  
Федеральное государственное унитарное предприятие  
Мытищинский научно-исследовательский институт  
радиоизмерительных приборов (ФГУП «МНИИРИП»)  
начальник службы качества

Ведущая организация

Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской академии наук  
(ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН),  
г. Москва

Защита диссертации состоится «5» июня 2014 г. в 16<sup>00</sup> часов в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119991, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «    » апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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 не обеспечивают высокой селективности при получении соответствующих концентратов. 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. Создание новых, эффективных технологий и аппаратов металлургической переработки такого типа сырья – сложного сульфидного многокомпонентного и вместе с тем низкокачественного, является весьма актуальной проблемой не только для отечественной, но и для мировой металлургии производства свинца из рудных концентратов.

Переработка низкосортных свинцовых концентратов с содержанием меди более 2-3 % как по классической технологии агломерация–шахтная плавка, так и с применением ряда современных прямых методов выплавки чернового свинца из концентратов связана с необходимостью ведения процесса плавки с получением медно-свинцового (полиметаллического) штейна. Полиметаллический штейн является крайне нежелательным продуктом из-за значительного усложнения технологии плавки, обусловленного необходимостью организации раздельного выпуска жидких продуктов, дополнительного отделения штейна от шлака, вероятностью образования «пенистого» штейна (при повышенном содержании цинка) с прекращением разделения всех жидких продуктов в печном агрегате, что приводит к снижению экономических показателей производства, в том числе и за счет перехода части свинца и благородных металлов в штейн.

Отечественная технология плавки в жидкой ванне – процесс Ванюкова (ПВ), более 35 лет применяющийся для переработки сульфидных медных и медно-никелевых руд и концентратов, выгодно отличается от зарубежных аналогов принципиальной возможностью переработки широкого спектра свинцового сырья, высокой удельной производительностью, технологической гибкостью процесса, использованием любого вида топлива с минимальным его расходом, простотой и надежностью металлургического аппарата, низкими капитальными и эксплуатационными затратами.

К настоящему времени процесс Ванюкова применяется 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 нет необходимости предусматривать образование медно-свинцового штейна с переводом в него большей части меди да и 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 по растворимости меди в свинце, главным образом относящиеся к шахтной плавке свинцовых агломератов, в условиях организации которой «холодный» черновой свинец (800-900 °С) контактирует с «низкосвинцовистыми» (1-2 % Pb), но горячими (1200-1250 °С) шлаками.

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 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 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.

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 рискованными 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.

В связи с этим несомненный практический интерес представляют экспериментальные и теоретические исследования поведения меди во всем процессе переработки низкосортных свинцовых концентратов, включающем окислительную плавку сульфидной шихты и восстановительную обработку высокосвинцовистых медьсодержащих шлаков, результаты которых необходимы для модернизации модели равновесного выхода фаз при переработке в ПВ свинцовых концентратов. Поведение цинка в настоящей работе не исследовалось, так как основные закономерности его поведения в двухстадийном процессе Ванюкова изучены ранее и хорошо описываются существующей термодинамической моделью.

Настоящая работа является продолжением многолетних научных исследований, выполняемых на кафедре цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС», по созданию новой перспективной технологии переработки свинцового сульфидного сырья на основе процесса Ванюкова.

**Цель работы** – изучение поведения меди в процессе переработки низкосортных медистых сульфидных концентратов для совершенствования процесса прямой бесштейновой выплавки чернового свинца по способу Ванюкова.

Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи:

- разработать методику и создать экспериментальные установки для исследования равновесного распределения меди между шлаковой и металлической фазами, характерными для прямой выплавки чернового свинца из низкосортных медистых концентратов и восстановительной обработки свинцовистого шлака в процессе Ванюкова;
- исследовать структуру синтезированных шлаковых расплавов, отвечающих по составу высокосвинцовистым шлакам окислительной плавки процесса Ванюкова;
- исследовать распределение меди между металлическим свинцом и шлаковыми расплавами системы  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в интервале температур 1100-1260 °С, характерных для условий бесштейновой окислительной плавки низкосортного медьсодержащего свинцового сульфидного концентрата;
- исследовать распределение меди между металлическим свинцом и расплавами шлаков системы  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  с содержанием оксида свинца до 2 % в температурном интервале 1200-1300 °С, типичных для восстановительной обработки высокосвинцовистого шлака; в ПВ;
- составить расчетные блоки и с их помощью провести модернизацию модели равновесного выхода фаз при переработке свинцового сырья в ПВ;
- с использованием модернизированной модели ПВ равновесного выхода фаз определить оптимальные технологические параметры осуществления процесса прямой выплавки свинца из низкосортных медистых свинцовых концентратов;
- разработать практические рекомендации по конструктивному оформлению и организации процесса переработки низкосортных свинцовых концентратов с применением процесса Ванюкова.

**Методы исследований.** В экспериментальных исследованиях были использованы современные методы анализа: количественный рентгеновский микроанализ (программно-аппаратный комплекс MLA 650 со сканирующим электронным микроскопом Quanta 600, FEI Company, Германия), фазовый (оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer F1, Германия), химический (атомно-абсорбционный спектрометр – Shimadzu A-6300, Япония).

**На защиту выносятся:**

- результаты исследований распределения меди между черновым свинцом и шлаковым расплавом систем:  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в интервале температур 1100-1260 °С и  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  при 1200-1300 °С, отвечающих условиям окислительной бесштейновой плавки низкосортного медистого свинцового концентрата и восстановительной обработки медьсодержащего свинцовистого шлака в двухстадийном процессе Ванюкова;

- установленные закономерности влияния температуры и состава шлака на показатели процесса Ванюкова для прямой выплавки чернового свинца из низкосортных медистых сульфидных концентратов без образования штейна и с получением отвальных шлаков в виде математических уравнений;
- оптимальные технологические режимы переработки в ПВ конкретных видов низкосортных свинцовых концентратов, исключающие возможность образования медно-свинцового штейна;
- практические рекомендации по конструктивному оформлению процесса Ванюкова и организации переработки низкосортных медистых свинцовых концентратов.

