

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ӘОЖ 669.4 (043)

Қолжазба құқығында

ЖОЛДАСБАЙ ЕРЖАН ЕСЕНБАЙҰЛЫ

Қорғасынды жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды жоғары сульфидті мыс-мырышты концентратымен бірге өңдеудің кешенді инновациялық технологиясын жасақтау

6D070900 – Metallургия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
техника ғылымдарының кандидаты,
профессор, Досмухамедов Н.К.

техника ғылымдарының кандидаты,
ғылыми кеңесші, Каплан В.А.

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2021

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	5
АНЫҚТАМАЛАР	6
БЕЛГІЛЕУЛЕРМЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	7
КІРІСПЕ	8
1. ҚОРҒАСЫН ӨНДІРІСІНДЕГІ АЙНАЛМАЛЫ МАТЕРИАЛДАР МЕН ЖАРТЫЛАЙ ӨНІМДЕРДІ ҚАЙТА ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ	14
1.1 Қорғасын өндірісінде штейнге балқытудың қазіргі жағдайы және даму перспективасы	14
1.2 Қорғасын өндірісіндегі өнімдердің, жартылай өнімдердің және айналмалы материалдардың сипаттамасы	18
1.3 Қорғасын өндірісінде мыс, қорғасын құрамды жартылай өнімдері мен айналымалы материалдарын қайта өңдеу әдістері	23
1.4 Зерттеу бағытын таңдау және негіздеу	24
Бірінші тарау бойынша қорытынды	25
2. ШАХТАЛЫҚ ҚЫСҚАРТЫП БАЛҚЫТУ ПРОЦЕСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ	26
2.1 Бастапқы материалдардың сипаттамасы	26
2.2 Бастапқы шихта құрылымы мен құрамын талдау	26
2.3 Алынатын өнімдер құрамы және процестің технологиялық көрсеткіштері	28
Екінші тарау бойынша қорытындылар	37
3. ШАХТАЛЫҚ ҚЫСҚАРТЫП БАЛҚЫТУ ӨНІМДЕРІ АРАСЫНДА МЫС, ҚОРҒАСЫН, МЫШЬЯК ПЕН СУРЬМАНЫҢ БӨЛІНІП ТАРАЛУЫН ЗЕРТТЕУ	38
3.1 Жартылай өнімдер мен айналымалы материалдарды өңдеудің технологиялық сұлбасы	38
3.2 Шахталық қысқартып балқыту кезінде мыс, қорғасын жоғалымына әсер ететін себептер мен фаткорлар	40
3.3 Штейн мен шлак арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы	41
3.4 Штейн және қаралы қорғасын арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы	43
3.5 Қоршаған ортаға зиянды заттардың әсерін технологиялық- экологиялық бағалау	46
3.5.1 Балқыту өнімдері арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың жалпы жылжу моделі	46
Үшінші тарау бойынша қорытындылар	47
4. БЕРІЛГЕН ГАЗ ФАЗАСЫ ШАРТТАРЫНДА МЫС- ҚОРҒАСЫНДЫ ШТЕЙН – ШЛАК – ГАЗ ФАЗАСЫ ЖҮЙЕСІНІҢ ТЕПЕ-ТЕҢДІК ТЕРМОДИНАМИКАСЫ	48
4.1 Мыс-қорғасын штейні – темірсиликатты шлак – газ фазасы	

жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу тәсілдерін талдау	48
4.2. Зерттеу әдістемесі және оны жасау	48
4.2.1 CO-CO ₂ -SO ₂ жүйесінде тепе-тең газ фазасын есептеу	48
4.2.2 Бастапқы материалдар сипаттамасы және оларды дайындау тәсілдері	52
4.2.3 Қондырғы сұлбасы және тәжірибелерді жүргізу әдістемесі	52
4.3 Темір силикатты шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігі	54
4.4 Шлак құрамының мыс ерігіштігіне әсері	59
4.5 Штейн мен шлак арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы	70
Төртінші тарау бойынша қорытындылар	78
5. CuO_x-FeO_x-SiO₂-CaO-Al₂O₃ КӨПКОМПОНЕНТТІ ЖҮЙЕСІНДЕ СҰЙЫҚ ФАЗАЛАРДЫҢ ТҮЗІЛУІН ЗЕРТТЕУ	80
5.1 Мыс тотығына қаныққан шлактардың ерекшелігі мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу	80
5.2 Зерттеу әдістері мен сынақтарды жүргізу әдістемесі	82
5.3 Мыс мөлшері жоғары Cu ₂ O – FeO – CaO – SiO ₂ шлактардың ликвидус температурасын зерттеу	84
5.4 Cu ₂ O-FeO-SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ шлак фазасында мыс тотығының ерігіштігі	88
5.5 Шлакта мыс пен қорғасын тотықтары ерігіштігінің математикалық моделін тұрғызу	92
5.5.1 Модельдер тұрғызудың жалпы тәсілдемелері мен қағидалары	98
Бесінші тарау бойынша қорытындылар	104
6. ҚОРҒАСЫНДЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨНІМДЕРІ МЕН АЙНАЛМАЛЫ МАТЕРИАЛДАРЫН ЖОҒАРЫ КҮКІРТТІ МЫС-МЫРЫШТЫ КОНЦЕНТРАТЫМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРЫП БАЛҚЫТУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СЫНАҚТАРЫ	105
6.1 Шлак балқымасының компоненттері мен мыс-мырыш концентратының әрекеттесу термодинамикасы	105
6.2 Жаңа құрамды шихтаны мыс-мырышты концентратпен бірге қайта өңдеудің лабораториялық зерттеулері	109
6.2.1. Бастапқы шихта құрамын таңдау және негіздеу	109
6.2.2. Тәжірибелерді жүргізу қондырғысының сұлбасы және әдістемесі	111
6.2.3. Балқыту өнімдері арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы	113
6.2.4 Металдардың жалпы материалдық балансы және технологияның технологиялық көрсеткіштері	115
6.3 Бастапқы шихтаны мыс-мырышты концентратымен бірге өңдеудің іріленген-зертханалық сынақтары	120
6.4 Қорғасын жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын жоғары күкіртті мыс-мырышты концентратымен бірге тотықсыздандырып балқыту процесінің технологиялық сұлбасы	122
Алтыншы тарау бойынша қорытындылар	124

7 ҚОРҒАСЫНДЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨНІМДЕРІН ЖӘНЕ АЙНАЛМАЛЫ МАТЕРИАЛДАРДЫ ЖОҒАРЫ КҮКІРТТІ МЫС-МЫРЫШТЫ КОНЦЕНТРАТЫМЕН БІРГЕ ҚАЙТА КЕШЕНДІ ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ТЕХНИКАЛЫҚ-ЭКОНОМИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІН БАҒАЛАУ	124
ҚОРЫТЫНДЫ	129
ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	132
ҚОСЫМША А. Сынақ актісі	141
ҚОСЫМША Б. Сынақ актісі	142

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер қолданылған:

МЕСТ6.38–90 – Құжаттаманың сәйкестендірілген жүйелері. Ұйымдастырушылық–жарлықтық құжаттама жүйесі. Құжаттарды ресімдеуге қойылатын талаптар

МЕСТ 7.32–2001 – Ақпарат, кітапхана және баспа істері жөніндегі стандарттар жүйесі. Ғылыми–зерттеу жұмысы жөніндегі есеп. Ресімдеу құрылымы мен ережелері

МЕСТ 8.417–81 – Мемлекеттік өлшемдер біртұтастығын қамтамасыз ету жүйесі. Физикалық шамалардың бірліктері

ҚР СТ МЕСТ 15.011–2005 – Патенттік зерттеулер

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар мен аудармалар қолданылған:

Балқыту – сұйық күйдегі ақырғы өнімді алу үшін балқыту пештерінде материалдарды (кен, металл, т.б.) өңдеу процесі (мысалы, шахталық балқыту);

Штейн – (нем. Stein-тас) – темір, никель, мыс, кобальт сульфидтерінің және басқа элементтердің қоспасы;

Қаралы қорғасын – қорғасын кендерін немесе агломераттарын балқыту кезінде алынатын басқа металдар қоспасы бар қорғасын;

Шлак – көпкомпонентті металл емес балқыма, сұйық металдың бетін балқыту процесінде жабатын (қатайған соң, тас немесе шыны тәрізді зат);

Балқыма – сұйық күйге дейін қыздырылған зат;

Мыс-мырышты концентрат – құрамында мысы, мырышы бар кендерді байыту арқылы алынады және металды мыс пен мырыш өндіруге және олармен байланысты пайдалы компоненттерді алуға арналған;

Тотықсыздандыру – оксидтерден, хлоридтерден және басқа да металл қосылыстарынан, сондай-ақ тотықсыздандырғыштардың көмегімен кендерден оттегіні, хлорды және т.б. тартып алу және байланыстыру процесі;

Стехиометрия – элемент өлшеуі, реагенттердің қажетті массасын және көлемін теориялық тұрғыдан өлшеу;

Шихта – бастапқы материалдардың араласқан қоспасы;

БЕЛГІЛЕУЛЕРМЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста белгілеулер мен қысқартулар қолданылған:

ШҚБ – шахталық қысқартып балқыту шихтасы;

МЕСТ – мемлекеттік стандарт;

P_{O_2} – оттегінің парциалдық қысымы;

P_{S_2} – күкірттің парциалдық қысымы;

ВП – Ванюков процесі;

MeO – металл тотығы;

RHТС 80 – 230/15 Controller В410 – лабораториялық құбырлы пеш;

t – температура, $^{\circ}C$;

T, K — абсолюттік температура, Кельвин;

Осы жұмыста келтірілген физикалық мөлшердің өлшемдері МЕСТ 8.417–81 «Өлшеудің әр түрлі аймақтарындағы қондырғыларды қолдану» мемлекеттік стандартына сәйкес қабылданды. Бір рет немесе аз қолданылған анықтамалар, белгілер мен қысқартулар жұмыс мәтінінде түсіндіріледі.

КІРІСПЕ

Шешілетін ғылыми немесе ғылыми-технологиялық мәселенің заманауи күйін бағалау. Қазіргі уақытта кондициялық емес жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарын қайта өңдеу кезінде қолданыстағы технологиялық процестердің ешқайсысында бағалы металдарды жоғары бөліп алуға қол жеткізілмейді. Мышьяк пен сурьманың шаңға жеткілікті терең ұшуы қамтамасыз етілмейді, бұл олардың негізгі өндірістен шығарылуын азайтады. Олардың негізгі өндірісте жинақталуы артып келеді, нәтижесінде қорғасын мен мыс өндіру кезінде материалдық және энергетикалық шығындар артады. Аталған өзекті мәселелерді шешу үшін белгілі барботаждық автогендік процестерді (Q-S-L, Isasmelt, «Ванюков процесі» және т.б.) пайдалану бірқатар себептердің жиынтығымен шектеледі: қорғасын қосылыстарының жоғары ұшқыштығы; қайта өңделетін материалдардың калориялылығының жеткіліксіздігі; пайдалы компоненттердің максимумын алу қажет болатын бастапқы шихта құрамының күрделілігі; қымбат коксты қолдану қажеттілігі; аппаратуралық рәсімдеудің күрделілігі және т.б. [1-10].

Теория мен практика үшін қорғасынның штейнмен жоғалуы мәселесін зерттеу үлкен маңызға ие. Мәселені зерттеудің әртүрлі тәсілдері мен әдістерін қолдану [10-12] қорғасынның штейндердегі ерігіштігі туралы нақты жалпы көріністі бермейді. Металдандырылған штейндердегі қорғасынның ерігіштігін олардың құрамының өзгеруінің кең ауқымында зерттеу бойынша деректер жоқ.

Техникалық әдебиеттерде мышьяқтың мыс балқыту және мыс штейндерін конвертерлеу процестеріндегі бөлініп таралу мәселелері кеңінен қамтылған [12-16]. Сонымен қатар, құрамы бойынша күрделі мыс-, қорғасын құрамды жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды қайта өңдеу кезінде мышьяк пен басқа да қоспалардың балқыту өнімдері арасында, тіпті дәстүрлі қорғасынды балқытуға қатысты бөлініп таралуын зерттеу мәселелері бүгінгі күнге дейін ашық күйінде қалып отыр және қосымша зерттеулер жүргізуді талап етеді.

Диссертациялық жұмыста штейнмен қорғасынның жоғалуы, балқыту өнімдеріндегі түсті металдар мен қоспа-металдардың табылу формалары және олардың әрқайсысын мақсатты өнімдерге селективті бөліп алу мәселелері зерттеледі. Қоршаған ортаға зиянды заттардың (As, Sb, Pb) эмиссиясын төмендетуге; күрделі көп компонентті оксидті-сульфидті балқымаларда болатын физика-химиялық заңдылықтарды зерттеуге ерекше назар аударылатын болады.

Техникалық әдебиетте қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын қайта өңдеу бойынша мәліметтер біршама аз. Шахталық қысқартып балқыту процесінде жартылай өнімдерді және айналмалы материалдарды қайта өңдеу кезінде жоғары көрсеткіштерге қол жеткізілмей жатыр. Металдардың балқыту өнімдері арасында бөлініп

таралуы нашар. Қорғасынның штейнмен және бағалы металдардың шлакпен жоғалымы жоғары.

Диссертациялық жұмыс жоғарыда келтірілген мәселелерді зерттеуге және шешуге бағытталған.

Тақырыпты жасақтаудың негіздемесі және бастапқы деректер. «Қазцинк» ЖШС жағдайында кондициялық емес жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарын шахталық қысқартып балқыту технологиясында қайта өңдеуде негізделген. Процесс қымбат коксты көп тұтынумен және құрамында SO_2 бар газдарды атмосфераға айтарлықтай шығарылуымен сипатталады. Технология шахталық кен балқытудың мыс-қорғасын штейндерінен, конвертерлік шлактан және қара қорғасынды тазартудың айналмалы материалдарынан: мыс шликерлерінен, сілтілі балқымалардан, қорғасын кектерінен және т.б. тұратын күрделі қоспа конгломератын өңдеуге есептелген. Стандартты емес сульфидті жартылай өнімдердің құрамы тұрақты емес және кең ауқымда өзгереді. Мыс-қорғасын штейндерінің құрамында, %: Cu – 10-20, Pb – 12-25, Zn – 8-12, As – 1,5-ке дейін, Sb – 1,0-ге дейін; мыс шликерлері, %: Cu – 15-20, Pb – 18-30, Zn – 2-4, As-4,0, Sb-2,5-ке дейін; конвертерлік шлак, %: Cu – 3-5, Pb – 34-ке дейін, Zn – 4,5-ке дейін, As-2-2, 5, Sb-2,0-ге дейін, ол шахталық қысқартып балқытудың бастапқы шихтасының құрылымындағы негізгі үлесті (30%-ға дейін) құрайды.

Ғылыми – зерттеу жұмысын жүргізу қажеттілігін негіздеу. Шахталық қысқартып балқытудың бастапқы шихтасын балқыту кезінде түсті, асыл, сондай-ақ ілеспе зиянды қоспа-металдардың (As, Sb) едәуір көлемі «балқыту-конвертерлеу» технологиялық тізбегінде айналады. Нәтижесінде бағалы металдар балқыту өнімдері бойынша жағылады, ал ілеспе қоспа-металдар (As, Sb) технологиялық тізбекте жинақталады, бұл алынатын өнімдердің сапасын төмендетеді, қоршаған ортаға және жұмысшылардың ағзасы қауіпсіздігіне теріс әсерін арттырады. Технология негізгі металдарды – мыс пен қорғасынды алуға бағытталған. Бұл жағдайда штейнге мысты бөліп алу төмен және ~ 83% құрайды. Қорғасынның қара қорғасынға бөліп алуы әрең дегенде 60% деңгейіне жетеді. Қорғасынның төмен бөліп алынуы оның штейндегі (30%-ға дейін) және шлактағы (1,7%-ға дейін) жоғары болуымен түсіндіріледі. Процесс қымбат коксты көп тұтынумен және шлақтың шығуымен (жүктелетін шихтаның салмағының 60% дейін), жоғары энергия мен материалдық шығындармен бірге жүреді. Шаңның шығуы жүктелген шихта салмағының ~15% құрайды және түсті металдардың жоғары құрамымен сипатталады, %: Pb - 20; Cu – 6-7; Zn - 10 дейін. Мышьяк пен сурьманың терең ұшуы үшін қолайлы жағдайлардың болмауына байланысты олардың шаңға шығарылуы төмен және сәйкесінше 70% және 57% құрайды. Pb 25%-ға дейін, As-2%-ға дейін және Sb ~1,5%-ға дейін жоғары құрамымен сипатталатын штейндердің күрделі құрамы оларды конвертерлеу арқылы одан әрі өңдеуді қиындатады және процестің энергия және материалдық шығындарын арттырады.

Жоғарыда аталған кемшіліктер әзірленген технологияда ескеріліп, жойылды.

Жасақтаманың жоспарланып отырған ғылыми – техникалық деңгейі, патенттік зерттеулер жөнінде мағұламаттар және қорытындылар. Жасақталған технологияның ғылыми-техникалық деңгейі теориялық білімдердің жаңа жетістіктерін пайдалану арқылы анықталды және $\text{Cu-Me-Fe-S-O-SiO}_2$ күрделі көп компонентті жүйесін (мұнда: Me – Pb, Zn, As, Sb) оттегінің (P_{O_2}) және күкірттің (P_{S_2}) парциалды қысымының берілген мәндері жағдайында және қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын қиын өңделетін жоғары күкіртті мыс-мырышты концентратымен тікелей қайта өңдеу жағдайында зерттеу негізделген. Зерттеулерден алынған нәтижелер мен процестің таңдалған оңтайлы технологиялық режимдері әлемдік практикада алғаш рет қорғасын өндірісінің кондициялық емес жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарынан сапалы балқыту өнімдерін алуға мүмкіндік берді.

Жасақталып жатқан технологияның ғылыми жаңалығы мен практикалық құндылығы қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарымен қиын өңделетін жоғары күкіртті мыс-мырышты концентратын бірлесіп өңдеу болып табылады.

Әлемдік деңгейдегі патенттік зерттеулер мен 20 жылдан астам тереңдіктегі Қазақстанның инновациялық патенттеріне жасалған талдау көрсеткендей, әзірленген технологияның баламасы жоқ және бірқатар теориялық және практикалық артықшылықтарға ие: мыстың, қорғасынның шлактағы аз шығымын қамтамасыз ететін бастапқы шихтаның оңтайлы құрамы таңдалды; сульфидизатор ретінде қиын өңделетін жоғары күкіртті мыс-мырышты концентратын және оны қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарымен тікелей қайта өңдеу мүмкіндігі көрсетілді; жаңа шихта құрамын балқыту кезінде кокс шығынын азайтуға қол жеткізілді (2 рет); шлақтың оңтайлы құрамы таңдалды: $\text{SiO}_2 = 26-28\%$ (масс.), $\text{CaO} = 8-10,0\%$, $\text{FeO/SiO}_2 = 0.8 \div 0.9$, бұл шлакта мырыштың жоғары шығарылуын (93% дейін) және Cu (0,3%) және Pb (0,5%) минималды жоғалуын қамтамасыз етеді.

Диссертацияны метрологиялық қамтылуы жөнінде ақпарат. Зерттеу жұмыстарын жүргізу кезінде қазіргі заманауи физика-химиялық талдау әдістерімен анықталды. Зерттеу Қазақстан Республикасының Мемстандарт органдары тексерген сертификатталған әдістемелерді, өлшеу құралдарын, жабдықтар мен аспаптарды пайдалана отырып жүргізілді.

$\text{Cu}_2\text{O-FeO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ күрделі көп компонентті шлақ жүйесіндегі мыс оксидінің ерігіштігін және ликвидус температурасын анықтау бойынша зерттеулер Вейцман атындағы ғылыми-зерттеу институтымен (Израиль) бірлесіп жүргізілді.

Тақырыптың өзектілігі. Қорғасынды жартылай өнімдерін өндеудің қазіргі жағдайы жоғары технологиялық көрсеткіштерге қол жеткізуді қамтамасыз етпейді. Штейнге мысты бөліп алу ~83 %, шлактағы мырыш –

60%, қорғасынның қара қорғасында 60% деңгейіне жетеді. Алынған өнімдерде As және Sb мөлшерінің жоғарылауымен сипатталады. Олардың сапасы нашарлайды. Процесс шаңның көп шығуымен (жүктелген шихтаның салмағының 15% дейін) және түсті металдардың жоғары мөлшерімен сипатталады, %: 6,2 Pb; 4,41 Cu; 5,5 Zn. Мышьяқты шаңға бөліп алуы ~ 60 %, ал сурьма – 50 % жетеді.

Тақырыптың жаңалығы – қорғасын өндірісінің кондициялық емес жартылай өнімдерін және айналмалы материалдарын қиын өңделетін жоғары күкіртті мыс-мырышты концентратымен бірлесіп өңдеу технологиясын жасақтау.

Жұмыстың өзге ғылыми-зерттеу жұмыстарымен байланысы. Диссертациялық жұмыс ҚР БҒМ Ғылым қорының мемлекеттік гранттары аясында 2018-2020 ж. № AP05130595 «Қорғасын, мыс, мырыш және сирекжер металдарды қорғасын өндірісінің кондициялық емес жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарынан тауарлық өнімдерге тікелей бөліп алудың жоғары технологиялық барботаждық технологиясын жасақтау» жобасы және 2018-2020 ж. № 2018/BR05235618 «Қазақстан Республикасының тау-кен өндіру және тау-кен өңдеу салаларындағы технологиялар мен өндірістерді жаңғырту» бағдарламасы аясында орындалған «Түсті металлургияның ағымдағы және жинақталған шлак қалдықтарын кәдеге асырып тауарлық өнімдерді алатын қалдықсыз жоғары технологиялық технологияны жасақтау» жобасы бойынша орындалған.

Зерттеу мақсаты – бастапқы шикізаттың типі мен құрамының кең вариацияларына бейімделген жаңа ресурс үнемдеуші, қорғасынды жартылай өнімдерін, айналмалы материалдарын, шлактарды және қиын өңделетін мыс-мырышты концентратын бірлесіп қайта өңдеп олардан бағалы металдарды мақсатты өнімдерге жоғары бөліп алатын экологиялық таза тотықтыру-тотықсыздандыру технологиясын жасақтау болып табылады.

Зерттеу нысаны – қорғасын жартылай өнімдері және айналмалы материалдары, қиын өңделетін мыс-мырышты концентраттары, шахталық қысқартып балқыту өнімдері.

Зерттеу мәні – шахталық қысқартып балқытудың бастапқы шихтасы және өнімдері; кондициялық емес жартылай өнімдер және қорғасын өндірісінің айналмалы материалдары; берілген газ фазасы шарттарында мыс-қорғасынды штейн – шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдік термодинамикасы; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ көпкомпонентті шлак жүйесі болып табылады.

Зерттеу міндеттері, ғылыми-зерттеу жұмысын орындауда олардың орны:

«Казцинк» ЖШС жағдайында шахталық қысқартып балқыту өнімдері арасында мыс, қорғасын, мышьяк және сурьманың бөлініп таралуын зерттелінді және балқыту өнімдерінде мыстың, қорғасынның, мырыштың, мышьяқтың және сурьманың табылу формалары анықталынды.

Сонымен қатар оттегінің (P_{O_2}) және күкірттің (P_{S_2}) парциалды қысымының берілген мәндері жағдайында мыс-қорғасынды штейн – темір силикатты шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдік термодинамикасын зерттелініп, мыс, қорғасын, мышьяк және сурьманың шлактардағы ерігіштігі бойынша жаңа деректер алынды.

Сондай-ақ, шлакта мыс пен қорғасынның ең аз шығымын қамтамасыз ететін шлақтың оңтайлы құрамын таңдалынды және негізделді. Шлактың құрамы, % масса.: 26-28 SiO_2 , 8-10 CaO , $FeO/SiO_2 = 0.8\div 0.9$. болды. Жұмыста $Cu_2O-FeO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ күрделі көп компонентті шлак жүйесіндегі мыс оксидінің ерігіштігі, тұтқырлығын және ликвидус температурасы зерттелінді.

Бастапқы шихта құрамының оңтайлы құрамын таңдау және негіздеу және қорғасынды жартылай өнімдерін, айналмалы материалдарын және қиын өңделетін мыс-мырышты концентратын балқыту кезінде түсті және ілеспе металдардың бөлініп таралуы зерттелінді.

Бірінші тарауда өткізілген әдеби шолу нәтижелері екінші тарауда жеке шахталық қысқартып балқыту процесін зерттеу қажеттігін көрсетті. Екінші тарауда шахталық қысқартып балқыту процесінің көрсеткіштерінің нашар екендігін көрсетті және үшінші тарауда балқыту кезінде түсті металдардың, қоспа металдардың бөлініп таралуын зерттеу керектігін көрсетті. Алынған зерттеу нәтижелері төртінші тарауда берілген газ атмосферасында мыс-қорғасынды штейн – шлак – газ фазасының тепе-теңдік термодинамикасын зерттеу және бағалы металдардың шлакқа өту механизмін анықтау қажеттігін көрсетті. Бесінші тарауда көпкомпонентті $CuO_x-FeO_x-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ шлак жүйесінің ликвидус температурасын, мыс тотығының ерігіштігін зерттелінді. Жоғарыда келтірілген барлық тараулардың нәтижесінен алтыншы тарауда қорғасын өндірісінде алынатын жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды қиын өңделетін мыс-мырышты концентратымен бірге қайта өңдеу бойынша технологияны жасақтауға мүмкіндік берді. Жетінше тарауда осы зерттеу нәтижесінде жасақталған технологияның экономикалық тиімділігі есептелінді.

Зерттеудің әдістемелік базасы Эксперименттік зерттеулер жүргізу кезінде пайдаланылған жабдықтар: 75т-ДР дірілді ұсақтағыш, Shimadzu ELB 1200 компоненттерінің массасын өлшеуге арналған электрондық таразылар, SNOI жоғары температуралы электрпеші, инертті газды беру жүйесі.

Химиялық және минералогиялық құрамды, микроқұрылымдарды зерттеу кезінде пайдаланылған жабдықтар: сканерлейтін JSM 5910 электрондық микроскопы және X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII), "Neophot 32" оптикалық микроскопы және "PAM 30-g" рентгендік талдамалық микронд-микроскопы, Кристалл 2000M хроматографы.

Қорғауға шығарылған қағидалар:

– P_{O_2} және P_{S_2} берілген мәндерінде шлактағы мыс, қорғасын, мышьяк және сурьманың ерігіштігін зерттеу үшін динамикалық газ ағынын берудің жаңа қондырғысы мен әдістемесі;

- мыс пен қорғасынның минималды ерігіштігін қамтамасыз ететін шлақтың жаңа құрамын таңдау және негіздеу;
- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ күрделі көп компонентті шлақ жүйесіндегі мыс оксидінің ерігіштігі, тұтқырлығы және ликвидус температурасы бойынша жаңа нәтижелер;
- шахталық қысқартып балқытудың жаңа бастапқы шихта құрамының құрамын таңдау және негіздеу;
- қиын өңделетін мыс-мырышты концентратты қорғасын өндірісінің кондициялық емес жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын бірге қайта өңдеу кезінде түсті және ілеспе металдардың бөлініп таралуы бойынша жаңа нәтижелер.

1. ҚОРҒАСЫН ӨНДІРІСІНДЕГІ АЙНАЛМАЛЫ МАТЕРИАЛДАР МЕН ЖАРТЫЛАЙ ӨНІМДЕРДІ ҚАЙТА ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ

1.1 Қорғасын өндірісінде штейнге балқытудың қазіргі жағдайы және даму перспективасы

Минералды-шикізат және энергетикалық ресурстарды тұтынудың жоғарылауы эксплуатациялауға игерілген пайдалы қазбалардың жаңа кен орындары санының ұлғаюына әкелді. Өңдеуге минералогиялық және химиялық құрамы бойынша күрделі полиметаллды кендер мен концентраттар енгізіле басталды. Қолданыстағы технологиялық сұлбалар мұндай шикізат түрін өңдеуге дайындалмаған және оларды өңдеу қатты қиындатылды. Селективті шикізат өңдеуге бейімделген технологиялардың ғылыми базасы, оларды өңдеу тарапынан тәжірибе қажеттіліктеріне жауап бермейді. Полиметаллды шикізатын пайдалану жаңа техникалық тәсілдемелердің ізденісін, жоғары ғылымды қажет ететін технологияларды жасақтауды және ендірілуді талап етеді. Бұл кезде көрініп тұрғандай, мұндай шикізатты өңдеу кезінде алынатын жартылай өнімдерді, айналмалы материалдар мен қалдықтарды өңдеу мәселесінің шешімсіз, шикізатты кешенді пайдалану және энергия мен реагенттер шығынын оңтайландыру тәрізді жоғары тиімділікке қол жеткізу мүмкін емес.

Өңдеу барысында полиметалл концентраттарын енгізу нәтижесінде металлургиялық кәсіпорындарда алынатын жартылай өнімдер мен айналмалы материалдар көлемі күрт өсуде. Кен мен концентраттарды өңдеудің барлық сатыларында шығарылатын өнімдер бірлігіне өндірістік қалдықтардың меншікті шығуы және материалдық, энергетикалық шығындары да жоғарылады [11, 38-40 б.].

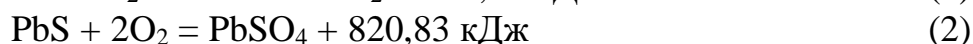
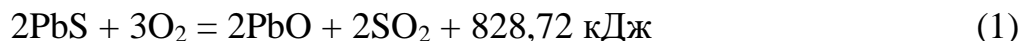
Экономиканың шикізатқа бағытталуымен шартталған біріншілей металлургиялық шикізаттың прогрессивті тозу көзінің негізінде, материалдардың саны миллион тонналармен есептеледі. Соның нәтижесінде, оның тапжылмай ұлғаюы жалғасуда.

Негізгі технологиялық сұлбалар бойынша, «байланыстырылған» жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды өңдеудің қолданыстағы тәсілдері қиындатылған және тиімсіз болып келеді. Шикізатты пайдалану кешенділігі төмен. Оған қоса, тіпті негізгі металдардың жалпы бөліп алуы төмендеуі байқалуда. Осыған орай, бұл көрініс әсіресе қорғасын кәсіпорындарына тән.

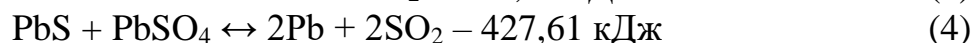
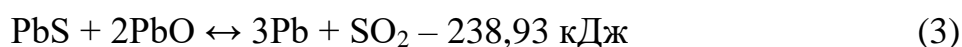
Қорғасын өндіріп алудың негізгі табиғи шикізаты сульфидті қорғасын концентраттары болып табылады. Олар пирометаллургиялық әдіспен өңделеді [17]. Өнеркәсіптік қорғасын өндірісінде қазіргі уақытта осы әдістің үш түрі қолданылады:

- 1) қорғасынды реакциялық әдісімен алу;
- 2) екісатымен алу тәсілі;
- 3) автогендік процестер.

Қорғасынды реакциялық әдіспен балқыту, негізгі металл, яғни қорғасынға бай қорғасын кендерін және жоғары сұрыпты флотациялық қорғасын концентраттарын өңдеудің алғашқы әдісі. Қазіргі кезде реакциялық әдіспен жоғары сұрыпты концентраттарды шағын көлемде горнда және қысқа барабанды пештерде балқыту арқылы алады [18]. Бірінші, концентратты күйдіру арқылы оны сульфидті қосылыстан тотықты және сульфатты түріне өткізеді:

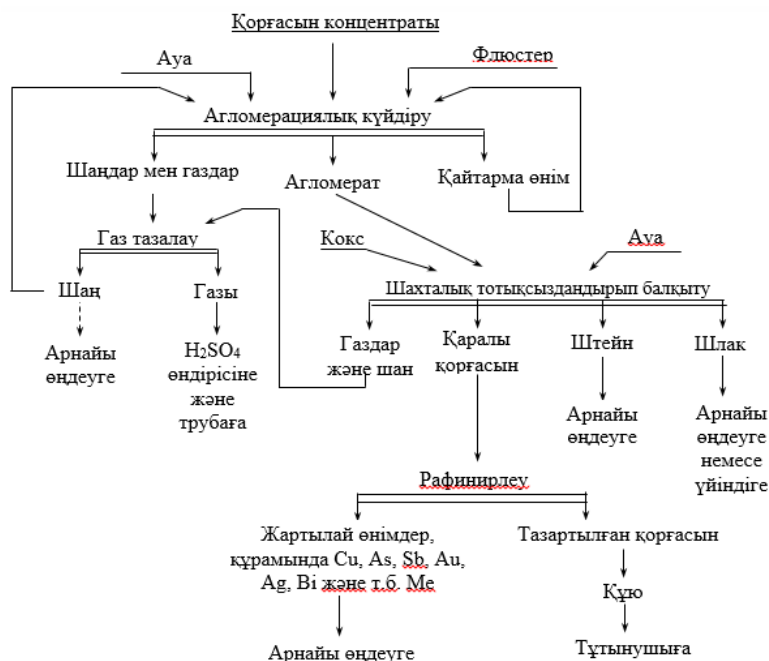


Екінші, тотықпаған сульфидті қорғасын бос металды алу үшін қорғасын тотығымен немесе сульфатымен әрекеттеседі:



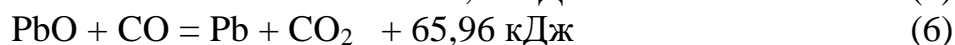
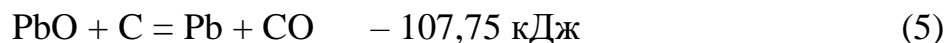
Үшінші, шихтамен тиелген қорғасын тотығы пешке қосылған көміртектің арқасында тотықсызданады.

Қорғасынды шикізатты өңдеудің негізгі әдісі бойынша, оны екі сатылы технологиямен алады (сурет 1). Келтірілген технологияға сәйкес, бірінші, сульфидті қорғасын концентраты күйдіру арқылы (1) реакция бойынша PbS-ті PbO түріне дейін ауыстырып агломерат алу.



Сурет 1 – Шахталық тотықсыздандырып балқыту арқылы сульфидті қорғасынды коцентратты өңдеудің технологиялық сұлбасы

Екінші, күйдіруден алынған агломерат шахталық пешінде кокс қосу арқылы балқытылады. Балқыту кезінде қорғасын тотығы металға дейін келесі реакциялар арқылы тотықсызданады:



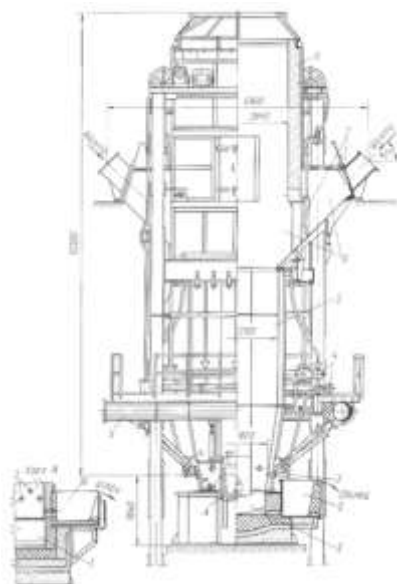
Балқыту процесінен қара қорғасын алынады. Ол арықарай тазартуға жіберіледі. Бұл технология құрамында қорғасыны бар материалдарды және оның ішінде екіншілей қорғасыны бар шикізатты қайта өңдеу үшін де пайдаланылуы мүмкін [19].

Сульфидті қорғасын концентраттарын автогендік процестер арқылы өңдеу, соңғы 10 жылдықта әртүрлі елдерде өндіріске енгізіле бастады. Автогендік балқыту (1)-(6) реакцияларға көрсетілген.

Қорғасын агломератын шахталық балқыту. Шахталық балқыту сульфидті қорғасын концентраттарын екі сатылы технология бойынша өңдейді. Ол өңдеу кезіндегі екінші өңдеу сатысы болып табылады және шахталық пешінің шихтасы қорғасын агломератынан, кокстан және басқа материалдардан тұрады [19, 135 б].

Шахталық пешінің жұмысының негізгі көрсеткіштері: фурма аймағындағы пеш қимасының 1 м^2 шихта бойынша меншікті өнімділігі тәулігіне 40-100 т; шихта массасынан кокс шығыны 8-13 %; қара қорғасынға қорғасынның шығымы 90-96 %.

Қазіргі замандағы шахталық пеш 2-суретте көрсетілген.



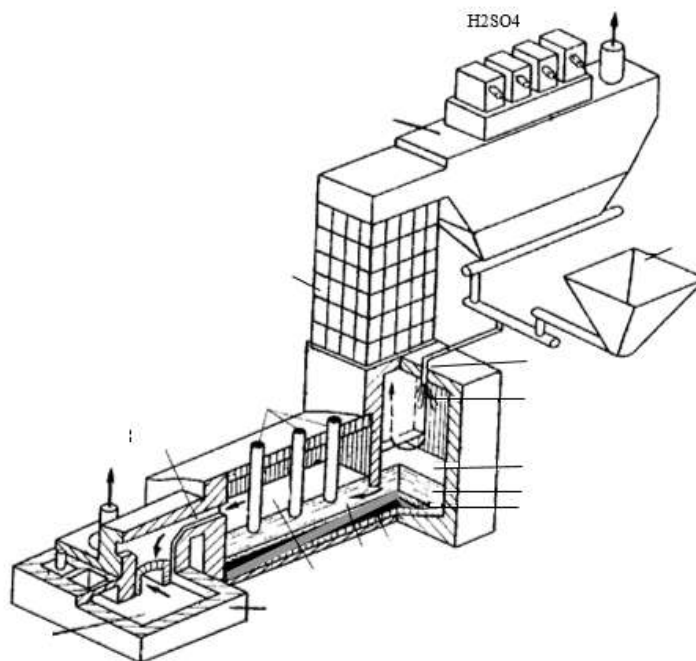
- 1 – горн;
- 2-қара қорғасынды шығаруға арналған сифон;
- 3-фурма;
- 4-сумен салқындату жүйесінің коллекторлары;
- 5-пеш шахтасы;
- 6-колошник;
- 7-тиейтін шибер;
- 8-колошник шатыры;
- 9-үрлеуге арналған коллектор;
- 10-шлакты шығаруға арналған сифон

Сурет 2 – шахталық пешінің көлденең қимасы

Автогендік процестер. Қорғасын металлургиясындағы автогендік процестер: КИВЦЭТ-ЦС процесі және оның модификациясы КФ-КФ (КСРО), Q-S-L процесі (АҚШ және Германия), Оутокумпу процесі (Финляндия), Айзасмелт процесі (Австралия) және т.б. [20].

Барлық автогендік процестерде қорғасын концентраттарынан тұратын шихта ауа беру арқылы сульфидтердің тотығу нәтижесінде пайда болатын жылу және қажеттілігіне қарай отынды жағудан болатын қосымша жылу арқылы балқиды. Технологияның осы кезеңінде (3) және (4) реакцияларының әсерінен қорғасын сульфидінің бір бөлігі металға өтеді. Ал басқа бөлігі тотыққан түріндегі шлакта болады және кейін тотықты қорғасын шлактан металға дейін тотықсызданады. Ол үшін көміртегі бар әртүрлі материалдар пайдаланылады.

Қорғасын металлургиясындағы автогендік процестердің бірі КИВЦЭТ-ЦС процесі (сурет 3). Онда 0,5-1% ылғалдылыққа дейін кептірілген шихта, құрамында оттегінің мөлшері 95-98 % болатын технологиялық оттегімен қыздырғыш арқылы пештің алау аймағына үрленеді. Алауда металл сульфидтерінің жануы және шихтаның балқуы жүреді [21,22].