#### **Научная новизна:**

1. Определены значения коэффициента распределения меди между черновым свинцом и шлаками системы  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для процесса окислительной плавки низкосортных медистых свинцовых сульфидных концентратов в печи Ванюкова в интервале температур 1100–1260 °С.
2. Определены значения коэффициента распределения меди между черновым свинцом и шлаками системы  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  (содержание оксида свинца до 2 %) для процесса восстановительной обработки высокосвинцовистых шлаков в печи Ванюкова в интервале температур 1200–1300 °С.
3. Установлены закономерности ассоциирования меди с различными фазами шлаковых расплавов для процесса окислительной плавки свинцовых медьсодержащих концентратов.

#### **Практическая значимость:**

1. Показана возможность реального применения процесса Ванюкова для бесштейновой переработки низкосортных высокомедистых свинцовых концентратов, а также свинец- и медьсодержащих полупродуктов других производств.
2. Разработана методика изучения равновесного распределения меди между черновым свинцом и шлаком, основанная на лабораторной плавке в «сдвоенных тиглях», контролируемой атмосфере с заданным окислительным потенциалом, применительно к условиям прямой выплавки свинца из низкосортных медьсодержащих свинцовых сульфидных концентратов и восстановительной плавки высокосвинцовистых медьсодержащих шлаков.
3. Модернизирована существующая модель равновесного выхода фаз для ее корректного применения к переработке низкосортных медистых свинцовых концентратов в ПВ путем включения в алгоритм программы расчетных блоков с уравнениями зависимости коэффициента распределения меди между жидкими продуктами плавки.

4. Определены оптимальные технологические параметры осуществления процесса переработки конкретных видов низкосортных свинцовых медьсодержащих концентратов без образования штейновой фазы в ПВ с использованием модернизированной модели равновесного выхода фаз в процессе Ванюкова.

5. Разработаны рекомендации по конструктивному оформлению процесса Ванюкова и осуществления технологии бесштейновой переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов.

Результаты работы использованы при разработке Технологического регламента на проектирование печи Ванюкова для переработки свинцовых сульфидных концентратов и полупродуктов медного и цинкового производств в условиях ОАО «Алмалыкский ГМК».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались:

на международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании» (Одесса, 2012 г.);

на международной научно-технической конференции «II Science, Technology and Higher Education» (Вестмаунт, Канада, 2012 г.), «4 International Conference of European Science and Technology» (Мюнхен, Германия, 2012 г.)

**Публикации:** основное содержание работы изложено в 6 публикациях, в том числе 2 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 ноу-хау, 4 – в сборниках тезисов и докладов научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов по работе, списка использованной литературы, включающего 102 библиографических источника, и содержит 121 страниц, включая 48 рисунков, 29 таблиц, 1 приложение.

**Достоверность и обоснованность** научных положений, выводов и результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечена представительным объемом лабораторных экспериментов, хорошей воспроизводимостью и согласованностью результатов исследований.

Текст диссертации и автореферат проверены на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены сырьевая база для производства свинца из сульфидных свинцовых концентратов, существующие промышленные способы переработки свинцовых концентратов, строение и физико-химические свойства исследуемых шлаковых расплавов.

Отмечено, что значительную часть добываемых в России и странах ближнего зарубежья свинцовых руд составляют низкосортные тонковкрапленные полиметаллические руды, содержащие значительное количество меди и цинка, малопригодные для получения качественных селективных концентратов.

По данным диаграммы Pb – Cu, при температуре более 990 °C растворимость меди в свинце не ограничена, и существует принципиальная возможность перерабатывать сырье с повышенным содержанием меди, растворяя её в черновом свинце.

Все промышленно применяемые способы переработки свинцовых концентратов, содержащих более 2–3 % меди, протекают с вынужденным получением помимо чернового металла и отвального шлака дополнительного продукта – полиметаллического штейна. Образующийся штейн плохо отделяется от шлака и совместно выпускается из печного агрегата и направляется в обогреваемый отстойник. Необходимость в дополнительной длительной операции – разделении шлака и штейна затрудняет непрерывное осуществление процесса. При значительных концентрациях в исходном сырье цинка неизбежно образование «пенистого штейна», который вовсе препятствует разделению фаз и приводит к полной остановке процесса. В отличие от шлака и чернового свинца, контакт полиметаллического штейна с водой сопровождается взрывом, что значительно усложняет организацию производства. В штейн также переходит значительная часть благородных металлов, что вместе с необходимостью проведения операции конвертирования медно-свинцового штейна значительно снижает экономическую эффективность переработки сырья.

Классическая технология по схеме: агломерация – шахтная плавка, в виду низкой температуры выплавленного чернового свинца ведения плавки (температура свинца на выходе из печи 800-900 °C), обусловленной малым временем его пребывания в горячих горизонтах печи, не позволяет перерабатывать низкосортные свинцовые концентраты с повышенным содержанием меди без образования штейна. Переработка такого типа медистых свинцовых концентратов без образования штейновой фазы с применением современных процессов «Boliden-Caldo» и «QSL» также невозможна.