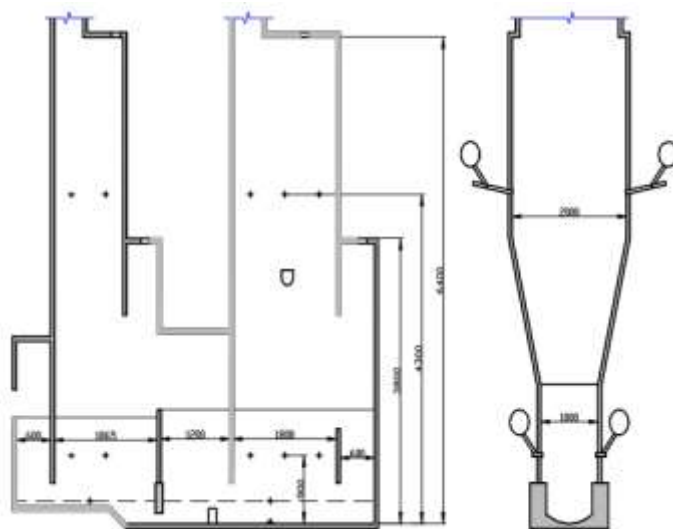


- 1-шихтаға арналған бункер; 2-жанарғы; 3-алау; 4-балқыту камерасы; 5-шлак;
 6-штейн; 7-қара қорғасын; 8-сифон; 9 – электр пеші; 10-конденсатор;
 11-қара мырыш; 12-газ жолы; 13-электродтар; 14-газдарға арналған салқындатқыш
 тіреуіш; 15-ЭВС-7 Электр сүзгіші

Сурет 3 – КИВЦЭТ-ЦС пешінің сұлбасы

Сұйық ваннада балқыту (ВП-Ванюков процесі). Қорғасынды сульфидті концентратын және құрамында қорғасыны бар жартылай өнімдерді өңдеу мақсатында Ванюковтың екі зоналы пеші пайдаланылады. Ол екі камерадан тұрады – балқыту және тотықсыздандыру, сонымен қатар, бірыңғай горн

бөлігі бар, шахталары кессондалған, аптейктері мен тиеу саңылаулары бар күмбездерден тұрады, металл және шлак сифондары, үрлеу фурмалары және күйдіру фурмалары (төменгі және жоғарғы қатарлар) камералар бар (сурет 4) [19, 35 б].



Сурет 4 – қорғасын материалдарын өңдеуге арналған Ванюковтың екі камералы пешінің сұлбасы

Ванюков пешінде балқытудың басқа процестерден айырмашылығы концентраттарды, флюстерді және отынды алдын ала кептіруді талап етпейді.

Процестің негізгі артықшылықтары:

- жоғары өнімділік;
- шаңның аздығы-шихта массасынан 1-1,5% артық емес;
- процесс толығымен үздіксіз, бұл оны автоматтандыруды жеңілдетеді;
- стандартты мыс сульфидті концентраттарын штейнге өңдеу кезінде отынның төмен шығыны-2% артық емес.;
- күкіртті ангидридтің жоғары концентрациясы бар бөлінетін газдардың шағын көлемі (30-50 %), бұл газұстау жабдығының көлемін қысқартады.;
- салыстырмалы түрде аз күрделі және пайдалану шығындары төмен.

Гидрометаллургиялық процестер қорғасын өндірісінде әлі де пайдаланылмайды.

1.2 Қорғасын өндірісіндегі өнімдердің, жартылай өнімдердің және айналмалы материалдардың сипаттамасы

Туындаған жағдайда негізгі көңіл екі бағыттың дамуына бөліну керек. *Бірінші бағыт* – қолданыстағы процестерді жетілдіру бойынша тиімді тәсілдерді іздестіру және енгізу. Бұл кезде металдардың – қорғасынның қара қорғасынға, мыстың – штейнге, мырыштың – шлакқа, мышьяк пен сурьманың шаңға селективті бөлінуін шешу. Сонымен қатар, біруақытта бағалы металдардың негізгі өнімдерге толық бөлуі бойынша сұрақтары шешілуі қажет. *Екінші бағыт* – құрамының өзгерісіне қатысты, негізгі технологиялық сұлбадан бөлек шығарып алу. Жартылай өнімдер мен

айналмалы материалдарды жеке өңдеу бойынша икемді технологиялардың жасақталуы мен орнатылуы. Бұл бағыт ең дұрыс шешім болып келеді. Себебі, қорғасын өндірісінің әртүрлі жартылай өнімдері мен айналымалы материалдарын өңдеуге бағытталған тәсілдері жасалуда және жаппай сынақтан өткізілуде [23-25]. Қолданыстағы технологияларды жетілдіру бойынша қолданылатын шаралар көп жағдайда тәжірибе нәтижелерінің көрсетуі бойынша жеткілікті тиімсіз. Құрамында біраз бағалы металдары кездесетін, алынатын жартылай өнімдер мен айналымалы материалдар көлемінің өсуі жалғасуда. Яғни, экология талаптарының өсу шарттарында екінші бағыттың – жартылай өнімдер мен айналымалы материалдарды жеке өңдеу бойынша икемді технологияларды құрудың ролі мен қажеттілігі басым болады.

Өзінің технологиялық мәні бойынша тиімді технологиялар қатарына «Казцинк» ЖШС шахталық қысқартып балқыту технологиясын жатқызуға болады. Технологияның сипатты ерекшелігі шахталық пеште қорғасын өндірісінде жартылай өнімдермен, айналымалы материалдары мен шлак қалдықтарының ары қарай қара мыс алумен өздігінен өңделуін ұйымдастыру және шығару болып табылады. Мұндай тәсілдеме қолданыстағы технологиялық сұлба барысында алынатын тауарлы өнімдердің сұрыптамасын кеңейте отырып, логикалық қорытындылауға мүмкіндік береді [26, 27].

Сонымен, тәжірибе нәтижелерінің көрсетуі бойынша қолданыстағы сұлбаның техника-экономикалық көрсеткіштері заманауи талаптарды қанағаттандырмайды. Өйткені, тауарлы өнімдерге тіпті негізгі металдар - мыс пен қорғасынның жоғары бөлінуіне қол жеткізу мүмкін емес және қорғасынның қара қорғасынға бөлінуі әрең 60% деңгейіне, ал мыстың штейнге – 83% дейін жетеді. Қоспалардың жоғары концентрациясы салдарынан балқыту өнімдерінің сапасы төмен болады. Оны бастапқы құрамын және алынған балқыту өнімдерінің құрамын 1 кестеде келтірілген деректер растайды [28].

Жартылай өнімдер мен айналымалы материалдарды тиімді өңдеуге байланысты мәселелермен қатар, жинақталған жаңа ағымдағы шлак қалдықтары және оның көлемінің ары қарай өсу сұрағының шешілуі өзіне көңіл аударуда.

Кесте 1 – Қорғасын өндірісіндегі айналымалы материалдардың және жартылай өнімдердің сипаттамасы

Атауы	Химиялық құрамы, % мас.						
	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	As	Sb
<u>Айналымалы материалдар:</u>							
-мыс шликерлері	15-20	20-30	2-4	–	–	4,0	2,5 дейін
-сілтілі балқымалар	0,02	25 дейін	9-11	–	–	0,2-0,4	0,4-0,6
-конверторлік шлак	3-5	34 дейін	4,5 дейін	10-15	15-18	2-2,5	2,0 дейін

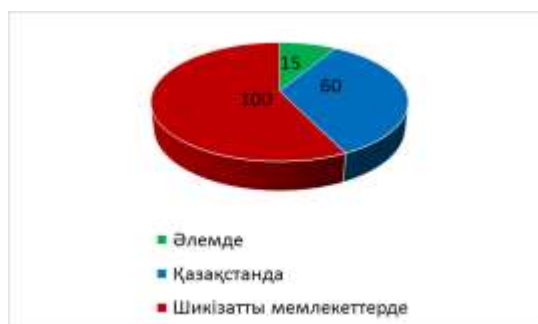
Атауы	Химиялық құрамы, % мас.						
	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	As	Sb
<u>Жартылай өнімдер:</u>							
-шахталық балқыту штейні	10-18	15-20	10-12	15-20	–	1,5 дейін	1,0 дейін
-шахталық қысқартып балқыту штейні	30-45	18-25	3-8	9-11	–	4,5 дейін	1,8 дейін
-мырышқұрамды шлак	2,0 дейін	2,0 дейін	15 дейін	20-25	22-26	1,0 дейін	0,2-0,3

Алынатын шлактардың ауқымды көлемі, технологиялық сұлбаға, экологиялық жағдайға және ең бастысы адам денсаулығына күрделі зиянды әсерін тигізе бастады. Қалдықтарда бағалы компоненттер мөлшері олардың өндірілетін кенорындарындағы мөлшерінен жиі жоғары болады (сурет 5). Жинақталған қатты қалдықтар көлемінде бағалы металдардың жоғары мөлшері оларды қосымша металл алу үшін стратегиялық шикізат ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетеді [29].



Сурет 5 – Қатты қалдықтарда жиналған түсті металдар көлемі (млн. т)

Оған қоса, 6 суретте жылына бір адамға келетін қатты қалдықтар мөлшері бойынша салыстырмалы талдауы (әлемде, Қазақстанда және шикізатты мемлекеттерде) көрсетілген, бұл республикада туындаған күрделі экологиялық ахуалды көрсетеді. Бұл шлак қалдықтарын жою мәселесін күйшейтті және оны кідірусіз шешуді талап етеді.



Сурет 6 – Қатты қалдықтар шығуы (т/адам жылына)

Қатты шлактар көлемінің өсуі бірқатар жаңа өндірістік технологиялардың эксплуатацияға енгізілуімен түсіндіріледі. Құрамында қорғасын, мырыш, мышьяк, сурьма, кадмий кездесетін қалдықтар массасы арнайы белгіленген орында – үйінділерде қоймалана бастайды. Олар алып отырған территориялар аймақтардың экологиялық жағдайын айқындайтын масштабқа дейін ұлғайған. Олардың бастапқы су сапасына, атмосфераның ластануына және жер пайдаланудан ауқымды ауылшаруашылық ауданын шығаруға әсері күшейе түсті.

Ондағы түсті металдар мен зиян құрамдастар мөлшерінің рұқсат етілген нормалары, орта есеппен 2-3 есе жоғарылады. Қалдықтардың белгілі бір тобы улылар класына жатады. Үйінділер құрамындағы қорғасын, мырыш, мышьяк, күкірт, сурьма және кадмий, сонымен қатар оның әртүрлі қосындылары қоршаған ортаға және адамның өмір сүруіне зиянды әсерін тигізеді.

Мемлекеттік статистикалық есеп беру деректері бойынша Шығыс Қазақстан облысының өнеркәсіптік кәсіпорындар қызметінің нәтижесінде шамамен 1401130 мың тонна өнеркәсіптік қалдықтар жиналған. Облыс жағдайының нашарлау себебі кәсіпорын қалдықтарының тек аз ғана бөлігін залалсыздандырады, ал қалғаны – негізгі бөлігін жинақтап қоймаландыру орнына жібереді.

Металлургиялық өндіріс қалдықтары үйінділерде, террикондарда, шлам жинақтауыштарда орналастырылады және 436 га ауданды алып тұр. Осы қалдықтардың негізгі массасын қорғасын мысқорыту өндірісінің шлактары мен мырыш зауытының клинкері құрайды. Үйінділердің бір бөлігін су қорғау аймағына қоймаландырады, қалдықтардың мұндай орналасуы, шаңның тарауы және жаңбыр мен еріген қар суымен шайылуы салдарынан қоршаған ортаның ластануына әкеледі және беттік пен жерасты суын ластайды.

«Кен алу-байыту-металлургия» өндірістік тізбегінің қызметі нәтижесінде түзілген, облыста жиналған қалдықтармен кенмен алынатын түсті және асыл металдардың үштен бір бөлігінен артық мөлшері жоғалады, әртүрлі құрылыс шикізатының ауқымды қоры қатырылады. Қорғасынның өтпелі жоғалымдары 33 %, мырыш – 28 %, мыс – 21 %, алтын – 41 %, күміс – 35 % құрайды. Жалпы өтпелі жоғалымдардан кен алу кезінде 15-20 % түсті және 8-12 % асыл металдар, байыту кезінде – сәйкесінше 43-48 % және 74-75 %, металлургия кезінде 35-42 % түсті және 14-17 % асыл металдар жоғалады. Тау-кен өндірісінде және металлургиялық өңдеу кезіндегі жоғалымдармен салыстырғанда, байыту кезінде бағалы компоненттер жоғалымының 2-3 есе жоғары болуы көптеген техногенді кенорындардың туындауына әкеледі [6, 88 б.; 7, 38-41 б.].

Жоғарыда айтылғаннан, шлак қалдықтарын жою және қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын өңдеу сұрақтарын шешу тәсілдемелері, тек қоршаған ортаны қорғау тұрғысынан ғана емес, оған қоса қосымша металдар алуда арзан шикізат ретінде

қалдықтарды пайдалану тәрізді экономикалық тиімділігі тарапынан да маңызды бағыт болып келеді. Бұл қосымша түрде тек негізгі металдарды ғана емес, оған қоса құны шамалас болып келетін, кейде тіпті өнеркәсіптің негізгі өнімінің құнынан асып кететін бағалы ілеспелі металдарды бөліп алуға мүмкіндік береді. Бұл кезде шлақтың деметалданған силикатты бөлігі құрылыс материалдарының кең спектрін пайдалану үшін жарамды болуы мүмкін. Қатты қалдықтарды өңдеу пайдасын өзіндік құны құрылымының ауқымды бөлігін құрайтын кен алу және тасымалдауға қажетті арнайы шығынның болмауын растайды.

Қазіргі уақытта республикада шлак қалдықтарын екіншілей өңдеу секторы айтарлықтай жоқ, мәселен Жапонияда 98% әртүрлі металдарды, 75% шлақты пен 45% күлді қайта өңдейді [29, 38-41 б.]. Қатты қалдықтарды өңдеудің тиімді технологиясы жоқ болғандықтан, республикамыздың минералды байлығының кешенді игерілмеуі орын алады. Технологиялық қайтарылатын бағалы компоненттер – сирек және шашыранды металдар қайтымсыз жоғалады.

Талдау көрсетуі бойынша, түсті металдардың пирометаллургиялық өндірісінде заманауи қалдықсыз технологиялардың жасалуына негізделген экологиялық қауіпсіз өндірістің жоқ болуы және айқын тапшылығы көрінеді. Бұл біріншіден, ауқымды күрделі қаржы шығынымен байланысты. Екіншіден, әдетте жасалатын экологиялық жобалар экономикалық тиімсіз. Туындаған жағдайдың шешімі, қолданыстағы өнеркәсіптік өндірісті қолданыстағы технологиялық процестердің талдауын, олардың жетілдірілуін, қатты қалдықтарды жоюдың жаңа тәсілдерінің жасалуын, экологиялық мониторингтің заманауи автоматтандырылған құралдарының енгізілуін қамтитын шаралар кешенін жүргізу арқылы экологизациялау болып табылады.

Мысалы, көптонналы өнеркәсіптік қалдықтарды жоюдың комбинирленген технологиясының жасалуы мен қолданылуы шикізатты кешенді пайдалану және экологиялық қауіпсіздік қағидаларына жауап беретін өндірістің құрылуын қамтамасыз етеді. Мұндай технологиялардың жасалуы, құрылыс индустриясының тауарлы бұйымдарының өндірісін қоса алғанда, қалдықтарды өңдеудің барлық пайдаланылатын әдістерінің оңтайлы режимдік көрсеткіштерін таңдау бойынша арнайы зерттеулердің жүргізілуін талап етеді.

Пирометаллургиялық процестердің экологизациясы атмосфераға зиянды заттардың тасталынуын қысқартуға, жартылай өнімдерде, айналмалы материалдарда, қалдықтарда (шлактарда) бағалы металдар мөлшерін азайтуға және су тұтынуды төмендетуге қажетті шарттарды қамтамасыз етуге бағытталуы қажет. Ғылыми және өндірістік мәселе, химиялық құрамы мен жеке процестердің технологиялық көрсеткіштері арасында өзара байланысты зерттеу нәтижесінде алынған алгоритмдер бойынша металдар алудың қолданыстағы жалпы технологиясының автоматты басқарылуын оңтайландыруға мүмкіндік беретін, тиімділігі жоғары тәсілдердің жасалуын

камту қажет. Сөзсіз, бұл металлургиялық кәсіпорындардың жартылай өнімдерін, айналмалы материалдары мен шлактарын өңдеудің жаңа тиімділігі жоғары технологияларын қатыстыру бойынша шекараны кеңейту мақсатымен қосымша зерттеулердің жүргізілуін талап етеді.

1.3 Қорғасын өндірісінде мыс, қорғасын құрамды жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын қайта өңдеу әдістері

Қаралы қорғасынды өңдеу әдісі. Қаралы қорғасынды қоспалардан тазарту екі әдістің бірімен жүзеге асырылады: Ресей мен ТМД-ның барлық зауыттарында және көптеген шетелдік кәсіпорындарда қолданылатын пирометаллургиялық (мерзімді немесе үздіксіз технологиялық процестерді қолдану) және қорғасынның жалпы мөлшерінің 20%-ы тазартылған электролиттік (негізінен аралас: оттық және кейіннен электролиттік тазарту). Қорғасынды балқымалардан электролиттік тазарту өнеркәсіптік сынақ кезеңінен өткен жоқ.

Қаралы қорғасынды тазарту өте ұқыпты химиялық технологияны қолдануға негізделген өте күрделі және қымбат процесс. Қаралы қорғасынды тазарту процесінде бірқатар операциялар жүзеге асырылады, олардың тәртібі қоспалар мен түзілген қосылыстардың қасиеттеріне байланысты болады. Қаралы қорғасынды тазартудың ең ұтымды схемасы пирометаллургиялық болып табылады, оған келесі операциялар кіреді [30]:

- 1) мыссыздандыру;
- 2) теллурсіздендіру;
- 3) сілтілі тазарту (қорғасынды жұмсарту);
- 4) күміссіздендіру;
- 5) мырышсыздандыру;
- 6) вимутсыздандыру;
- 7) сапалы тазарту.

Мыс-қорғасынды штейнін өңдеу. Мыс-қорғасынды штейнін өңдеудің үш әдісі бар [31]:

1. Түйіршіктелген немесе 6-8 мм-ге дейін ұсақталған штейн агломератта 4-5% күкірт болғанға дейін кварц пен әктастың қоспасымен агломерациялық күйдіруге ұшырайды. Содан кейін агломерат айналмалы шлак, қаралы қорғасын және мысқа бай штейн алу үшін шахталық пеште балқытылады.

Көбінесе шахталық немесе электрпештерінде концентрациялық балқыту (қысқартылған) штейнді мысқа байыту үшін қолданылады.

2. Мыс-қорғасынды штейнін өңдеудің екінші әдісі – штейнді қышқыл флюс-кварц қоспасымен немесе қоспасыз конвертерде ауамен үрлеу арқылы өңдеу.

3. Мыс-қорғасынды штейнінен қорғасын сульфиді мен металдық қорғасынның ұшқыштығы негізінде қорғасынды бөліп алу мақсатында мыс-қорғасынды штейнін орташа вакуумда вакуумдау. Сыртқы қысымның

төмендеуі компоненттердің қайнау температурасын төмендетеді және ұшыру жылдамдығын арттырады.

Штейндерді 1200-1250 °С температурада вакуумдау қорғасынның 95%-ын бөліп алуға мүмкіндік береді. Конденсат құрамында 88-90% Pb бар және қорғасын сульфиді мен металдық қорғасын қоспасынан тұрады. Процесс өнімділігі тәулігіне 10-15 т/м² болатын жартылай үздіксіз ШСЗ қондырғысында сыналды.

Қорғасынды шлактарды қайта өңдеу. Мырыш, қорғасын алу үшін келесі процестер қолданылады [22, 165 б]:

1) фьюмингтеу – мырыш пен қорғасынды сұйық шлактан газ фазасына көмір қоспасымен немесе конверсияланған табиғи газбен үрлеу арқылы бөліп алу процесі. Бұл шлактарды өңдеудің негізгі әдісі;

2) вельцтеу – бұл процесс құрамында мырышы бар қатты материалдарды өңдеу үшін қолданылады. Бұл процесте мырыш пен қорғасынды газ фазасына мырышы бар материалды диаметрі 2,5-4,5 ұзындығы 30-90 м және 3-5 ° көлбеу құбырлы пеште ұсақ кокс немесе көмір қоспасында қыздыру арқылы бөліп алады. Қоспалармен ластанған тотықтар мырыш зауытында мырыш пен қалдықтарды алу үшін қайта өңделеді, олар қайтадан қорғасын өндірісіне жіберіледі;

3) электротермиялық процесс. Электрпешінде электр энергиясы қыздыруға шығындалады, ал кокс шығыны тотықсыздандыру реакцияларына қажетті минимумға дейін азаяды (4-5 %). Бұл жағдайда газ фазасындағы мырыш буларының парциалды қысымы теориялық қысымға жақындайды және газ салқындаған кезде металл түрінде мырыштың конденсациясы үшін қолайлы жағдайлар туындайды. Мырыш буы сұйық мырышпен суарылатын сұйық конденсаторда конденсацияланды. Мырыштың сублимациясы 85% құрайды, оның 83%-ы сұйық металға конденсацияланады. Электр энергиясының шығыны мырыштың бір тоннасына 1200 кВт / сағ құрайды.