В современных автогенных процессах, таких как Ausmelt и Isasmelt, в настоящее время в переработку вовлекаются только высококачественные свинцовые концентраты, практически не содержащие меди. Концентраты, содержащие более 2-3 % меди не перерабатываются вовсе. Поэтому данные по поведению и распределению меди для этих процессов в настоящее время отсутствуют. Известно, что если в перерабатываемом сырье присутствует до 1 % меди, восстановление высокосвинцовистого шлака проводят с помощью дополнительного передела – электротермической обработки, что также усложняет и удорожает процесс переработки свинцового концентрата.

Единственным промышленным процессом для переработки медистых свинцовых концентратов, в котором реализованы отдельные выпуски штейна и шлака, является процесс КИВЦЭТ-ЦС (ныне известен под аббревиатурой «КФ-КФ», что означает – «кислородный факел – коксовый фильтр»). Однако камера печи, в которой происходит разделение шлака и штейна и накопление последнего перед выпуском, является по сути, интегрированной в печной агрегат электротермической печью со всеми присущими ей недостатками.

Отмечено, что процесс Ванюкова является промышленно освоенной технологией с конструктивно отработанной аппаратурой, практически доказавшим свое лидирующее положение в металлургии меди и никеля. Процесс Ванюкова является непрерывным, барботажным процессом, имеющим ряд неоспоримых преимуществ: относительно простая шихтоподготовка, принципиальная возможность переработки широкого спектра различных типов и видов сырья, высокая удельная производительность, возможность использования любого вида топлива, простота и надежность металлургического аппарата, низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

Показано, что в ходе опытно-промышленных испытаний по переработке свинцовых (с низким содержанием меди, менее 0,5 %) сульфидных концентратов в Китае с использованием печи Ванюкова были достигнуты высокие технологические показатели и доказана принципиальная возможность ведения процесса без образования штейновой фазы.

Для успешного промышленного применения процесса Ванюкова к переработке нового вида свинцового сырья – низкосортных свинцовых сульфидных концентратов с повышенным содержанием меди, необходимо иметь экспериментальный и теоретический базис для обоснованного выбора оптимальных и прогнозирования предельных технологических параметров «бесштейновой» плавки.

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

**Во второй главе** представлены методика и результаты экспериментальных исследований по распределению меди между высокосвинцовистым шлаком и черновым свинцом,

типичными для окислительной стадии плавки свинцовых сульфидных концентратов с использованием процесса Ванюкова.

Для проведения лабораторных экспериментов были синтезированы оксидные расплавы системы  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , моделирующие промышленные шлаки процесса Ванюкова, 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.

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. В виду того, что высокосвинцовистые шлаки обладают высокой химической активностью, синтезированные образцы подвергались химическому анализу дополнительно на содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , перешедшего в расплав из материала тигля (таблица 1).

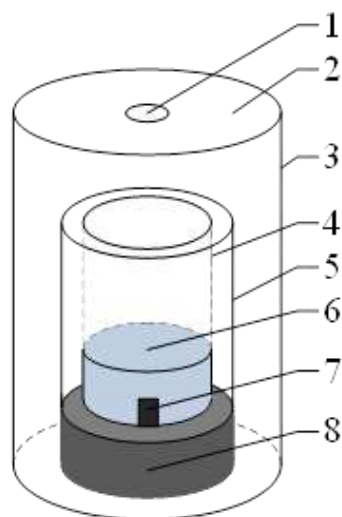
Во всех сериях опытных плавок металлическая навеска была одинаковой по массе (15 г), и постоянной по составу: 10 % Cu и 90 % Pb. Содержание меди в исходной навеске выбиралось с учетом того, что 10 % Cu в черновом металле эквивалентны 4-5 % Cu в исходном концентрате, что является запредельным значением для нормального осуществления традиционного процесса шахтной свинцовой плавки. Масса навески шлака во всех опытах составляла 10 г.

Таблица 1 – 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

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. Окислительный потенциал системы контактирующих фаз (металла и шлака) задается составом синтезированного высокосвинцовистого шлака. Сборка сдвоенных тиглей с контактирующими расплавами находится в реакторе – емкости с отверстием, через которое подается аргон для создания инертной (защитной) газовой среды внутри реактора (рисунок 1).

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 обеспечивает минимальное механическое перемешивание металлического и шлакового расплавов, поскольку их взаимодействие ограничено небольшой прорезью, выполненной в донной части малого тигля.



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

Рисунок 1 – Схема расположения тиглей в реакторе

Контрольными опытами установлено, что для достижения исследуемой системой равновесия, необходима выдержка контактирующих расплавов в течение 90 минут при температуре 1200 °С.

По истечении времени плавки оба тигля (в сборе) извлекали из реактора и подвергали закалке с целью фиксации состояния расплавов при заданной температуре опыта и предотвращения кристаллизации меди в отдельную фазу при медленном охлаждении образцов медно-свинцового сплава и шлака.

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.

Для определения ассоциированности растворенной меди с фазовыми структурами шлакового расплава были проведены дополнительные микрорентгеноспектральные исследования на контрольных образцах шлака с содержанием меди 1,4 % с различной степенью раскристаллизации (рисунок 2). Установлено, что шлак, подвергнутый быстрой закалке в воде (рисунок 2, а) представляет собой гомогенный расплав – стекловидную массу, в кото-

ром медь распределена равномерно по всему объему шлака, что в наибольшей степени соответствует реальному жидкому состоянию расплава. В шлаке, подвергнутом закалке на воздухе (рисунок 2, 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 раскristаллизации, достигнутой медленным охлаждением контрольного образца вместе с остыванием печи, медь почти полностью связана с железосодержащими фазами (рисунок 2, в).

Как показали исследования структуры шлаковых расплавов, крупность зерен составляет от 10 до 30 мкм. После измельчения шлака в мельнице и роллер-прессе до этой крупности теоретически возможно разделение компонентов шлака магнитными и флотационными методами с селективным выделением в отдельный концентрат железосодержащих фаз в которых содержится большая часть перешедшей в шлак меди.

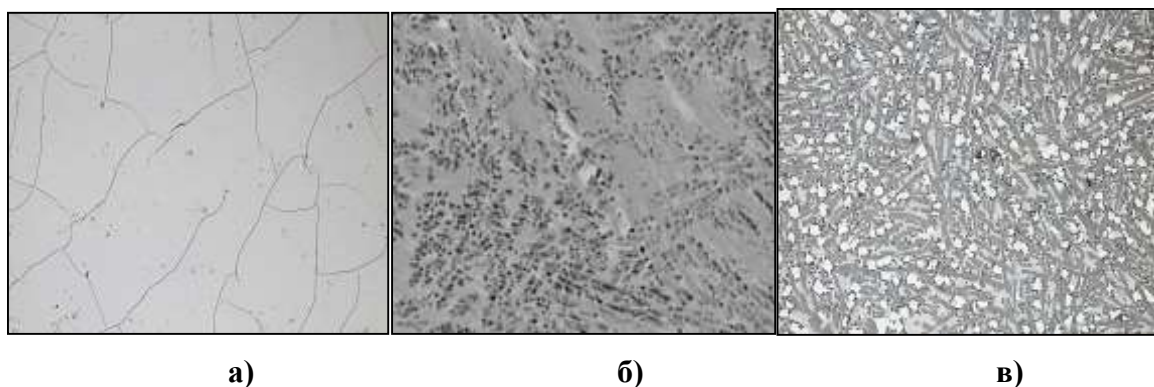


Рисунок 2 – Структуры образцов шлаковых расплавов: а) закаленный ( $\times 2000$ ); б) частично раскristаллизованный ( $\times 3000$ ); в) раскristаллизованный ( $\times 1500$ )

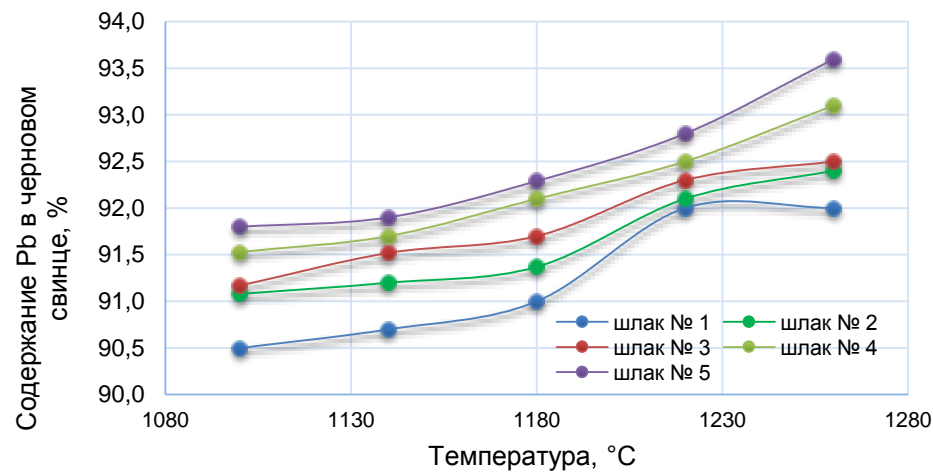
Результаты химического анализа образцов этих плавов учитывались при расчете среднего арифметического значения содержания того или иного компонента в медно-свинцовом сплаве и шлаке для соответствующих условий.

Установлено, что содержание меди в черновом свинце (рисунки 3 и 4) 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 виде оксидов в шлаковый расплав. С повышением температуры доля растворившейся в шлаке меди возрастает как в абсолютном значении, так и по сравнению со свинцом, о чем свидетельствует снижение ее концентрации в сплаве. 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,

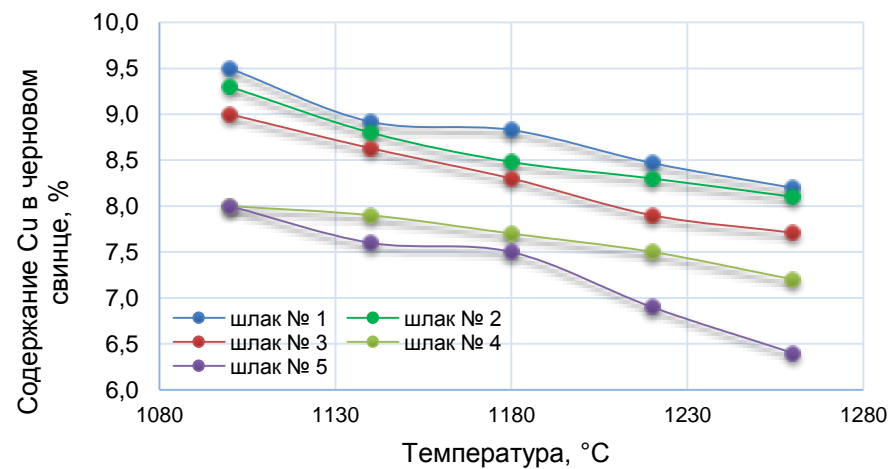
чем в 2 раза, в то время как для отдельного шлака, находящегося в жидкотекучем состоянии, рост температуры в интервале 1100 – 1260 °С увеличивает содержание меди в шлаке только на 20-30 %.

Можно предположить, что на окислительной стадии плавки в ПВ механизм перехода меди в шлак будет заключаться в окислении части сульфидной меди из исходного концентрата до ее оксида за счет высокого окислительного потенциала шлаковой системы  $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 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.