Қорғасын өндірісінің шаңы мен возгондарын өңдеу. Қазіргі уақытта көптеген зауыттар шаңды кешенді өңдеуді пайдалынады. Шаңды қатты күкірт қышқылымен түйіршіктейді, содан кейін алынған түйіршіктерді қайнау қабатты пешінде 300-350 °С температурада термиялық өңдейді. Бұл жағдайда мышьяк, хлор, фтор және селеннің 60-90%-ы 85-90%-ы бөлініп алынады, ал түсті металдар мен кейбір сирек кездесетін сульфаттар сульфат өнімін шаймалау кезінде ерітіндіге өтеді. Сілтісіздендіру Ж:Т = 3 және 70-80 °С температурада жүреді, қалдық қышқылдығы 10-15 г/л [22, 256 б] құрайды.

1.4 Зерттеу бағытын таңдау және негіздеу

Өнеркәсіптік деректерді талдау нәтижесінде соңғы жылдары шахталық тотықсыздандырып балқыту процесінің техникалық-экономикалық көрсеткіштері қазіргі заманғы талаптарды қанағаттандырмайтындығын көрсетті: балқыту процесі кезінде жартылай өнімдер мен айналмалы материалдардың көп шығымы; бастапқы шикізаттың минералогиялық және химиялық құрамдарының күрделенуі; мақсатты өнімдердегі қоспа

металдардың жоғары концентрациясына байланысты алынатын өнімдердің сапасының төмен болуы.

"Қазцинк" ЖШС-де қорғасын өндірісінде алынатын жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды жеке шахталық қысқартып балқыту процесінде қайта өңдеу пайдалынады.

Бірінші тарау бойынша қорытындылар

1) Қазіргі таңда қорғасынды алудың әдістері қарастырылды. Әр процестің технологиялық ерекшеліктері көрсетілді. Дәстүрлі әдіс бойынша қорғасын алу кезінде бастапқы шикізаттың сапасның күрт төмендеуі нәтижесінде жартылай өнімдер мен айналмалы материалдардың мөлшерінің өсуіне әкелгені анықталды. Қорғасын өндірісінде алынатын жартылай өнімдер мен айналмалы материалдардың сипаттамасы және оларды қайта өңдеу әдістері қарастырылды.

2) Республикада полиметалды шикізаттарды өңдеу кезінде қалдықтардың, жартылай өнімдердің, айналмалы материалдардың көп мөлшерінің алынуына жетті. Қорғасын өндірісіндегі бастапқы шикізатты штейнге балқыту кезінде ондағы қорғасынның едәуір мөлшерінің артуына (ерігіштігі) байланысты алынатын штейн сапасы бойынша төмен екендігі және оны арықарай өңдеу кезінде шығындардың көп болатыны анықталды. Өткізілген зерттеу нәтижесінен шахталық қысқартып балқыту процесін жеке қарастыру қажеттігі орнатылды.

2. ШАХТАЛЫҚ ҚЫСҚАРТЫП БАЛҚЫТУ ПРОЦЕСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Шахталық қысқартып балқыту өнімдері қоспалардың (As, Sb) жоғары мөлшерімен сипатталады. Бұл олардың сапасын ауқымды төмендетеді және процесс құрамы бойынша сапасыз шаңның ауқымды шығуымен жүреді – тиелетін шихта массасының 15 % дейін. Шаң құрамы, %: 6,2 Pb; 4,41 Cu; 5,5 Zn. Шаңға As бөлінуі ~60 %, а сурьмы – 50 % құрайды [28, 235 б.].

ШҚБ өнімдерінде түсті және ілеспелі металл-қоспалардың кездесу түрлерін зерттеу, балқыту өнімдері арасында түсті және ілеспелі металдардың таралуына әсер ететін себептер мен факторларды анықтау үшін принципіалды мәнге ие.

2.1 Бастапқы материалдардың сипаттамасы

Бастапқы шихта құрамына кіретін, жартылай өнімдер мен материалдардың орташа құрамы 2 кестеде келтірілген.

Кесте 2 – Шахталық қысқартып балқыту процесінің бастапқы шихта компоненттерінің орташаланған құрамы

Өнім атауы	Компоненттер құрамы, % масс.								
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As	Sb	SiO ₂	CaO
Бастапқы шихта құрамы:									
Мысты шликерлер	19,0	30,3	6,05	0,8	7,7	4,0	2,08	-	-
Конвертерлік шлак	3,83	33,5	4,54	12,7	0,6	2,8	0,95	15,7	1,24
Кедей штейн	20,8	18,5	11,4	22,0	11,1	1,5	0,21	1,8	1,2
Сілтілі балқымалар	0,03	22,4	9,3	-	-	0,3	0,44	-	2,8
Мыс-мырышты кен	3,72	0,37	3,65	28,0	31,48	-	-	7,3	14,3
Флюсты кен	-	-	-	-	-	-	-	71,0	10,8

Орташаланған бастапқы шихтаның есептік химиялық құрамы, % (масс.): 10,29 Cu; 21,78 Pb; 5,45 Zn; 9,8 Fe; 2,08 As; 0,92 Sb; 8,0 S; 16,95 SiO₂; 3,46 CaO; 26,4 - басқалар.

Тәжірибе бойынша штейн, сілтілі балқымалар, мыс-мырышты кені мен кварцты флюс кенінің қоспасы қысқартылған балқыту шихтасы деп атайды («ҚБ шихтасы»). Бастапқы шихта құрылымында «ҚБ шихтасының» үлесі – 44 %, оның ішінде: 16 % – кедей штейн; 17 % – флюсті кварц кені; 7 % – мыс-мырыш кені және 4 % – сілтілі балқыма. Шихтада мыс шликерлерінің үлесі - 30 %, конвертерлі шлак үлесі - 26 % және тәжірибеде оның шихтадағы үлесі 30 % дейін жетуі мүмкін. Шлакта қорғасынның жоғары мөлшері, яғни 33,5 % болуы өзіне көңіл аударады [28, 286-305 б.].

2.2 Бастапқы шихта құрылымы мен құрамын талдау

Кедей штейндер – шахтадағы кендерді тотықсыздандырып балқытудан алынған өнім. Ондағы мыстың мөлшері төмен (20,8 % құрайды) және штейнде мыстың қорғасынға қатынасы - 0,8-1,2. Шихта бойынша пештің 10-25 т/с өнімділігінде, штейннің орташа айлық шығуы ~550 т құрайды.

Ондағы қорғасын, мышьяк пен сурьма қоспалардың жоғары концентрациясының салдарынан, штейн сапасы өте төмен.

Қорғасынның жоғары мөлшерімен, яғни 25 % дейін, тазалаудың сілтілі балқымалары да сипатталады. Ондағы мышьяк пен сурьманың қосындысы 1,0 % жетуі мүмкін. Сілтілі балқымалар құрамында, %: 2,35 кадмий, 7,6 таллий және 0,023 теллур болады. Олардың шихтадағы үлесі төмен болғандықтан, небәрі 4 % дейін, сілтілі балқымалар компоненттерінің жалпы технологиялық көрсеткіштерге әсері аз.

Мыс-мырыш және кварцты флюс кенінің құрамында, 4 кестеде көрсетілген компоненттерден бөлек асыл металдар да болады. Мыс-мырыш кенінің шығыны ~7 % құрайды. Оны шихтаға, тек соңғы шлактарда мырыш мөлшерін арттыру мақсатында қосады. Мысалы, мыс-мырыш кенімен бірге процесте темір мен бос жыныстың ауқымды көлемі енгізіледі. Бұл шлак құрамын күрделендіреді және оның шығуын ұлғайтады. Шлак құрамын түзету үшін шихтаға флюс ретінде кварц кенін қосады және балқыту келесі шлак құрамына жүргізеді, % (масс.): 19 Fe, 27 SiO₂, 8,5 CaO. Соңғы шлакта мырыш тотығының мөлшері 8-10 % құрайды [26, 32-34 б.].

[26, 32-34 б] жұмыста орнатылғандай, тәжірибеде қабылданған кварц кенінің шығыны, берілген құрамды шлак алу үшін қажетті оның мөлшерінен айтарлықтай екі есе жоғары. Мұнда шлакта бос кварцтың жоғары мөлшері байқалады, бұл балқыту процесінде шлақтың жоғары шығуын анықтайды (~40 %).

Қолданыстағы ШҚБ технологиясының жетілдіруіне, құрамы, % (масс.): 18,6 Cu; 12,5 Zn; 2,3 Pb; 24,6 Fe; 33,4 S; 0,22 As; 0,24 Sb болатын жартылай өнімдерді, қайтымды материалдар мен күкірт мөлшері жоғары мыс-мырыш концентратын бірге өңдеу арқыты бастапқы шихта құрамын өзгерту есебінен қол жеткізуге болады. Ұсынылып отырған шешімнің бірнеше принципіалды технологиялық артықшылықтары бар. Бірінші, мыс-мырыш концентратын тікелей өңдеуді ұйымдастыру оның кешенді пайдаланылуын арттырады және одан түсті металдардың мақсатты өнімдерге жоғары бөлінуін қамтамасыз етеді: мыстың – штейнге, мырыштың – шлакқа, қорғасынның – қара қорғасынға. Екінші, мыс-мырыш кенін күкірт мөлшері жоғары мыс-мырыш концентратына алмастыру, процеске енгізілетін бос жыныс пен темір мөлшерін төмендетеді. Бұл кезде кварцты флюс шығыны ауқымды қысқарады. Қабылданатын шаралар жиынтығы шлак шығымын ауқымды төмендетеді. Конвертер шлактарын түсті металдар, мышьяк пен сурьма бойынша кедейлендіру мақсатында сульфидизатор ретінде күкірт мөлшері жоғары мыс-мырыш концентратының біруақытта пайдаланылуы балқыту өнімдері арасында олардың тепе-тең таралуын қамтамасыз етеді. Бұл фазалардың қалыптасуын, олардың бөлінуі мен қорытынды өнімдер сапасын ауқымды жақсартады.

Балқыту жүргізу барысында негізгі және қажетті шарт – мырыш тотығының коллекторы болып табылатын шлақтың оңтайлы құрамын қамтамасыз ету сақталуы қажет. Масса- және жылу алмасу процестері шлак

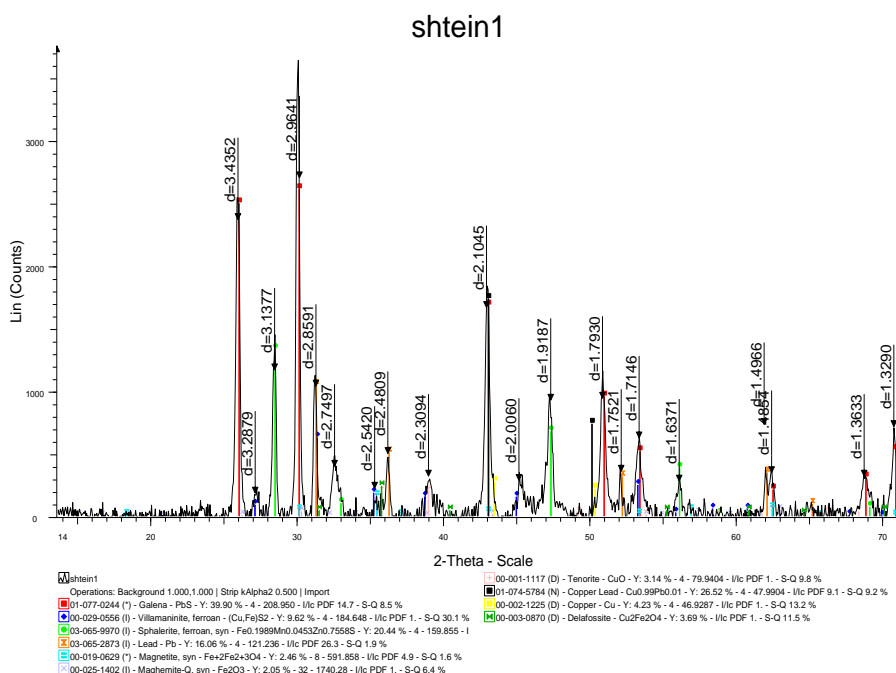
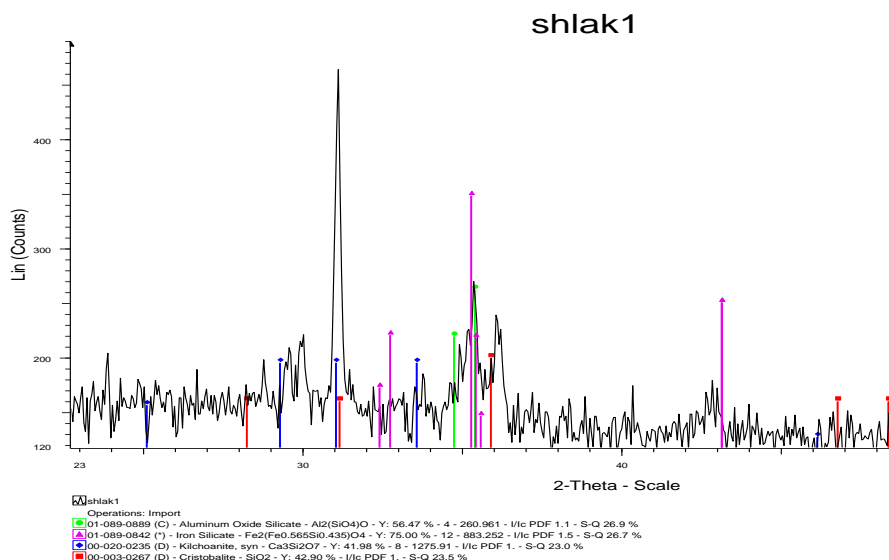
балқымасында өтетін, шахталық қысқартылып балқыту сияқты технологиялар үшін шлақтың құрамы мен физика-химиялық қасиеттері принципиалды мәнге ие. Шлак құрамы жеңіл балқу қасиетінің сақталуымен ZnO максималды ерігіштігінің шарттарына сәйкес келуі қажет [33]. Шлакта ZnO ауқымды жиналған жағдайда, жеңіл балқу қасиеті мен сәйкесінше сұйықтай аққыштығын қамтамасыз ету мақсатында олардың құрамына түзету жүргізу қажет. Шихтаны мыс-мырыш концентратымен бірге балқыту шарттарында, шлак құрамын түзету мыс-мырыш концентратының оңтайлы шығынын таңдау жолымен жүргізіледі және оны мыс-мырыш кенімен алмастырудың өзі FeO, CaO және SiO₂ мөлшері бойынша шлақтың оңтайлы құрамын реттейді және анықтайды. Орнатылған шлақтың FeO–CaO–SiO₂ оңтайлы құрамын таңдау қоспалар мен мыстың минималды концентрациясын [34], сонымен қатар қорытынды шлақтың жеңіл балқығыштығын қамтамасыз ететін ZnO максималды ерігіштігін қамтамасыз ету тұрғысынан аса маңызды. Шлакта ZnO максималды концентрляциялау үшін ондағы CaO мөлшері 16 % жоғары болмау қажет: CaO = 24 % кезінде, шлакта ZnO айтарлықтай ерімейтін болады. Шлакта SiO₂ мөлшерін төмендету шлакта ZnO ерігіштігін арттырады [35]. Осы шарттарды күкірт мөлшері жоғары мыс-мырыш концентратын қоса отырып, шихтаның жаңа құрамын таңдау арқылы қамтамасыз етуге болады. Бірақ, айтылған болжамды растау үшін бастапқы шихта компоненттерінің мыс-мырыш концентратымен әрекеттесуін зерттеу бойынша қосымша зерттеулер жүргізу қажет.

2.3 Алынатын өнімдер құрамы және процестің технологиялық көрсеткіштері

Штейнде массасы бойынша мыс мөлшері 25 - 42 % дейін, қорғасын - 19 - 30 % дейін аралықта өзгереді. Штейнде мышьяк пен сурьманың жоғары мөлшері байқалады, ол сәйкесінше, 1,5% - 5% және 0,8% - 2,5% (масс.) аралықта өзгереді.

Шахталық қысқартып балқыту кезінде алынатын шлактар құрамы, негізгі компоненттер бойынша тұрақты. Оның құрамында, % (масс.): CaO - 17; FeO - 25; FeO/SiO₂ қатынасы 1,0-1,2 деңгейінде ұсталып тұрады. Шлактарда мырыш тотығының мөлшері аз өзгереді және ~10-12% (масс.) деңгейінде болады. Шлактарда мыс, қорғасын мен мышьяк мөлшері келесі аралықта өзгереді, % (масс.): мыс – 0,38 ÷ 0,6; қорғасын – 0,58 ÷ 1,4; мышьяк – 0,12 ÷ 0,2. Шлактарда сурьма мөлшерінің өзгерісі аз - 0,12 ÷ 0,14 % (масс.) аралығында және айтарлықтай тұрақты [32].

7 суретте, рентгенофазалық талдау әдісінің нәтижесінде алынған, ұнтақталған шлак пен штейн сынамаларына тән диффрактограммалар көрсетілген.



Сурет 7 – Шлак пен штейн сынамаларының дифрактограммалары

Шлак пен штейннің жартылай сандық рентгенофазалық талдау нәтижелері сәйкесінше 3 және 4 кестеде келтірілген.

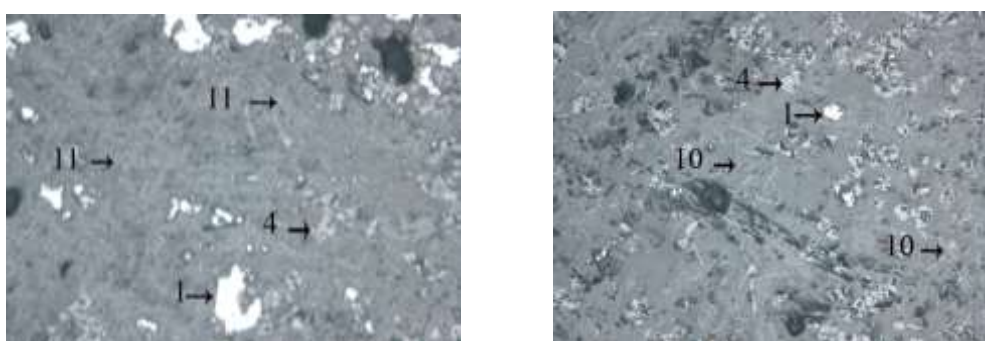
Кесте 3 – Шлактың жартылай сандық рентгенофазалық талдау нәтижелері

Табылу формасы	Формуласы	Концентрациясы, %
оливин	(Mg,Fe) ₂ (SiO ₄)	20,4
фаялит	Fe ₂ (SiO ₄)	20,0
пироксен (геденбергит1)	CaFe(Si ₂ O ₆)	18,6
пироксен (геденбергит2)	CaFe(Si ₂ O ₆)	14,5
пироксен (петедуннит)	CaZnSi ₂ O ₆	12,1
магнетит	Fe ₃ O ₄	6,8
Cu,Zn,Fe тотығы	Cu _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	5,6
галенит	PbS	1,9

Кесте 4 – Штейннің жартылай сандық рентгенофазалық талдау нәтижелері

Табылу формасы	Формуласы	Концентрациясы, %
халькозин	Cu ₂ S	38,9
галенит	PbS	13,7
сфалерит	ZnS	6,3
темір сульфиді	FeS	7,2
делафоссит	CuFeO ₂	1,8
магнетит	Fe ₃ O ₄	6,3
фаялит	Fe ₂ SiO ₄	3,8
металл қорғасы	Pb	12,2
металды фаза	(Cu,Fe,As,Sb)	9,8

8 суретте шлак микрошлифінің кескіндерінің үзінділері көрсетілген.