Формализация полученных экспериментальных данных в виде безразмерной величины – коэффициента распределения меди при плавке  $L_{\text{Cu}}$ , как отношения концентрации меди в медно-свинцовом сплаве  $[\text{Cu}]$  к ее концентрации в шлаке  $(\text{Cu})$ , позволила получить его численные значения для рассматриваемых условий (рисунки 5 и 6).

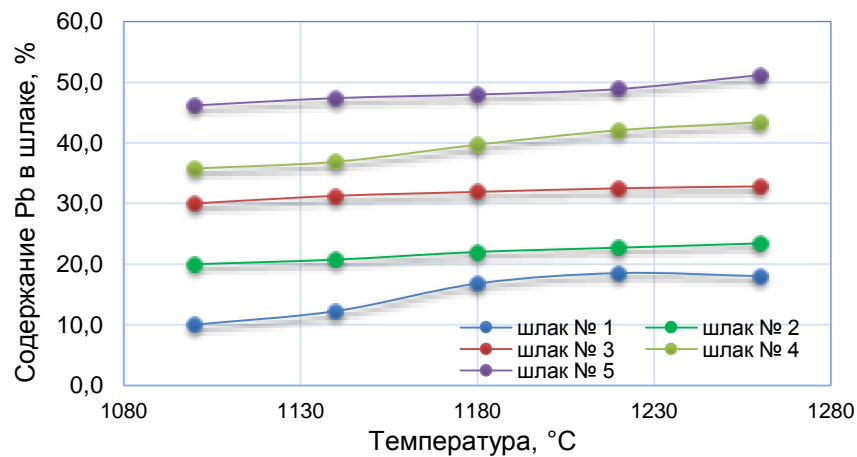


а)

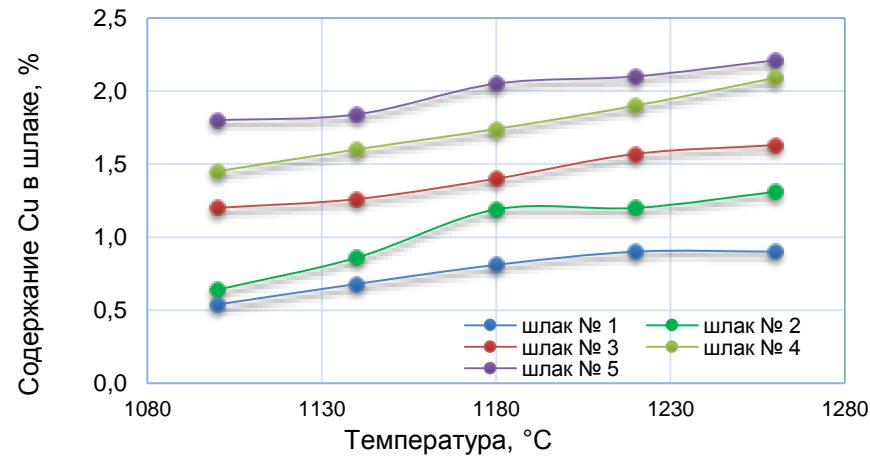


б)

Рисунок 3 – Зависимость изменения содержания свинца (а) и меди (б) в черновом свинце от температуры окислительной плавки



а)



б)

Рисунок 4 – Зависимость изменения содержания свинца (а) и меди (б) в шлаке от температуры окислительной плавки

Исследования вязкости высокосвинцовистых шлаковых расплавов, проведенные ранее без участия автора, показали, что при температуре 1100–1150 °С шлаки с содержанием оксида свинца 10–30 % обладают высокой 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 кривых рисунок 5 и 6 штриховкой обозначены области с повышенной вязкостью шлаковых расплавов.

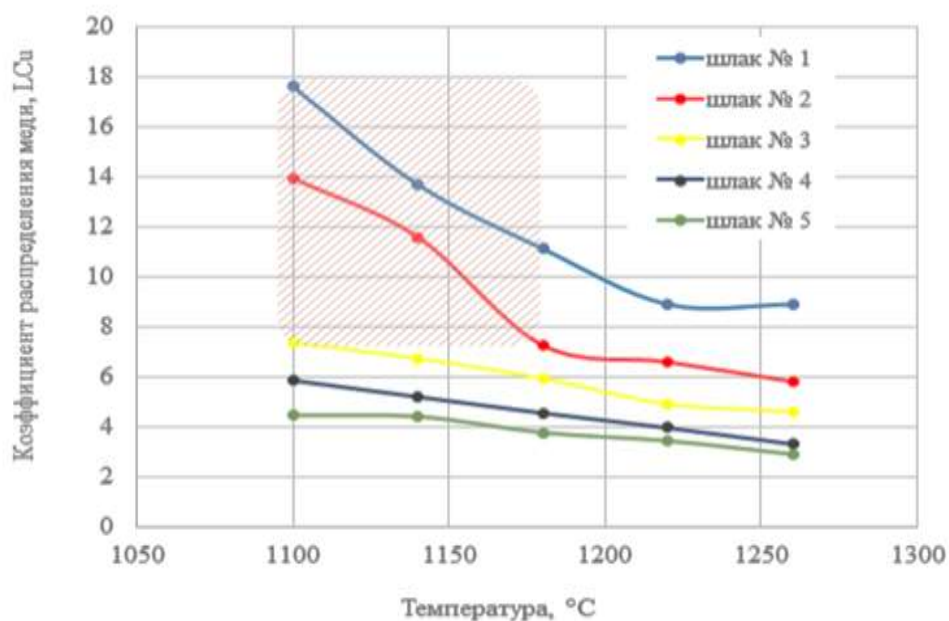


Рисунок 5 – Зависимость изменения коэффициента распределения меди от температуры при окислительной плавке