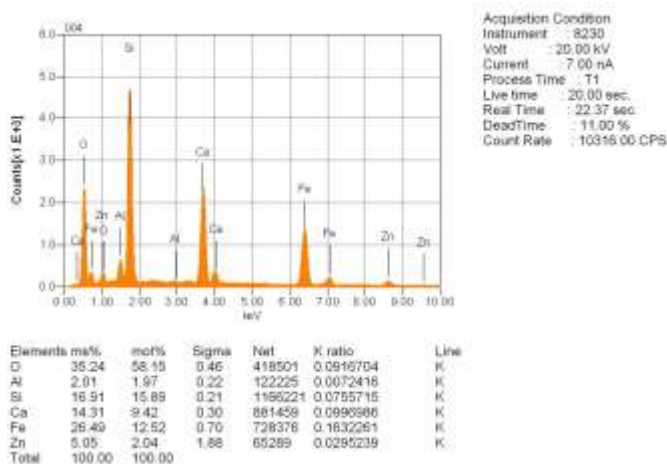
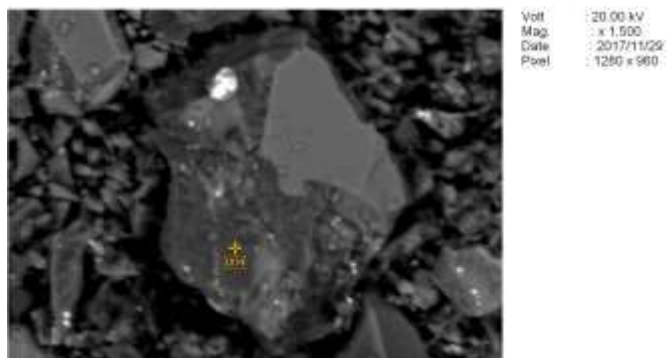
1 – мыс, темірдің мышьяк және сурьмамен қоспасы;
4 – магнетит (Fe₃O₄); 10 – делафоссит CuFeO₂; 11 – вюстит (FeO)

Сурет 8 – Шлақтың микроқұрылымы. Ұлғайту – x300.

Шлак негізінде фаялитпен (Fe₂SiO₄) көрсетілген және фаялитпен байланыспаған кристобалит (SiO₂) аясында ұсақ түйіршіктер өсінділері түрінде магнетит (Fe₃O₄) анықталады. Оған қоса, жіңішке инелер түрінде делафоссит (CuFeO₂) және ұсақ тамшы тәрізді вюстит (FeO) түйіршіктерінің жинақтары көрінеді.

Шлак сынамаларының микроқұрылымын растрлы электронды JEOL EDS MS зерттеу барысында (сурет 9) галенит (Ca₂AlSiAlO₇) қосындылары мен күрең-қызыл-қоңыр түсті шпинельдердің ((Fe, Mg)(Fe,Al,Cr)₂O₄) аз мөлшері орнатылды.

Зерттеулер нәтежиесінде, шлакта металды қорғасын мен галениттің (PbS) ұсақ қосындылары анықталды. Сынамалар микрошлифінде, шамамен мыс пен темірдің мышьякпен және сурьмамен қорытпасы (Me₃As, Me₃Sb, мұндағы Me – Cu, Fe) тәрізді, металл қосындыларына тән, жоғары шағылыстыру қабілеттілігіне ие ақ түсті қосындылар айқын көрінеді. Шлакта мыс, негізінен тотықты түрде көрсетілген және сульфидті мыс түрінің үлесі 30% - 38% дейінгі аралықта өзгереді [32, 35-43 б.].



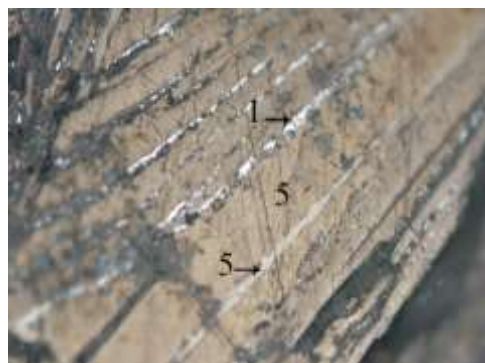
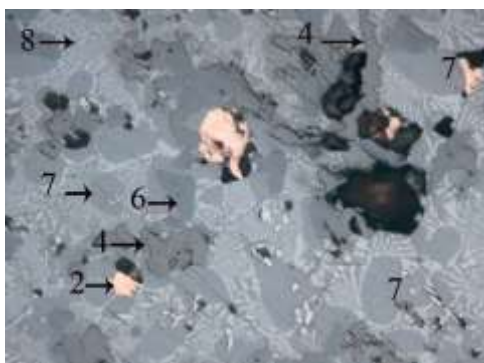
Сурет 9 – Шлак бетінің микроанализі

Қорғасын шлакта тотықты (PbO), металды (Pb_{Me}) және сульфидті (PbS) түрде кездеседі. Алынған нәтижелер [33] жұмыс деректерімен жақсы үйлеседі. Орнатылғандай, қорғасынның сульфидті құрамдасының үлесі, оның шлактағы жалпы мөлшерінің ~50% құрайды. Бұл, шахтада қысқартылған балқыту кезінде қорғасынның кездесу түрлерінің шлак пен штейн арасында ауқымды қайта таралуының жүрмейтінін көрсетеді. Демек, шлакта қорғасын мөлшерін минимизациялау үшін, шахтада қысқартылған балқыту кезінде, штейнде қорғасынның еріген (PbO , Pb_{Me}) және механикалық (PbS) жоғалымдарын төмендетуге бағытталған шараларды қарастыру қажет.

Минор элементтері – мышьяк пен сурьма шлактарда, көп бөлігі тотықты түрде келтірілген. Сурьманың бір бөлігі металды (Sb^0) түрде анықталды. Алынған нәтижелер [34-36] жұмыс деректерімен жақсы үйлеседі.

Мыс-қорғасын штейнінің құрылысы біршама күрделі көрінеді (сурет 10).

Штейн өз негізінде қатты пирротин ерітіндісімен, моносульфидті қатты қорғасын, мырыш ерітінділерімен және металл қосындыларымен көрсетіледі. Штейн құрамында магнетиттің өсінділері және жеке түйіршіктерінің кездесуі расталды. Ірі және ұсақ металды мыс қосындылары мен металды қорғасын қосындысының ауқымды мөлшері орнатылды. Жұқа сынығында мөлдір түсті платнерит (PbO_2) кездеседі. Мыс, темірдің мышьякпен және сурьмамен қорытпасына тән металл қосындылары айқындалды.



- 1 – мыс, темірдің мышьякпен және сурьмамен қорытпасы; 2 – металды мыс;
 4 – магнетит (Fe_3O_4); 5 – темір-мыс сульфидтері; 6 – сфалерит ZnS ;
 7 – платтнерит PbO_2 ; 8 – галенит PbS .

Сурет 10 – Штейн микроқұрылымы. Ұлғайту – х300.

Сонымен қатар, штейн құрамында бір бірінде ұсақталған фазалар кездеседі. Мысалы, штейн сынамаларын минералогиялық зерттеу нәтижесінде, құрамында келесі құрылымдық құрамдастар: делафоссит (CuFeO_2), магнетит (Fe_3O_4), фаялит (Fe_2SiO_4) және металды қорғасын болатын шлак құрамының өте ірі қосындылары орнатылды. Бұл, бірдей құрылымдық құрамдастардың әрқалай пайда болу мүмкіндігін көрсетеді. Балқымадан кристалдануы, немесе қатты күйде түрленулер нәтижесінде түзілуі мүмкін. Өйткені, қорытынды көлемдік қатынастарын және штейннің сандық құрамын анықтау үшін тек балқыма құрамын ғана емес, оған қоса түзілетін қорытынды фазаларының кристалдану шарттарын ескеру қажет.

Барлық зерттелген штейн сынамаларында, негізгі металл мыс, сульфид (Cu_2S) түрінде айқындалды. Мыстың мышьякпен (Cu_3As) және аз мөлшерде мыстың сурьмамен (Cu_3Sb) қосындылары, айқын көрінетін кескіндер түрінде айқындалды. Мыстың аз қосындылары феррит түрінде көрсетілген және мышьяк пен сурьманың темірмен қосылысы анықталды. Барлық штейн сынамаларында мыстың орнатылған кездесу түрлері келесі деңгейде болады. Оның, сульфид түрінде - штейнде жалпы мыс мөлшерінің 80%, интерметаллидтер түрінде ~ 15% және мыс ферриті түрінде - шамамен 5%.

Штейнде қорғасын екі түрде көрсетілген – сульфидті (PbS) және еріген түрінде (PbO мен Pb_{Me}) көрсетілген. Қорғасынның еріген және сульфидті түрінің үлестері шамамен бірдей [28, 257-266 б.].

Шахталық қысқартып балқыту өнімдерінде мыс пен қорғасынның орнатылған табылу түрлері, шлакпен металдардың тотықты және сульфидті жоғалымдарының сандық қатынасын анықтау мақсаты принципіалды мәнге ие. Шлак және штейнмен мыс пен қорғасын жоғалымдары балқыту өнімдері арасында асыл металдардың таралу ерекшеліктері тәжірибе үшін ерекше маңыздылыққа ие екендігі сөзсіз.

Тәжірибеде жүргізу барысында шахталық қысқартып балқыту процесін ұйымдастыру кезінде, бастапқы шихтаның мөлшері мен құрамын бір

деңгейде ұстап тұруға тырысады. Себебі, процестің бақыланатын көрсеткіштері шлак, қара қорғасын, штейн мен шаң мөлшерінің айлық шығуы, оған қоса олардың құрамының талдауы болып табылады. Процестің жалпы технологиялық-экономикалық бағасы, орташа нәтижелері өзара жақын. Оны айлық талдау нәтижелері бойынша берілетіндіктен, штейн мен шаң шығуы бойынша тәуліктік деректер әрбір жеке алынған айда бағалау көрсеткіштерінің ауқымды ауытқуларын көрсетеді.

Айына жалпы өңделетін шихта көлемі зерттеулердің нәтедиелері бойынша 10756 т құрайды. Бұл кезде орташа есеппен, т: штейн – 3475, шлак – 3765, қара қорғасын – 780 және шаң - 210,7 құрайды. Бастапқы шихта мен балқыту өнімдерінің орташа құрамы 5 кестеде келтірілген. [37].

Кесте 5 – Шахталық қысқартып балқыту өнімдерінің орташа құрамы

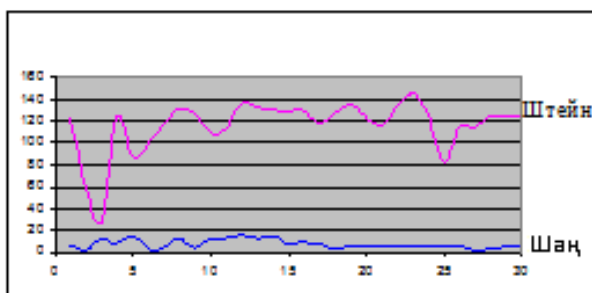
Өнім атауы	Компоненттер мөлшері, % мас.							
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	SiO ₂	As	Sb
Бастапқы шихта құрамы:								
мыс-мырыш кені	2,85	0,42	4,0	28,9	33,91	12,7	–	–
флюс кені	–	0,93	–	–	–	70,7	–	–
конвертерлі шлак	3,83	33,5	4,54	10,6	Т.ж.	15,7	2,3	0,94
сілтілі балқыма	0,03	23,44	9,3	–	–	–	0,53	0,37
кедей штейн	20,8	19,5	11,4	16,7	11,1	5	1,4	0,95
						дейін		
мыс шликерлері	23,3	28,3	1,74	–	9,29	–	3,16	0,98
Балқыту өнімдері:								
Қара қорғасын	3,07	92,0	0,01	0,01	Т.ж.	-	1,1	1,78
Штейн	38,5	25,7	4,45	9,1	11,9	-	4,25	0,7
Шлак	0,49	1,38	8,35	21,5	Т.ж.	25,5	0,16	0,1
Шаң	7,3	24,6	8,3	Т.ж.	Т.ж.	Т.ж.	2,29	0,5

Тәжірибеде орнатылған материалдық ағынның балансын, сонымен қатар балқыту өнімдерінің құрамын ескеру қажет. Біз бір айда штейн мен шаң шығуының және балқыту өнімдерінде металл шығуының динамикасына талдау жүргіздік.

Сонымен, тәжірибеде шлак пен қара қорғасын шығуын тәуліктік бақылау жүргізілмейді. Әдетте, олардың айлық шығулары бақыланады және тәжірибе деректері бойынша, шахтада қысқартылған балқыту процесінде шлак пен қара қорғасынның айлық шығуы шамамен тұрақты болып қалады. Төмен ауытқу аралығында (+/-5%), сәйкесінше ~3765 және 780 тонна құрайды. Кейінгі есептеулер негізінде, шлак пен қара қорғасынның тәуліктік шығуы олардың тұрақты айлық шығуын есептеуден, сәйкесінше 125,5 және 26 тоннаға тең деп қабылданды [37, 31-36 б.].

Өнеркәсіптік деректер бойынша, алынған массивтің біріншілей талдауының көрсетуі, алынатын өнімдер құрамы мен бақыланатын штейн және шлак мөлшері бойынша тәуліктік деректер белгілі бір шашылымымен сипатталады. Мәселен, бір ай бойы штейн шығуының ауытқу диапазоны 80-

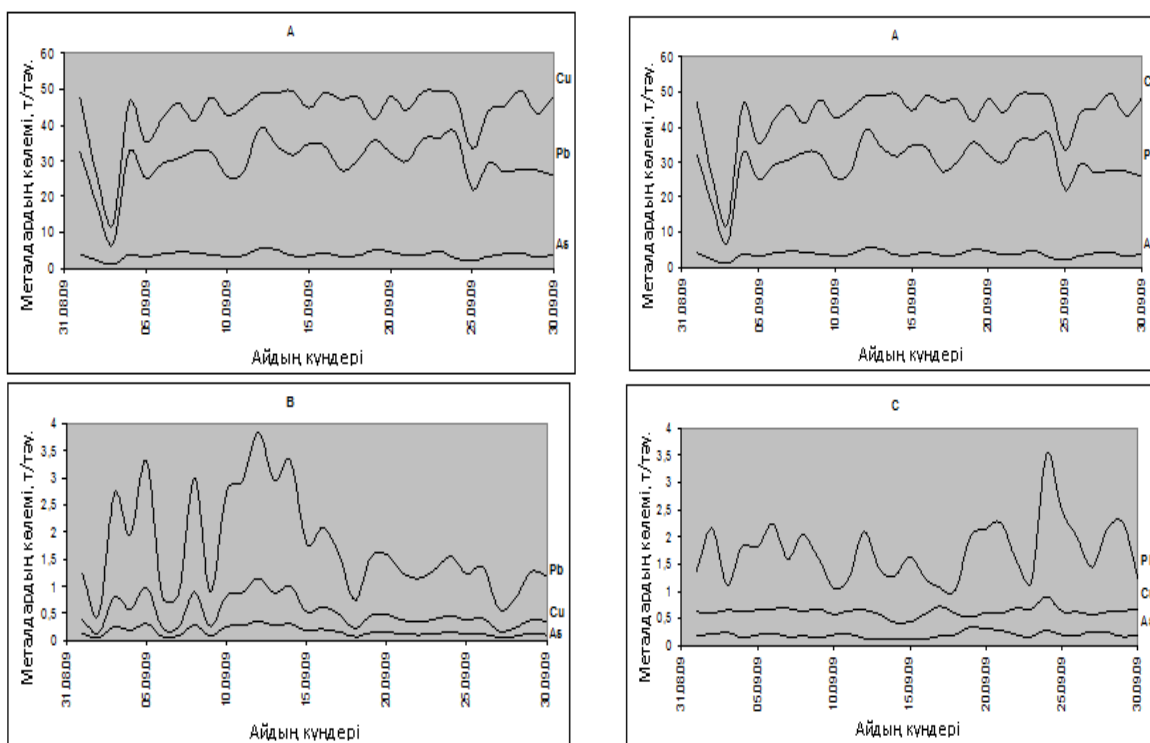
141 т құрайды, ал бір ай бойы шаңның тәуліктік шығу ауытқуы көп емес (11 суретте көрсетілген) [37, 31-36 б.].



Сурет 11 – Бір ай ішінде штейн мен шаңның тәуліктік шығу динамикасы, т.

Көрініп тұрғандай, штейн шығу көлемі айдың бірінші бес күнінде қатты өзгерістерге ұшырады және осы мерзімде осыған ұқсас ауытқулар шаң шығуы бойынша да байқалады. Байқап отырған көрініс бойынша алынатын өнімдерді өлшеу қателігіне жатқызылуы мүмкін емес. Оңтайлы тұрақты мәннен ауытқулар, процесті жүргізу технологиясына әртүрлі факторлардың әсер етуінен технологиялық режимнің бұзылуымен түсіндірілуі мүмкін.

Есептеулер нәтижесі бойынша алынған мыс, қорғасын мен мышьяқтың шаңмен, штейнмен және шлакпен тәуліктік шығу динамикасы 12 суретте көрсетілген.



А – штейнмен; В – шаңмен; С – шлакпен

Сурет 12 – Балқыту өнімдерімен Cu, Pb, As-тың тәуліктік шығу динамикасы, т.

12 суретте көрініп тұрғандай, штейнде мыс, қорғасын мен мышьяк мөлшерінің өзгерісі, аз ғана ауытқуларға ұшырай отырып, айтарлықтай бір деңгейде қалады. Оларды тәжірибеде рұқсат етілетін қателікке жатқызуға болады (+/-10%).

Зерттеліп отырған балқыту өнімдерінде мыс пен мышьяқтың ұқсас мәнінде қорғасынның шығу мәнінің өзгерісі аса айқын көрінеді. Әсіресе шлак пен шаңнан алынатын сандық қатынастар күшті көрінеді. Шаңмен мыс шығуы күшті ауытқуларға ұшырайды және бұл, қорғасын мөлшері қисығының сипаты шаңмен мыс шығу қисығының өзгеріс жүрісін айтарлықтай қайталайтыны қызығушылық тудырады. Шахтада қысқартылған балқыту процесінде штейнде мыс мөлшерінің қорғасынға қатынасы тұрақты ~1,5 болатынын көрсетеді. Ұқсас көрініс шаңда мыс пен қорғасын шығуы бойынша байқалады. Шаңда мыс шығу қисығының өзгеріс жүрісі қорғасын шығу жүрісінің өзгерісін қайталайды және құбылыс процесс теориясымен айтарлықтай үйлеседі. Ол бойынша шаң құрамы тиелетін бастапқы шихта құрамына, демек штейнге сәйкес келеді [37, 31-36 б.].

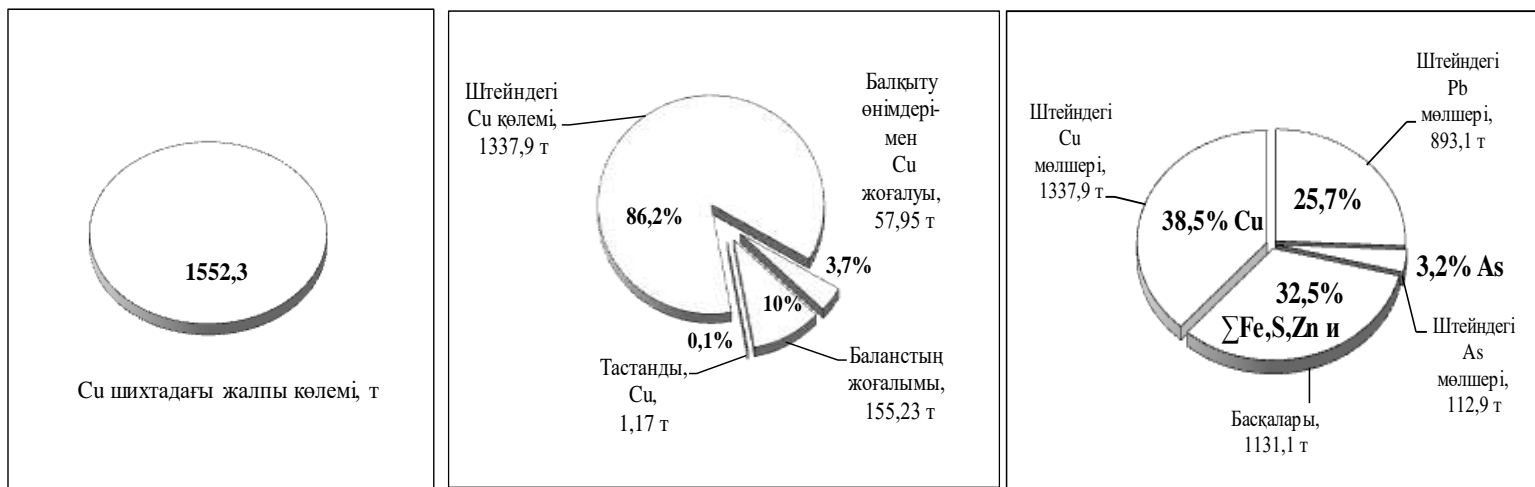
Алынған нәтижелер алынатын балқыту өнімдерінің сапасына мыс, қорғасын мен мышьяқтың әсерін бағалауға мүмкіндік береді.