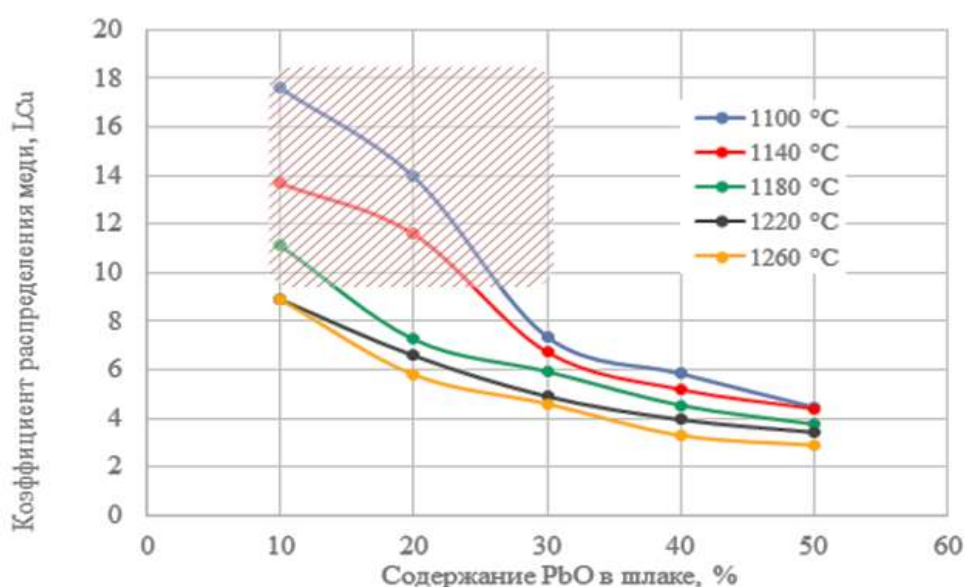


Рисунок 6 – Зависимости изменения коэффициента распределения меди от содержания  $PbO$  в шлаке при окислительной плавке



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.

Вместе с тем экспериментальные данные по гомогенности медно-свинцовых сплавов (во всех экспериментах отсутствовало расслаивание 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.

Методом регрессионного анализа получена зависимость коэффициента распределения меди от температуры и содержания оксида свинца в шлаке (коэффициент множественной корреляции  $r = 0,917$ ):

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

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

Полученное уравнение распределения меди, интегрированное в модель ПВ, позволяет теоретически обоснованно прогнозировать составы чернового свинца и шлака окислительной плавки свинцовых концентратов как для процесса Ванюкова, так для других барботажных процессов.

**В третьей главе** представлены методика и результаты исследования распределения меди между шлаковой и металлической фазами, способ синтеза газовой смеси CO–CO<sub>2</sub>, а также приведены данные химического и микроструктурного анализов синтезированных шлаковых образцов, применительно к восстановительной обработке свинцовых шлаков по способу Ванюкова.

Завершающей стадией переработки низкосортного медистого свинцового сульфидного сырья с применением барботажного процесса Ванюкова (ПВ) 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 шлака. Эта стадия также осуществляется в условиях интенсивного перемешивания шлакового расплава газообразным дутьем в состоянии, близком к равновесию. 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 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.

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 (таблица 2).

Таблица 2 – 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

Экспериментальная лабораторная установка собрана на основе электропечи с помещенным в нее кварцевым реактором. 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. Генерация CO проводилась при температуре 1100 °С пропусканием CO<sub>2</sub> через кварцевую колонку, заполненную древесным углём. Получаемую газовую смесь анализировали хроматографическим методом. Отношение CO/CO<sub>2</sub> в подаваемой в реактор газовой смеси поддерживалось на уровне 1:1, как в классическом варианте шахтной свинцовой плавки.

Экспериментальные плавки проводились по методике сдвоенных тиглей, аналогично описанной в главе 2. Во всех сериях опытных плавки 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.

По истечении установленного времени плавки сборку из сдвоенных тиглей с исследуемыми образцами извлекали из реактора и подвергали быстрой закалке в воде с целью фиксации состояния расплавов при заданной температуре плавки.

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

Оптическими и микроскопическими исследованиями всех образцов медно-свинцового сплава опытных плавов не обнаружено его расслаивание, а также включений металлической меди, образовавшихся за счет частичной раскристаллизации сплава. 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.

Установлено, что для всех исследуемых металл–шлаковых систем в заданном интервале температур коэффициент распределения меди изменяется от 21 до 71 (рисунок 7). Извлечение меди в черновой свинец составляет от 95,4 до 98,6 %, а в отвальный шлак – от 4,6 до 1,4 % соответственно.

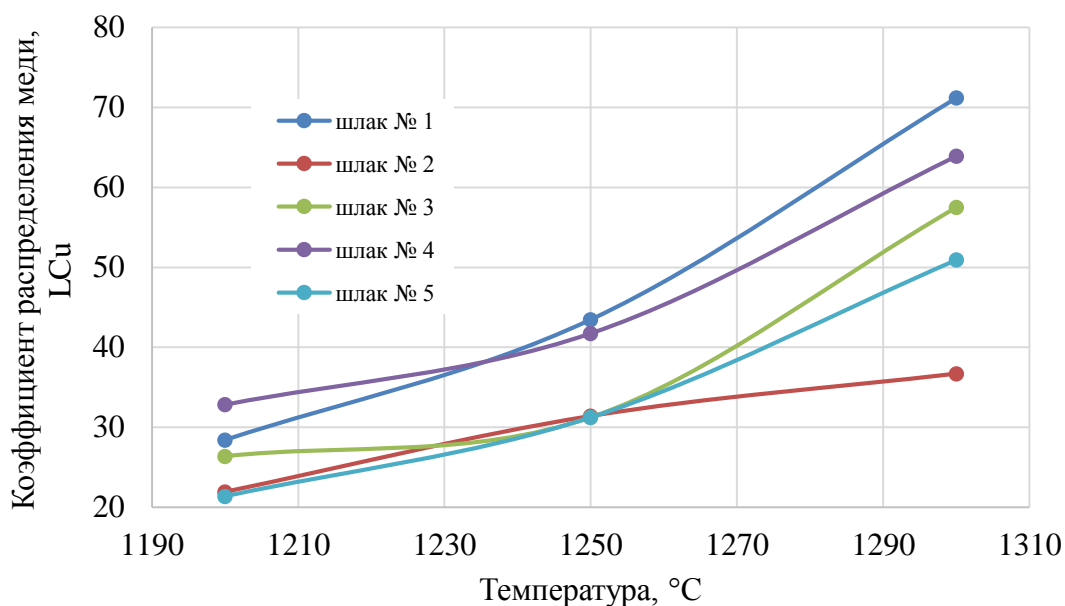


Рисунок 7 – Зависимость коэффициент распределения меди от температуры

Полученные данные 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.

Методом регрессионного анализа получено уравнение зависимости коэффициента распределения меди  $L_{Cu}$  от температуры и содержания основных шлакообразующих компонентов (коэффициент корреляции 94,1 %):

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

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

Полученная аналитическая зависимость позволяет с достаточной точностью прогнозировать содержание меди в продуктах восстановительной стадии процесса Ванюкова: в отвальном шлаке и в черновом свинце. Также это уравнение может быть использовано для других автогенных барботажных процессов.

**В четвертой главе** приведено описание дополнительных расчетных блоков к существующей математической модели равновесного выхода фаз в процессе Ванюкова при прямой выплавке свинца из сульфидных концентратов, результаты расчетов технологических параметров переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов в ПВ, предложены практические рекомендации по организации технологии и конструктивному оформлению процесса.

С использованием уравнений зависимости коэффициента распределения меди  $L_{Cu}$  между медно-свинцовым сплавом и шлаком от температуры и состава шлака для окислительной и восстановительной стадий плавки составлены расчетные блоки, позволяющие изначально прогнозировать составы жидких продуктов плавки, отслеживать поведение меди при расчетах технологических параметров переработки различных типов свинцового сырья и свинецсодержащих полупродуктов других производств, включая низкокачественные медистые концентраты.

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 и представлять концепцию конструктивного оформления печного агрегата. Вместе с тем очень важно, что модернизация расчетных блоков, описывающих межфазное распределение меди в процессе плавки, позволяет с помощью модельных исследований получить достаточно обоснованные значения первоначально принимаемых технологических параметров и ожидаемых показателей вновь создаваемого или модернизируемого производства, минуя стадии укрупненных лабораторных и промышленных испытаний.

Результаты проведенных модельных исследований по переработке низкокачественных свинцовых сульфидных концентратов (содержание, %: Pb – 45; Cu – 4,21; Zn – 11; Fe – 10,03; S – 24,41; SiO<sub>2</sub> 1,5; влажность – 6 %) и различных свинец- и медь содержащих полупродуктов медного и цинкового производств ОАО «Алмалыкский ГМК», основные расчетные показатели которой приведены на рисунке 8, подтверждают широкие технологические возможности процесса Ванюкова, как для окислительной плавки низкосортных медьсодержащих свинцовых

концентратов, так и на стадии восстановительной плавки полученных медьсодержащих свинцовистых шлаков.