ерттеу нәтижелер бойынша алынатын балқыту өнімдерінің сапасына мыс, қорғасын мен мышьяқтың әсерін бағалауға мүмкіндік береді.

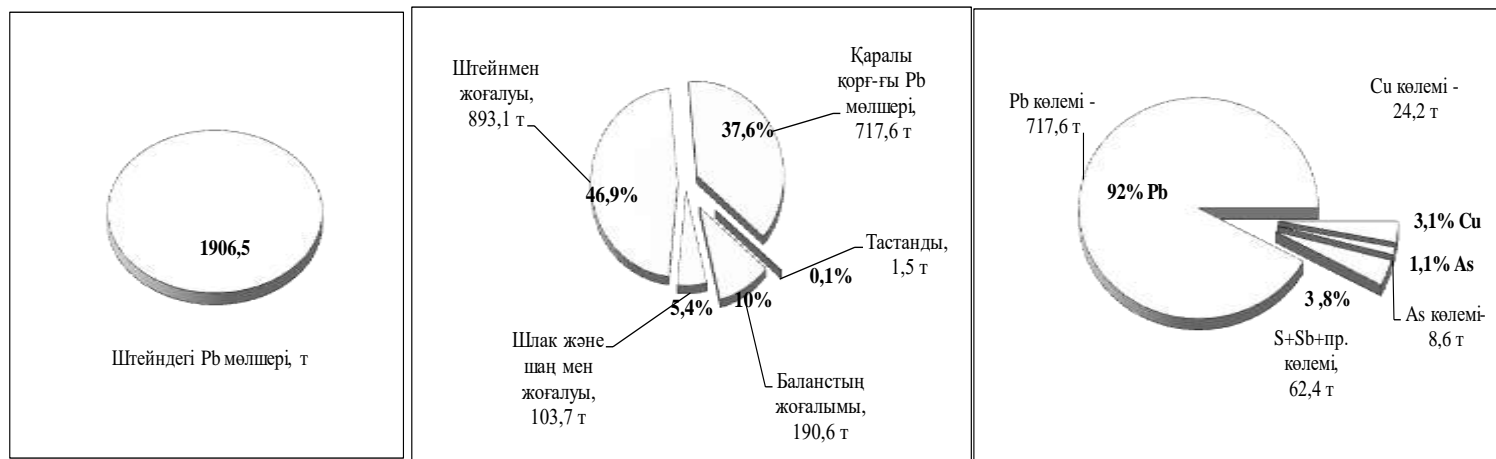
Мыстың әсері. Тәжірибеде штейнде мыс мөлшері 30-40% аралығында өзгереді және мыстың штейнге бөлінуі, тәжірибе деректеріне сәйкес ~83% құрайды. Бұл кезде оның шлакпен, шаңмен және қара қорғасынмен жоғалуына байланысты мыстың бөлінуін жоғарылатуға қол жеткізілмеді. Өйткені, есептеулер нәтижелерінің көрсетуі бойынша, мыстың шлакпен, қара қорғасынмен және шаңмен жоғалымының жалпы қосындысы 57,95 т құрайды. Мыс жоғалымының жалпы үлесі жеткілікті аз болғанымен, алынатын штейн сапасы нашар болып келеді және штейнде 26% дейін қорғасынның жоғары мөлшерде кездесуі, мыстың штейнге қорытынды бөлінуіне кері әсерін тигізеді. Балқыту өнімдері арасында мыстың бөлініп таралуы мен алынатын штейннің соңғы сапасы 13 суретте көрсетілген.

Балқыту кезінде қорғасынның ауқымды мөлшері штейнмен жоғалады. Оның жеткілікті жоғары мөлшерімен шлак және шаң сипатталады. Есептеулерге сәйкес, қорғасынның қосынды жоғалымдары 996,8 т немесе шихтамен түсетін оның жалпы мөлшерінің 54,9% құрайды. Жоғалымдардың негізгі үлесін 49% (893,1 т) қорғасынның штеймен жоғалымдары құрайды. Нәтижесінде балқыту процесінде оның соңғы өнімге – қара қорғасынға бөлінуі төменгі деңгейде қалады және 60% дейін әрең жетеді. Бастапқы шихтада қорғасын мөлшерінің қара қорғасында оның мөлшеріне және балқыту өнімдерімен жоғалымына қатынасы, оған қоса алынатын қаралы қорғасын сапасы 14 суретте көрсетілген.

Мышьяқтың әсері. Мышьяк үшін балқыту процесінде аса тиімді жағдай оның шаңға айдалуы болып табылады.

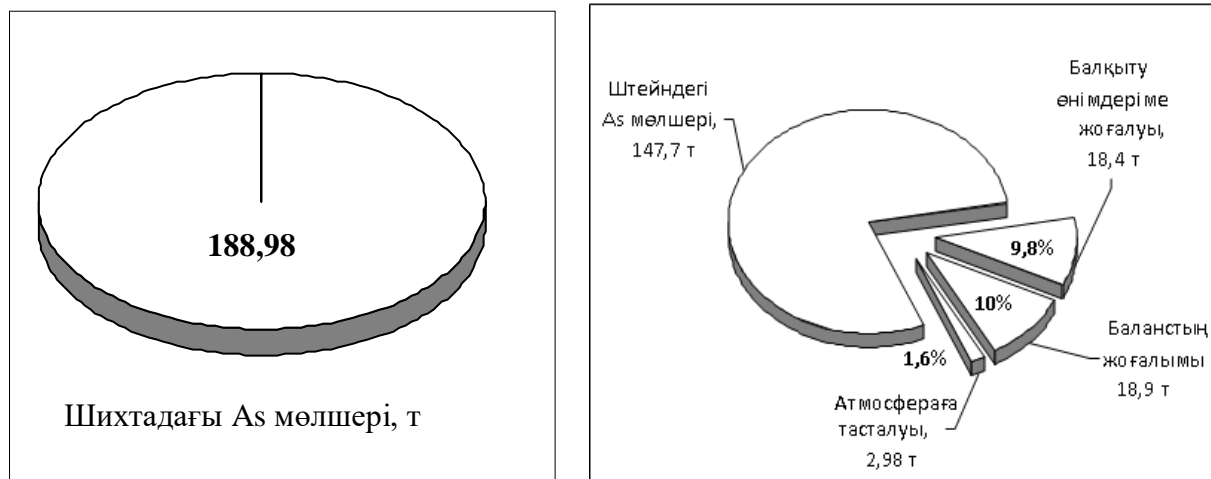


Сурет 13 – Мыстың балқыту өнімдері арасындағы көлемдік қатынасы және алынатын штейннің сапасы



Сурет 14 – Қорғасынның балқыту өнімдері арасындағы көлемдік қатынасы және алынатын қаралы қорғасынның сапасы

Алайда шахталық қысқартып балқыту кезінде оның терең шаңға айдалуына қол жеткізу мүмкін емес. Мышьяк негізінен штейнде шоғырланады, және ары қарай мыс-қорғасын штейнін конвертерлеу операциясында (тотықтыру процесі) айтарлықтай толығымен шаңға айдалады (сурет 15) [37, 31-36 б.].



Сурет 15 – Бастапқы шихтадағы As көлемі балқыту өнімдерінің сапасына көлемдік қатынасы

Екінші тарау бойынша қорытындылар

1) Шахталық қысқартып балқыту процесі технология тұрғысынан мыстың штейнге және қорғасынның қара металға жеткілікті жоғары бөлінуін қамтамасыз етпейді және қорғасынның жартылай өнімдерін, айналмалы материалдары мен конвертер шлактарын өңдеудің келешекті процесі ретінде қарастырылуы мүмкін емес.

2) Мыстың төмен бөлінуі оның шлакпен, қара қорғасынмен және шаңмен жоғалымымен шартталған. Штейнде қорғасын мен мышьяқтың жоғары мөлшері, бір жағынан алынатын штейн сапасын нашарлатады, екінші жағынан, штейнде қорғасынның ауқымды шоғырлануы нәтижесінде, оның қара қорғасынға бөлінуін төмендетеді.

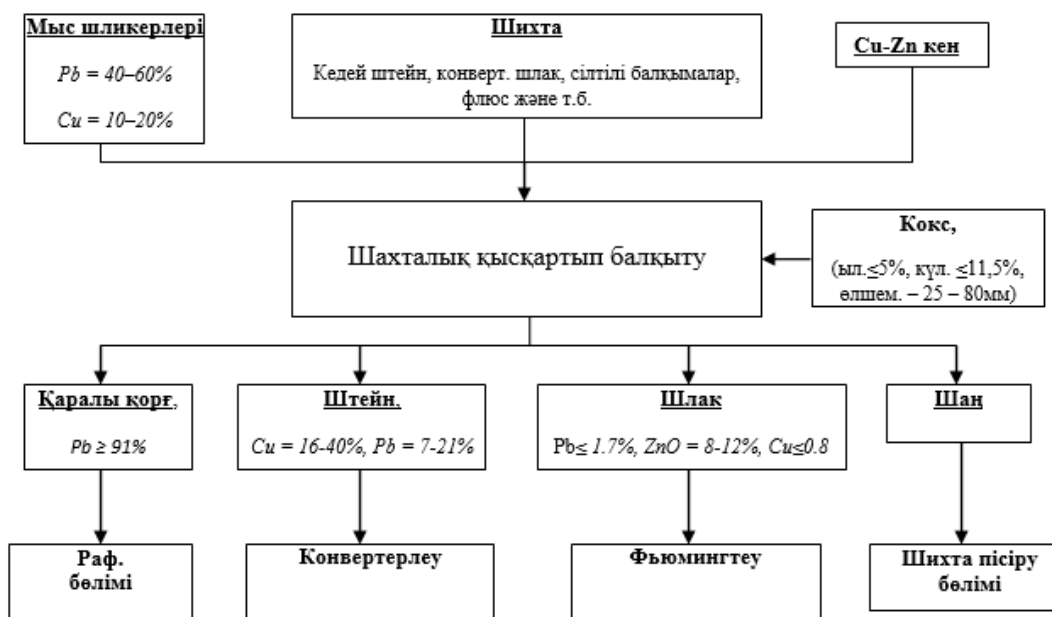
3) Қорғасынның штеймен 47% дейін ауқымды жоғалымдары оның қара қорғасынға бөлінуін төмендетеді. Сонымен қатар, қорғасын бөлінуі оның шлакпен және шаңмен жоғалымына әсер етеді, олардың қосындысы 6% дейін жетеді.

Шахталық қысқартып балқыту процесінің көрсетілген кемшіліктері оны жетілдіру мақсатымен егжей-тегжейлі талдау жүргізуді талап етеді. Бұл кезде негізгі міндет, процестің техника-экономикалық көрсеткіштеріне әсер ететін себептер мен факторларды анықтау болып келеді.

3. ШАХТАЛЫҚ ҚЫСҚАРТЫП БАЛҚЫТУ ӨНІМДЕРІ АРАСЫНДА МЫС, ҚОРҒАСЫН, МЫШЬЯК ПЕН СУРЬМАНЫҢ БӨЛІНІП ТАРАЛУЫН ЗЕРТТЕУ

3.1 Жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды өндеудің технологиялық сұлбасы

Жартылай өнімдер мен айналмалы материалды қайта өндеудің қолданыстағы технологияның сұлбасы 16 суретте көрсетілген.



Сурет 16– «Казцинк» ЖШС-де жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды өндеудің технологиялық сұлбасы

Технологияның ерекшелігі, барлық жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды - мыс-қорғасынды штейндер, мыс шликерлері, сілтілі қоспалардың, конвертерлік шлак пен құрамында қорғасыны бар басқа материалдарды, шахталық пеште жеке өңделуін ұйымдастыру болып табылады [28, 220-286 б.].

Шихтаны сумен суытылатын кессондары бар шахталық пеште балқытады.

Қара қорғасынды үздіксіз сифон арқылы шығарылады.

Қорғасынды сифон арқылы шығарудың артықшылығы, горндағы балқыту өнімдерінің керекті деңгейі мен олардың температура көрсеткіштерін реттеу, сонымен қатар, горнның астында қақтар түзілуін болдыртпау мүмкіндігі болып табылады.

Шлак пен штейн балқымаларын горннан, әдетте, пештің бүйір қабырғасында орнатылған, шығарушы кессонда орналасқан арнайы шпур (тесік) арқылы шығарады. Пештен шлак пен штейнді шығаратын шпур, фурмалар осінен төмен орналасады.

Пеш шахтасы тікелей оның горнында орналасқан. Пеш шахтасы кессондардың екі қатарынан тұрады: олардың бірінші қатары горынның жақтарына бекітіледі; екінші қатары - қатты сақинаға сүйене тұрып, пеш айналасына бекітіледі.

Кокс пен қорғасын материалдарын тиеу үшін, сумен суытылатын, арқалықтарда қиыстырылған колошник қарастырылған.

Балқытудың сұйық өнімдерінің бөлінуі, пеш тұндырғыштарында жүреді.

Балқыту өнімдерін - қорғасын, штейн және шлакты шығаруға арналған жұмысшы шпурлар, тұндырғыштың бүйір бөлігінде орналасқан. Тұндырғыш балқымамен толып кеткен жағдайда, тұндырғыштың негізгі шлакты шығаратын өңешінен (леткасынан) жоғары орналасқан, шлак шығаруына арналған авариялық тесік (шпур) қарастырылған.

Қорғасын мен штейнді тұндырғыштан олардың жиналуына қарай шпурлар арқылы шығарылады.

Тұндырғыштан кейін шығарылатын қаралы қорғасынды рафинирлеу (тазалау) процесіне жібереді. Алынатын қара қорғасынның төменгі сапасы, келесі тазалау операцияларының эксплуатациялық шығындарын арттырады. Ондағы мышьяк пен сурьманың (сәйкесінше, 1,8% және 3,0%), сонымен қатар, мыстың жоғары концентрациясы, тазалау операциялары кезінде алынатын қорғасынның, жартылай өнімдер мен айналмалы материалдардың сапасын күрт төмендетеді. Мыс шликерлерінің шығуы жоғарлайды.

Құрамында 15-18% мырышы бар шлактарды, олардан мырышты бөліп алу мақсатымен фьюмингтеуге жібереді. Бұл кезде, ұшындыларға мырыштың бөлінуі 8%-ға жетеді. Фьюмингтеу кезінде, шлактардың түсті металдар бойынша жеткілікті толық кедейлендіруіне де қол жетімсіз, сондықтан алынатын шлактарды одан әрі пайдалануға мүмкіндік бермейді. Қазіргі уақытқа дейін шлактар жер бетінде үлкен көлемдерді ала отырып, әрі қарай үйінділерге жиналуда.

Мыс-қорғасын штейндерінің шығуы тәулігіне 80-110 т құрайды. Оларды кейіннен қара мыс алу мақсатымен конвертерде өңдеуге ұшыратады. Конвертерлерде ай сайын, орта есеппен, 3000 т-ға дейін штейн өңделеді. Конвертер процесінен кейін алынатын шаңдарды ары қарай өңдеу үшін химия-металлургиялық бөлімшеге жібереді. Шахталы қысқартып балқыту процесі мен конвертерлеу газдары, шаңнан тазартылғаннан кейін, утилизацияға жіберіледі.

Өкінішке орай, соңғы жылдары бұл сұлбаның техникалық-экономикалық көрсеткіштері қазіргі талаптарды қанағаттандырмайды: тауарлық өнімдерге тіпті негізгі металдар - мыс және қорғасынның шығымдарын жоғарлатуға болмайды; өңделетін жартылай өнімдер мен айналмалы материалдардың минералогиялық және химиялық құрамының күрделенуі негізгі өнімдердің - қорғасынның – қаралы қорғасынға, мыстың - штейнге шығымын жетерліктей қамтамасыз етпейді, демек бұдан әрі қара

мысқа; оларда қоспалардың мөлшері жоғары болғандықтан сапасы төмен өнімдер алынады.

Жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды өңдеудің жаға технологиясын жасау немесе бар технологияны әбден жетілдіру қажеттілігі пайда болды. Республиканың ТМК-гі түсті металлургия кәсіпорындарында пайда болған жағдайдың болмысын ескере отырып, кеңейтулерге және өндірісті жаңартуға минималды шығындар кезінде ең жоғары пайданы алу - осы мәселенің шешімінің бағыты, екінші жол бойынша жүреді деп таяуда есептеуге болады. Іздестіру және жаңа тәсілдерді енгізу, өндірістегі сұлбаның жұмысына талдау жүргізуді талап етеді, балқыту өнімдері арасында металдардың бөлініп таралуына әсер ететін себептер мен факторларды анықтау және балқыту өнімдерінде металдардың табылу формаларын зерттеу, олардың шлактармен жоғалу формаларын көлемдік қатынастарын анықтау мақсатында. Бұл ретте бастапқы талдау бастапқы шихтаның құрамының зерттелуі керек, оны таңдау балқыту өнімдері арасында металдардың бөлініп таралуын едәуір дәрежеде анықтайды [28, 140-188 б].

3.2 Шахталық қысқартып балқыту кезінде мыс, қорғасын жоғалымына әсер ететін себептер мен факторлар

Шахталық қысқартып балқыту процесіне әсер ететін негізгі факторлар, бұлар:

1. Бастапқы шихтаның құрамы
2. Процестің температурасы
3. Пештің газ атмосферасы

Бастапқы шихтаның құрамы оптималды болса, балқыту процесі кезінде алынатын балқыту өнімдері арасында металдардың бөлініп таралуы жоғары мәнге ие болады. Қазіргі кезде жартылай өнімдер мен айналмалы материалдардың құрамында қоспалардың көп болуы соңғы алынатын өнімдерге теріс әсерін тигізеді. Бұл шлактармен металдардың көп жоғалуына әкеледі. Өз кезегінде бұл өндіріске экономикалық жағынан тиімсіз деп есептеледі. Дұрыс таңдалған шихта, процестің жақсы жүруін қамтамасыз етеді [28, 136-152 б.].

Көптеген пирометаллургиялық процестер үшін балқыма температурасының жеткілікті аралықта өзгертілуі, металдардың шлакпен жоғалымын төмендететін тиімді амалдардың бірі. Бағалы металдардың ерігіштігінің өсуі нәтижесінде механикалық жоғалымдар төмендеп, шлактағы бағалы металдардың жалпы мөлшері азаяды. Балқыманың тұтқырлығы төмендегенде және фаза аралық тартылыстың өсуі температураның жоғарлауынан сұйық силикаттарда майдадисперсті металдың концентрациясы және штейндік өлшендінің мөлшері азайып, қосындылардың ірілігі және тұну жылдамдығы өседі. Сонымен, түсті металлургияда тотықсыздандыру және күкірттендіру процестері кезінде температураның жоғарлауы шлакпен металдардың жоғалуын төмендетеді.

Шахталық пештердің газ фазасының құрамы қиын және тұрақсыз. Құрамы пештің ені және биіктігі бойынша өзгереді. Процесс кезінде пеште тотықсыздану жақсы жүретін атмосфера ұсталса, алынатын өнімдердің сапасы өседі.

Шахталық пеште температураның және тотықсыздандыру атмосферасы бір-бірімен байланыста. Осылардың дұрыс болуы металдардың шлакқа өтуін төмендетеді. Енді осы факторларға байланысты процестің экономикалық жағынан пайдасын және шығынын есептеу керек.

3.3 Штейн мен шлак арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы

Қойылған сұрақтарды шешу негізіне, «Казцинк» ЖШС шахталық қысқартып балқытудың шлактары мен штейнінің өнеркәсіптік сынамаларының құрамын талдаудан тұратын әдістеме қабылданған (кесте 6).