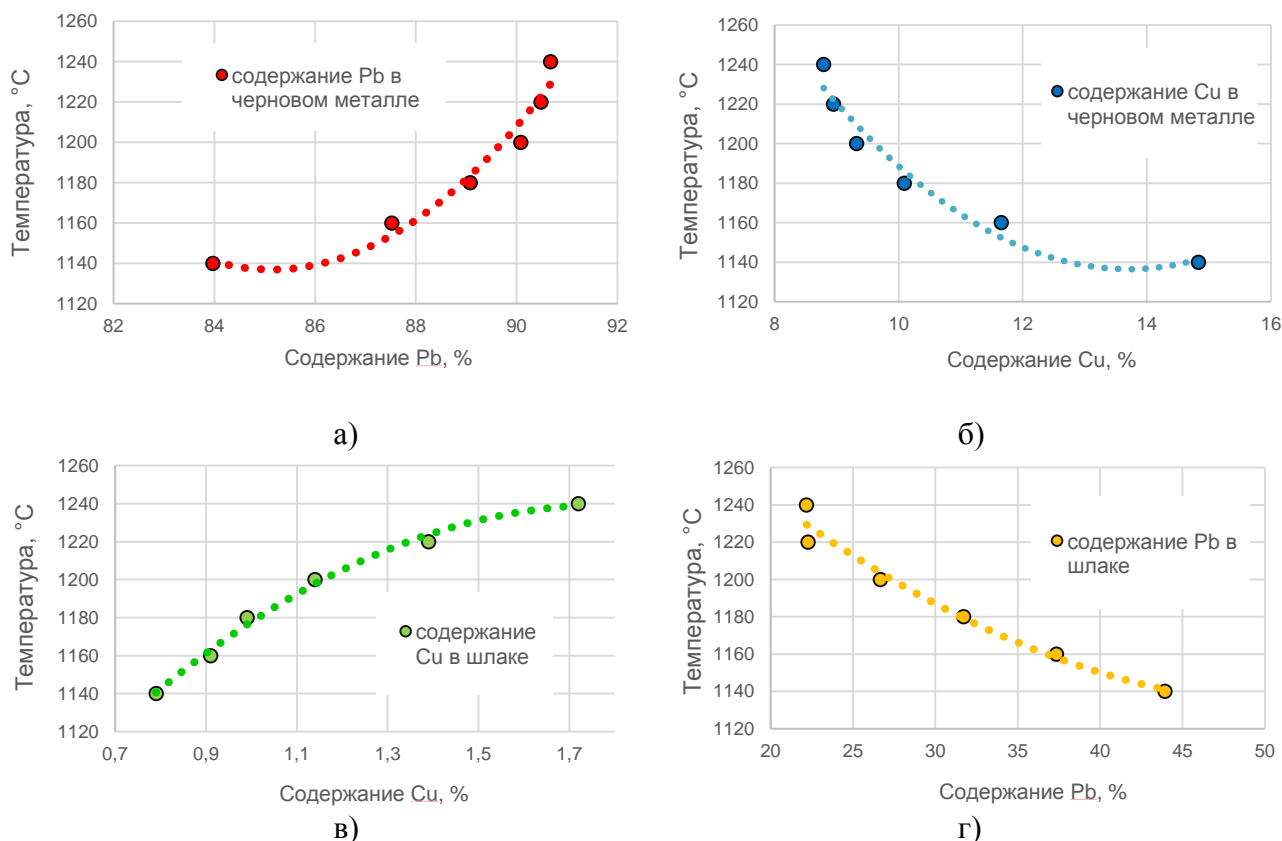


Рисунок 8 – Расчетные значения содержания а) Pb в черновом металле; б) Cu в черновом металле; в) Cu в высокосвинцовистом шлаке; г) Pb в высокосвинцовистом шлаке, полученные с помощью усовершенствованной модели

По результатам модельных исследований определены следующие технологические показатели процесса переработки свинцовой медьсодержащей шихты ОАО «Алмалыкский ГМК»: содержание в черновом металле плавильной камеры (ПК): [Pb] 87-91 %, [Cu] 8-11%, содержание в высокосвинцовистом шлаке ПК: (Pb) 26-31 %, [Cu] 0,99-1,39 %, извлечение в черновой металл ПК: Pb: 46-58 % Cu: 70-93 %; извлечение в высокосвинцовистый шлак ПК: Pb: 12-32 % Cu: 5-30 %; извлечение в черновой металл восстановительной камеры (ВК) Pb: 95-98 % Cu: 90-95 % ; температура ПК: 1180-1220 °C; ВК: 1250-1300 °C; интенсивность дутья ПК: 800-950 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) ВК: 650-800 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), содержание кислорода в дутье ПК: 90 %; ВК: 60 %.

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.

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 чернового 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, в котором непрерывно и последовательно осуществляются процессы окислительной и восстановительной плавки с получением чернового свинца различного состава по содержанию меди (по видам плавки) и отвального шлака.

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. Рекомендовано устанавливать продувочные фурмы на минимально возможном расстоянии от подины печи. Рекомендуется выполнение в подине, непосредственно в зоне переточного канала свинцового сифона, углубления в виде приямка для сбора чернового металла и непрерывного выпуска его из печи. Также рекомендуется применение загрузочного устройства, подавляющего возгонку сульфида свинца шихтового потока.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. 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.
2. 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 °С.
3. 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.
4. 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 °С применительно к восстановительной обработке высокосвинцовистых шлаков по способу Ванюкова.
5. 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.
6. 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.
7. Экспериментально подтверждена гомогенность медно-свинцовых сплавов, содержащих до 10 % меди во всем температурном диапазоне лабораторных плавов, что позволяет полностью исключить образование медно-свинцового штейна при окислительной плавке свинцовых сульфидных концентратов, содержащих до 5 % меди, на черновой свинец и высокосвинцовистый шлак.



8. 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 отвальных по содержанию свинца и меди шлаков.

9. 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.

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

11. 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.

12. Разработаны практические рекомендации по конструктивному оформлению печи Ванюкова для переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов.

### **Основное содержание работы отражено в публикациях:**

1. Распределение меди по конденсированным продуктам плавки в процессе Ванюкова / Котыхов М.И., Федоров А.Н. // Цветные металлы. – 2013. – № 4. С. 37 – 42
2. Изучение распределения меди между шлаком и свинцом в барботажном восстановительном процессе / Котыхов М.И., Федоров А.Н., Лукавый С.Л. и др. // Цветные металлы. – 2014. – № 2. С. 38 – 42
3. Ноу-хау № 2-341-2014 ОИС от 7 марта 2014. Технологические параметры процесса переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов в печи Ванюкова / Котыхов М.И., Федоров А.Н. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС»
4. Ноу-хау № 3-341-2014 ОИС от 7 марта 2014. Особенности конструктивного оформления и организации процесса переработки низкосортных медьсодержащих свинцовых концентратов в печи Ванюкова / Котыхов М.И., Федоров А.Н. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС»
5. Федоров А.Н., Котыхов М.И. Изучение распределения меди по конденсированным продуктам плавки свинцовых концентратов // Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте'2012. – Выпуск 2. Том. 8 – Материалы конференции в УкрНИИМФ. – Одесса, 2012 г. – С. 42
6. Kotykhov M. Modern technology development for processing low-grade scrap, containing lead and silver // Science, Technology and Higher Education: materials of the international research and practice conference, Vol. II, Westwood, Canada, 11-12 December, 2012, p. 539 - 541
7. Kotykhov M. Zur entwicklung einer technologie fur die verarbeitung von silberoxid-zink-batterien mit gleichzeitiger bleierhaltung // Science and Education: materials of the II international research and practice conference, Vol. I, Munich, Germany, 18-19 December, 2012, p. 226 - 228