Штейнде мышьяқтың жоғары мөлшері, мыс интерметаллидінің (Cu_3As) түзілуі есебінен оның құрамын металдандыру жағына ығыстырады. Нәтижесінде штейн мен шлак арасында мыстың қайта таралуы жүреді, бұл металл түрінде (мыс интерметаллидтері түрінде) мыстың шлакпен жоғалу үлесінің жоғарылауына әкеледі [28, 200-236 б.].

Дисперсиялық талдау негізінде металдар таралу коэффициентінің (L_{Me}) шлактың негізділік коэффициентіне ($J_{\text{нег.}}$) тәуелділігін сипаттайтын теңдеулер алынды:

$$L_{\text{Cu}} = 56,18 + 8,22 \times J_{\text{нег.}}, \quad r = 0,31; p = 0,201; \quad (13)$$

$$L_{\text{Pb}} = 31,36 - 3,32 \times J_{\text{нег.}}, \quad r = 0,11; p = 0,648; \quad (14)$$

$$L_{\text{As}} = -10,4 + 18,09 \times J_{\text{нег.}}, \quad r = 0,58; p = 0,017; \quad (15)$$

(13) – (15) теңдеулерінің жұптық корреляция коэффициенттерінің төмен шамалары қарастырылып отырған көрсеткіштер арасындағы әлсіз байланысты көрсетеді.

Жоғары статистикалық мағынаға ($p < 0,05$) ие шлак құрамына тәуелді металдардың таралу коэффициенттерін болжайтын көптік корреляция теңдеулері келесі түрге ие:

$$L_{\text{Cu}} = 148,4 - 1,42\text{FeO} - 2,26\text{SiO}_2 - 0,27\text{ZnO} + 0,93\text{CaO} + 0,48\text{Al}_2\text{O}_3 + 2,1\text{MgO}, \\ r = 0,9; p = 0,04; \quad (16)$$

$$L_{\text{Pb}} = -154,78 + 2,53\text{FeO} + 2,28\text{SiO}_2 - 0,06\text{ZnO} + 3,44\text{CaO} - 1,3\text{Al}_2\text{O}_3 - \\ -3,25\text{MgO}, \quad r = 0,93; p = 0,038; \quad (17)$$

$$L_{\text{As}} = -7,19 + 1,11\text{FeO} - 0,81\text{SiO}_2 + 0,69\text{ZnO} + 0,81\text{CaO} - 2,36\text{Al}_2\text{O}_3 + \\ + 4,83\text{MgO}, \quad r = 0,82; p = 0,043; \quad (18)$$

(16) – (18) теңдеулері бойынша алынған, шлак құрамына тәуелді штейн мен шлак арасында Cu, Pb, As таралуы шлак құрамын оңтайландыруды кальцийлі флюс шығынын ұлғайту есебінен емес, темір тотығын кальций тотығымен алмастыру жолымен жүргізу қажет [38].

Кесте 6 – Шахталық пеште қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналым материалдарын қайта өңдеу кезінде алынған штейндер мен шлактардың химиялық құрамы

№	Штейн құрамы, % масс.					Шлак құрамы, % масс.								
	Cu	Pb	Zn	Fe	As	Cu	Pb	As	ZnO	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
1	38,6	26,33	4,2	7,63	4,38	0,5	1,08	0,19	11,54	24,2	26,9	20,7	5,0	2,55
2	32,55	29,34	4,24	8,94	4,77	0,47	1,24	0,17	11,72	26,49	27,53	19,7	4,84	2,07
3	40,25	24,36	4,73	9,49	4,39	0,52	0,89	0,16	10,7	25,67	25,64	21,47	5,48	2,49
4	36,19	26,16	4,33	8,29	4,19	0,49	1,18	0,23	11,64	25,31	26,65	18,69	5,86	2,18
5	38,54	28,74	3,24	5,96	4,98	0,52	1,45	0,21	10,42	24,69	27,95	19,85	6,2	2,3
6	40,41	29,66	2,96	5,62	5,94	0,53	1,38	0,23	11,52	25,78	27,2	18,08	5,83	2,27
7	42,97	26,42	4,13	8,88	3,91	0,54	1,26	0,1	17,3	21,83	28,86	18,91	4,24	2,0
8	29,95	25,11	4,76	12,93	3,29	0,44	1,3	0,14	9,94	25,15	31,53	15,0	4,87	2,37
9	39,51	25,47	5,25	13,17	2,88	0,53	1,23	0,12	8,54	25,51	28,9	21,02	5,73	1,98
10	34,3	23,29	6,07	12,43	3,06	0,45	0,84	0,13	7,08	26,74	27,56	19,92	6,02	2,34
11	36,93	24,09	4,95	9,96	3,22	0,51	0,98	0,11	5,73	23,85	29,55	16,87	3,97	1,65
12	35,8	28,76	4,24	7,87	4,02	0,52	1,35	0,16	6,41	25,6	29,2	16,61	4,13	2,03
13	33,55	25,9	4,12	9,05	3,94	0,46	1,12	0,15	8,32	27,08	27,8	18,54	4,92	2,4
14	23,8	19,42	6,75	13,71	3,02	0,34	0,7	0,15	9,1	27,77	26,91	17,48	5,13	2,6
15	24,19	19,76	6,84	12,8	2,8	0,35	0,67	0,12	10,61	26,19	27,21	19,17	4,62	1,97
16	32,59	26,36	5,07	10,78	3,35	0,45	0,99	0,12	10,44	24,57	30,0	17,83	3,87	2,01
17	36,3	23,18	5,13	11,58	2,8	0,48	0,84	0,11	9,97	26,53	29,1	18,22	4,02	2,35
18	34,55	22,74	5,23	12,24	2,83	0,47	0,81	0,13	10,76	26,0	29,9	17,51	4,35	2,5

3.4 Штейн және қаралы қорғасын арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы

Қорғасын өндірісінде мыс-қорғасыны бар концентраттарды өңдеу кезінде қаралы қорғасын алу кезінде қорғасынның едәуір мөлшері штейн балқымасына өтеді. Бұл өз кезегінде қаралы қорғасынға қорғасынның бөліп алуын азайтып қана қоймайды, сонымен қатар алынған өнімдердің сапасын нашарлатады. Тәжірибе көрсеткендей, қаралы қорғасынға қорғасынды бөліп алу төмен деңгейде болғанда, оның едәуір бөлігі штейнге өтеді. Сондай-ақ, қорғасынның штейнге өтуі қаралы қорғасында қоспалардың болуын атап өтуге болады. Осыған байланысты мыс, мышьяк және сурьманың штейн балқымаларынан қара қорғасынға бөлініп таралу ерекшеліктері қарастырылды.

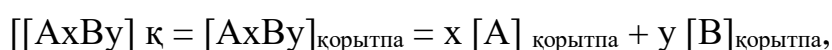
Осылайша, балқыту кезінде алынған қорғасын – бұл мыс интерметалдық фазасынан ($[Cu_3Me]_{Pb} \leftrightarrow 3[Cu]_{Pb} + [Me]_{Pb}$ шарттарын сақтай отырып) және ілеспе металдардың минималды қоспаларынан тұратын қорғасын қорытпасы. Алайда, іс жүзінде, қорытпада реттелген атом құрылымының фазаларының пайда болу тенденциясы болғандықтан, мұндай көріністен айтарлықтай ауытқуды байқауға болады [28, 163-200 б].

Авторлардың [39] жұмысында мыс пен қорғасынның штейн мен қаралы қорғасын арасындағы бөлініп таралуы зерттелінді. Зерттеу әдістемесі келесідей болды. Өнеркәсіптік нәтижелердің статистикалық талдауы жүргізілді, сондай-ақ жұмыстарда келтірілген штейндер мен шлактардың қатты сынамаларының минералогиялық зерттеулерінің нәтижелері ескерілді [40, 41]. Штейндердің, шлактардың және қаралы қорғасынның құрамы туралы мәліметтер математикалық өңдеуден өтті. Барлығы 30 сынама талданды. Қарастырылып отырған кезеңде бастапқы шихтаның құрамы шамалы өзгерістерге ұшырады. Бөлініп таралуды зерттеу нәтижелері штейндегі мыстың, қорғасынның қаралы қорғасынның жоғары бөліп алынуына қол жеткізу мүмкін еместігін көрсетеді. Қаралы қорғасындағы қорғасын мөлшері ~ 68%-ға жетпейді, 26%-ға дейін айтарлықтай бөлігі штейнге өтеді. Мақсатты өнімдерге мыс пен қорғасынның бөліп алудың төмендеуі олардың балқыту өнімдері арасында қайта бөлініп таралуына байланысты болады.

Зерттеулерде штейндердегі мыстың құрамы 25-42 % (мас.), қорғасын – 19-30% (мас.) болды. Штейндер мышьяк пен сурьманың жоғарылауымен сипатталды – 5 және 2,5 % (мас.), тиісінше.

Компоненттердің өзара әрекеттесу механизмін ашу және оларды штейн мен қаралы қорғасын арасында бөлініп таралуын зерттеу үшін интерметалл фазалары бар процестер үшін кеңінен қолданылатын позиция таңдалды.

Балқымалар теориясына сүйене отырып [28, 163 б] авторлар мышьяк пен сурьманың мыс қосылыстары сұйық қорытпада ериді және диссоциация нәтижесінде пайда болған бос элементтермен тепе-теңдікте болады деп болжайды:



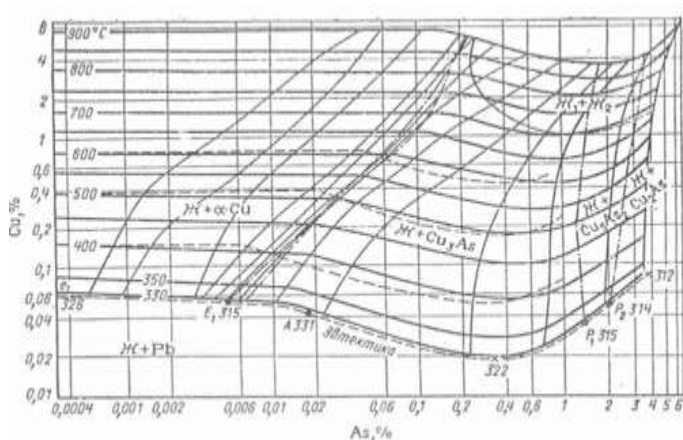
мұндағы, А-мыс;

В-мышьяк, сурьма;

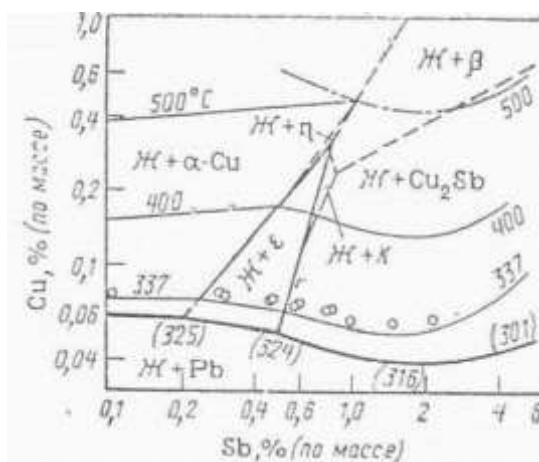
$[AxBy]_{тв}$, $[AxBy]_{мыс}$ құрамындағы арсенид пен антимонидтің қорытпасы тиісінше штейн және қаралы қорғасында, %;

х, у-стехиометриялық коэффициенттер.

Pb – Cu – As және Pb – Cu – Sb жүйесінің қорғасын бұрышы аймағында (17 суретті қараңыз а, б) авторлар Cu_3As және Cu_3Sb стехиометриясына жауап беретін мышьяк пен сурьма бар мыстың ең тұрақты қосылыстарының болуы тек жоғары температурада мүмкін болатындығын анықтады. Төмен температурада, осы қосылыстардың кристалдануына байланысты осы стехиометриядан басқа басқа фазалар пайда болады.



а)



б)

Сурет 17 – Pb-Cu-As (а) және Pb-Cu-Sb (Б) күй диаграммаларының қорғасын бұрыштары ([28] жұмыс деректері бойынша)

Pb-Cu-As және Pb-Cu-Sb күй диаграммаларын ескере отырып (17 а, б-сурет) және қорғасын құрамы туралы алынған мәліметтерді қолдана отырып,

пештің ішіндегі балқытылған қаралы қорғасынның температурасы бағаланды.

Авторлар қаралы қорғасынның құрамы пештегі жоғары температураға сәйкес келетіні ~ 1173 анықталды, бұл қаралы қорғасында Cu_3As және Cu_3Sb стехиометриясына сәйкес келетін тұрақты мыс интерметаллид фазаларының болуын растайды.

Қаралы қорғасын мен штейн арасындағы металдардың бөлініп таралу коэффициенті (L_{Me}) келесі теңдеу негізінде есептелді:

$$L_{Me} = [Me]/[Me]_{Pb},$$

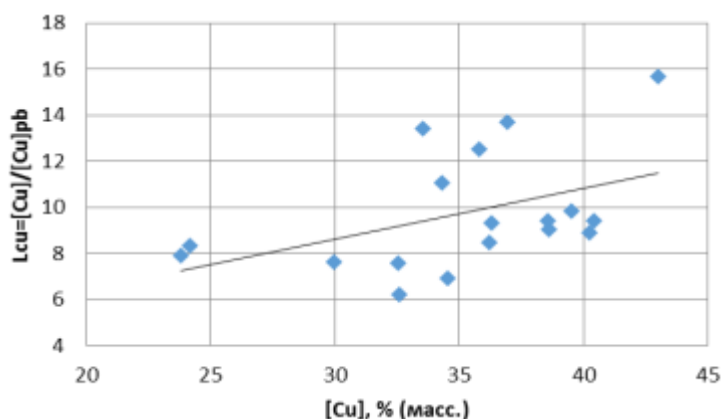
мұндағы, $[Me]$ – штейндегі мыстың, мышьяқтың және сурьманың мөлшері, % мас.;

$[Me]_{Pb}$ – қаралы қорғасындағы металдардың мөлшері, % мас.

Өнеркәсіптік деректерді математикалық өңдеу нәтижесінде L_{Cu} мыстың бөлініп таралу коэффициентінің штейндегі мыс құрамына әлсіз тәуелділігі анықталды $[Cu]$. Алынған жұптық корреляция теңдеуі келесідей:

$$L_{Cu} = 2,018 + 0,22[Cu], \quad r = 0,44.$$

Қаралы қорғасын мен штейн арасындағы мыстың бөлініп таралу коэффициентінің оның штейндегі құрамына тәуелділігінің нәтижесі 18 суретте көрсетілген.



Сурет 18 – штейн мен қаралы қорғасын арасындағы мыстың бөлініп таралу коэффициентінің штейндегі мыстың құрамына тәуелділігі

Деректердің алшақ жатуы және корреляция коэффициентінің төмен мәні қарастырылған шамалар арасындағы әлсіз байланысты көрсетеді. Мыстың үлестіру коэффициенті штейндегі мыс құрамының 20 – дан 45% - ға дейінгі өзгеру ауқымында монотонды түрде аздап өсетінін көру қиын емес- 8,0-ден 11-ге дейін. Қаралы қорғасын мен штейн арасындағы мыстың бөлініп

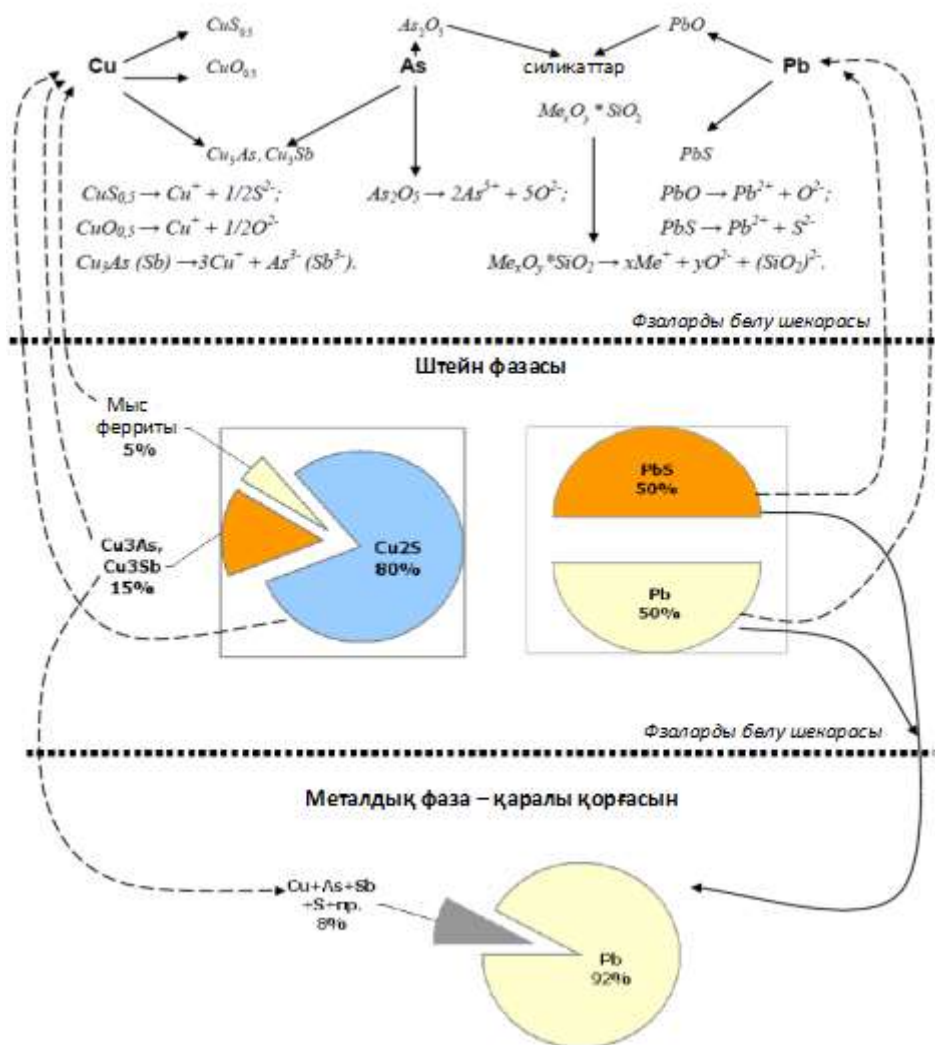
таралуы толық механизмді ашпайды, бірақ штейн мен қаралы қорғасынның арасында салыстырмалы түрде қанағаттанарлық бөлінуін көрсетеді.

Штейн мен қаралы қорғасын арасындағы мыстың бөлініп таралуын неғұрлым толық бағалау үшін балқыту кезінде пайда болған штейн мен шлактарда түсті металдар мен темірдің табылу формаларын зерттеу қажеттілігі анықталынды.

3.5 Қоршаған ортаға зиянды заттардың әсерін технологиялық-экологиялық бағалау

3.5.1 Балқыту өнімдері арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың жалпы жылжу моделі

Өткізілген зерттеулер нәтижесінде металдардың балқыту өнімдері арасында жылжу моделі тұрғызылды (сурет 19).



Сурет 19 – Металдардың шахталық қысқартып балқыту кезінде жылжу моделі

Үшінші тарау бойынша қорытындылар

1. Шахталық қысқартып балқыту процесі технологиялық көзқарастан мыстың штейнге және қорғасынның қаралы қорғасынға шығымын әжептәуір жоғары қамтамасыз етпейді және қорғасын өндірісінен алынатын жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды өндеудің келешегі деп қарастырыла алмайды.

2. Мыстың шығымының төмендігі оның шлакпен, қаралы қорғасынмен жән шаңмен жоғалымымен шартталған. Штейндегі қорғасынның және мышьяқтың жоғары мөлшері, бір жағынан, штейндегі қорғасынның мөлшерінің көп болуы нәтижесінде, оның қаралы металға шығымын төмендетеді.

3. Қорғасынның штейнмен елеулі жоғалымы 47% дейін қорғасынның қаралы қорғасынға шығымын төмендетеді. Сонымен қатар қорғасынның шығымына оның шлакпен және шаңмен жоғалымы әсер етеді, осылардың сомасы 6% дейін жетеді.

Көрсетілген процестің кемшіліктері технологиялық режимнің бұзылуымен ғана емес, оны оптимизациялау мақсатында толық талдауды қажет етеді. Негізгі мақсат процестің технико-экономикалық көрсеткіштеріне әсер ететін себептер мен факторларды анықтау болып табылады.

4. БЕРІЛГЕН ГАЗ ФАЗАСЫ ШАРТТАРЫНДА МЫС-ҚОРҒАСЫНДЫ ШТЕЙН – ШЛАК – ГАЗ ФАЗАСЫ ЖҮЙЕСІНІҢ ТЕПЕ-ТЕҢДІК ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

4.1 Мыс-қорғасын штейні – темірсиликатты шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу тәсілдерін талдау

Мыс және қорғасын өндірісі дамуының заманауи күйі, мақсатты өнімдерге бағалы металдар бөлінуінің төмендеуінен шлакта металл ерігіштігін қосымша зерттеуді талап етеді. Шикізатта металл-қоспалар (As, Sb және т.б.) мөлшерінің жоғарылауы балқыту өнімдері арасында мыс, қорғасын таралуына және алынатын өнімдер сапасына ауқымды әсер етті. Балқыту өнімдері арасында байқалып отырған металдардың қайта таралуы шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігін зерттеу қажеттілігін тудырады. Бұл сұрақтың маңыздылығы соншалықты, тіпті бүгінгі күнге дейін, техникалық әдебиетте кездесетін ауқымды материалға қарамастан [42, 43], мыс балқытудың дәстүрлі штейнінен шлактарда мыс ерігіштігін зерттеу сұрағы да нақтылауды талап етіп отыр. Танымал жұмыстардың тәжірибелік нәтижелері қарама-қайшы сипатқа ие, оны сөзсіз олардың әртүрлі зерттеу әдістерінің қолданылуына және осыған байланысты тәжірибелік дәлсіздіктерге жатқызуға болады. Қарама-қайшылықтарға қарамастан, [44] жұмыста штейн-шлак жүйесінің тепе-теңдігін зерттеуге бағытталған тәжірибелік нәтижелердің жүйелі сараптамасы негізінде, шлакта мыстың тотыққан ерігіштігін болжайтын термодинамикалық модель тұрғызылды.

Құрамы бойынша күрделі мыс-қорғасын штейндерінен шығатын шлакта қорғасын ерігіштігін зерттеуге арналған зерттеулер ғылыми әдебиеттерде сирек кездеседі [45, 46]. Қорғасын өндірісіне тән құрамы бойынша күрделі мыс-қорғасын штейндерінің шлактарында мыс пен қорғасын ерігіштігін зерттеудің сенімді әдісінің жоқтығы берілген сұрақтың зерттелуін тежеуде.

Жұмыста берілген құрамда $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ газ қоспасын пайдалану жолымен оттегі мен күкірттің парциалды қысымының бақыланатын шамаларының шарттарында штейн-шлак жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу үшін газ ағынының динамикалық әдісін таңдау, негіздеу, жасақтау және өңдеу жүргізілді.

4.2. Зерттеу әдістемесі және оны жасау

4.2.1 $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ жүйесінде тепе-тең газ фазасын есептеу

Металлургиялық процестер шарттарында жүйенің тотықтырғыш (P_{O_2}) және күкіртті (P_{S_2}) потенциалдары көбіне балқыту кезінде түсті металдар тәртібін анықтайды [47]. Темір силикатты шлакта түсті металдардың ерігіштігін толық бағалау үшін, P_{O_2} және P_{S_2} бақыланатын қысымдарында шлакпен металдар жоғалымын анықтауға мүмкіндік беретін сенімді әдістің болуы қажет. Газдардың тепе-теңдік құрамын білу, осы факторларды сынауға және анықтауға

мүмкіндік береді. Газ қоспасында компоненттердің ауқымды көлемі кездескенде, олардың тепе-теңдік концентрацияларын қолмен есептеу аса қиындатылған. Мұндай мәселені шешу үшін металлургияда ЭЕМ пайдаланылуымен заманауи есептеу әдістерін кеңінен пайдаланады [48, 49].

CO – CO₂ – SO₂ жүйесінде тепе-теңдік газ фазасын есептеу.

Есептеулер негізіне, [50, 51] жұмыстарында егжей-тегжейлі баяндалған базалық қағидалар салынған, олардың мәні келесідей. Мысалы, n мольден CH₄, n мольден O₂ және n мольден SO₂ тұратын бастапқы газ қоспасы бар делік. Осы қоспаны белгілі бір температураға, мысалы 1473 К дейін қыздырғанда, қоспа ауқымды газ жиынтығының – CH₄, SO₂, S₂, H₂O, SO, COS, SO₃, O₂ түзілуімен өзара реакцияға түседі.

Тапсырманың шешімі түзілген әрбір газдың моль санын анықтауға немесе, тура осы сияқты жалпы қысым белгілі ($P_{\text{жал}}$) болғанда газдардың әрқайсысының парциалды қысымын анықтауға әкеледі.

Егер есептеуде бірінші мақсат талап етілсе, онда газдардың толық жиынтығын жазу міндетті емес (газ саны ұлғайғанда есептеу уақыты артады). Қоспада көптеген газдар мөлшері өте аз, және сондықтан олардың үлесі жалпы баланста, өзге газдар үлесіне қарағанда сөзсіз төмен болады. Осыған сәйкес, газдарды «шағын» және «үлкен» деп бөлуге болады.

Егер есептеуде екінші мақсат талап етілсе, яғни қайсыбір физика-химиялық көрсеткіштерді, мысалы оттегі қысымын анықтау қажет болса, онда газдар жиынтығы, жүйенің физика-химиялық қасиеттеріне әсер ететін барлық «үлкен» газдар мен «шағын» газдарды қамту қажет.

Тепе-теңдік концентрациясын есептеу әдістерін екі топқа бөлуге болады:

а) – жүйенің еркін энергиясын минимумдау және б) – жүйеде компоненттердің химиялық әрекеттесуін есептеу әдістері.

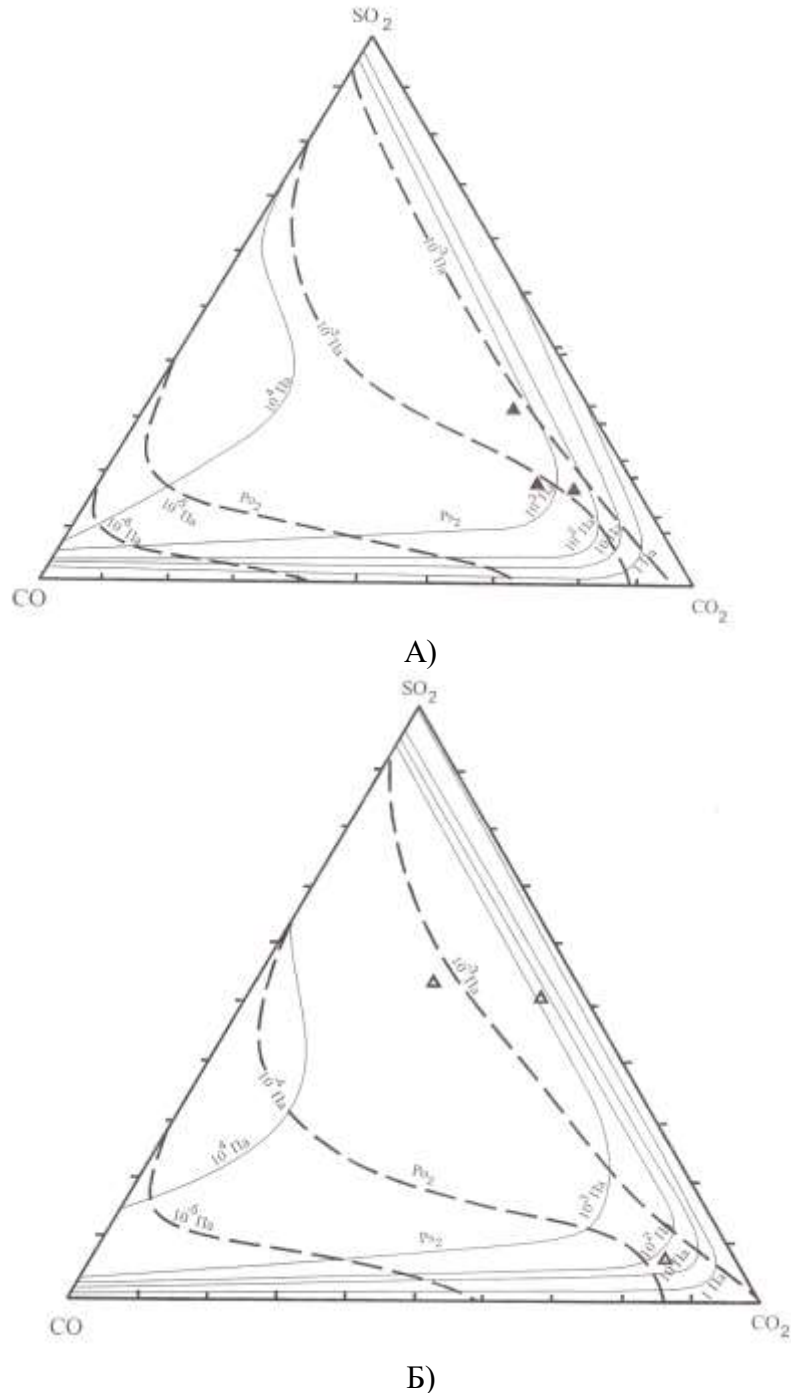
Бірінші әдістің кемшіліктеріне оның «шағын» газдарға қолданылмайтындығы жатады, бұл оттекті потенциалдың толымсыз есебіне әкеледі. Алайда, біз білеміз, көптеген металлургиялық процестер үшін оттекті потенциалдың (P_{O_2}) нақты шамасын білу маңызды. Сондықтан таза түрде минимумдау әдістері көптеген металлургиялық есептерді шешуде қолданылмайды, себебі көптеген металлургиялық жүйелердің физика-химиялық көрсеткіштері парциалды қысымы 10^{-2} Па төмен болатын газдар қысымымен анықталады.

Екінші топ кемшіліктеріне келесі шекаралас шарттардың сақталуы жатады, мәселен: жеткілікті жақсы бастапқы жуықтаманың қажеттілігі, яғни газдардың тепе-теңдік концентрацияларын алдын ала білу қажет және реакция теңдеулерін қолмен жазу қажеттілігі.

Есептеу әдісінің екі тобының салыстырмалы талдауы көрсеткендей, 1-ші топтың кемшіліктері 2-шісінің артықшылықтары болып табылады және керісінше. Тапсырманы ары қарай шешу кезінде осы әдістердің комбинациясы қолданылды.

Есептеу барысында, газ қоспасының тепе-теңдігінде келесі газдар кездеседі деп болжанған: CO, CO₂, SO₂, SO, SO₃, COS, CS₂, CS, O₂ және S₂. Бастапқы құрамы мен температураға тәуелді соңғы екеуінің қысымын анықтау негізгі міндет болып табылды. Есептеулер үлкен ($1 > P > 10^{-4}$) және шағын ($10^{-4} > P > 10^{-30}$) газ құрамдастарының қысымын анықтауға мүмкіндік беретін ЭЕМ бағдарламаларының көмегімен жүргізілді. Қоспадағы жалпы қысым $P_{\text{общ.}} = 1_{\text{атм}} (10^5 \text{ Па})$.

20 суретте 1473 және 1523 К температурада бастапқы CO–CO₂–SO₂ қоспасының құрамына тәуелді P_{O_2} және P_{S_2} тепе-теңдік парциал қысымдарының диаграммалары келтірілген.



Сурет 20 – $T=1473 \text{ К}$ (А) және $T=1523 \text{ К}$ (В) кезіндегі P_{O_2} және P_{S_2} изобара диаграммалары; \blacktriangle – [50] жұмыс деректері; \triangle - [51] жұмыс деректері

P_{O_2} және P_{S_2} шамаларын аса нақты анықтау үшін, бастапқы газдар қоспасында CO , CO_2 , SO_2 мөлшеріне тәуелді ізделінді шамалардың мәнін анықтайтын корреляциялық теңдеулер тұрғызылды:

$$\lg P_{O_2} = 7,898 + 0,109 \cdot (CO_2/CO) - 4,156 (SO_2) - 21458/T + 0,158 \lg (CO_2/CO) + 1,389 \lg (SO_2) - 4,22 \cdot 10^{-2} (CO_2/CO)^2 + 3,221 \cdot (SO_2)^2, \quad r_1 = 0,952. \quad (19)$$

$$\lg P_{S_2} = -1,618 - 0,12 \cdot (CO_2/CO)^2 + 0,388 (SO_2) + 1779/T - 6,03 \cdot 10^{-2} \lg (CO_2/CO) + 0,437 \lg (SO_2) + 8,65 \cdot 10^{-4} (CO_2/CO)^2 - 2,079 \cdot (SO_2)^2, \quad r_2 = 0,99. \quad (20)$$

мұндағы, CO_2/CO – CO_2 және CO мөлшерінің бастапқы қатынасы, % көл.;

SO_2 – қоспадағы бастапқы мөлшері, % көл.;

T – температура, К.

P_{O_2} және P_{S_2} есептік мәндерінің $T = 1523$ К [50, 79-81 б.] және $T = 1473$ К [51, 363-371 б.] кезінде P_{O_2} және P_{S_2} парциалды қысымдарының деректері келтірілген [52, 53] жұмыс нәтижелерімен салыстырмалы талдауы, олардың жақсы үйлесімін көрсетеді (сурет 20).

20 суретте келтірілген изобаралар диаграммалары, P_{O_2} және P_{S_2} қажетті мәндерін тепе-теңдікте алу үшін, бастапқы қоспаның қандай құрамын таңдау қажет екендігін көрсетуге мүмкіндік береді. Өнеркәсіптік процесте осы шамалардың өзгеру диапазоны келесі аралықта ауытқиды (Па):

$$10^{-1} > P_{O_2} > 10^{-7}, \quad (21)$$

$$10^3 > P_{S_2} > 10. \quad (22)$$

Көрініп тұрғандай, (21) және (22) шарттарды біруақытта қанағаттандыратын P_{O_2} және P_{S_2} тепе-теңдік шамаларымен $CO-CO_2-SO_2$ қоспасының бастапқы құрамының облысы диаграмма өрісінің тек шағын бөлігін алып отыр (сурет 20). Сондықтан мұндай диаграммалардың пайдаланылуы, қажетті тепе-тең P_{O_2} және P_{S_2} қамтамасыз ету үшін $CO-CO_2-SO_2$ қоспасының бастапқы құрамын таңдау бойынша артық тәжірибелерден зерттеушіні босатады.

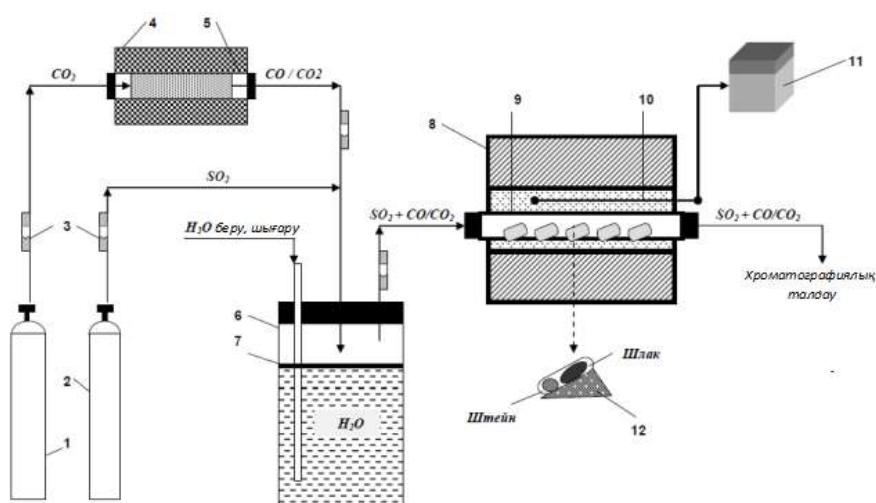
Диаграммалар талдауы ағынды қондырғыда тәжірибе жүргізу әдістемесі бойынша қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Диаграммалардан көрініп тұрғандай, шынайы (22) шарттар үшін P_{S_2} изобаралары қатты қысылған. Бұл дегеніміз, бастапқы қоспа құрамының тіпті аз ғана өзгерісі (± 2 %) күкіртті потенциалдың шамасын күрт (біршама) өзгертеді. Сондықтан бірқатар зерттеушілермен, $CO-CO_2$ және SO_2 қоспаларын дәстүрлі бөлек беру сұлбасының пайдаланылуы, тәжірибелер нәтижелерінің ауқымды дәлсіздігіне әкелді. Сынақтың ауқымды ұзақтығында (10 сағ артық) $CO-CO_2-SO_2$ газ қоспасының қажетті құрамы мен шығынын ұстап тұруға мүмкіндік беретін өзге әдіс жасалу қажет. Бұл, құрамы бойынша қажетті $CO-CO_2-SO_2$ бастапқы қоспасын жеке сыйымдылыққа жинау арқылы мүмкін болады, бұл қоспа құрамын бақылауға мүмкіндік береді. Жүйеге қоспаны ары қарай беру кезінде

оның құрамының тұрақтылығы мен P_{O_2} және P_{S_2} шамаларын берілген деңгейде бүкіл тәжірибе барысында ұстап тұру тұрақтылығы кепілденеді. Бұл ережелер штейн-шлак-газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу әдістемесін жасақтау кезінде ескерілген.

4.2.2 Бастапқы материалдар сипаттамасы және оларды дайындау тәсілдері

4.2.3 Қондырғы сұлбасы және тәжірибелерді жүргізу әдістемесі

Тотықтырғыш (P_{O_2}) және күкіртті (P_{S_2}) потенциалдар шамаларын бақылау шарттарында штейн-шлак жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу үшін жасалған ағынды қондырғының жалпы сұлбасы 21 суретте келтірілген [47, 35-42 б.].



- 1 – баллон CO_2 ; 2 – баллон SO_2 ; 3 – ротаметрлер; 4 – құбырлы пеш; 5 – көмір бар реактор;
 6 – CO , CO_2 , SO_2 газ қоспасын жинау сыйымдылығы; 7 – май қабаты;
 8 – қыздыру пеші; 9 – өлшендісі бар қайықшалар орнатылған кварцты реактор;
 10 – термопара ПП-1; 11 – потенциометр КСП-4; 12 – қайықшаларға арналған тұғырық.

Сурет 21 – Штейн–шлак–газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу үшін газ ағынының динамикалық әдісінің жалпы сұлбасы

Тәжірибені өткізу әдістемесі. Мыс штейні мен темірсиликатты шлак өлшенділерін қайықшаға орналастырамыз, ол көбікшамотты материалдан дайындалған арнайы тұғырыққа 12 қойылады.

[54] жұмыста орнатылғандай, штейн шлакпен байланысқанда, штейннің ағып кетуі нәтижесінде оның шлакты дымқылдату және капиллярлық көтерілу есебінен металдардың шлактармен механикалық жоғалымының ұлғаюы жүреді. Шлакта еріген металды анықтау үшін механикалық жоғалымдардың алдын алу, яғни шлак пен штейннің балқу процестерін бөлу қажет. Оған келесі техникалық шаралармен қол жеткізе аламыз.

Біз жүргізген тәжірибелерде тұғырық, оған қайықшаларды орнатқан кезде, ол кварцты реактордың көлденең осіне аздап көлбеу ($\sim 5^\circ$) орналасатындай етіп жасалған. Қайықшада шлак пен штейн, қыздырғанда

балқытылған шлак штейнге қарай ағатындай етіп, бір біріне қарама қарсы орналасады. Ары қарай қайықшамен бірге тұғырықты кварцты реакторға 9 тиеледі, ол газ қоспасының кіруі мен шығуы үшін арналған келтекұбырмен жабдықталған. Кварцты реактордың жұмысшы зонасына біруақытта бастапқы өлшенділері бар бес қайықшаға дейін тиеледі. Жұмысшы зонаның барлық ұзындығы бойымен температураның ауытқуы минималды және берілген температурада $\pm 10^\circ \text{C}$ артық емес болады. Температураны өлшеу ПП-1 термометрымен жүзеге асырылады және КСП-4 потенциометрімен бақыланады.

Қайықшаларды тиегеннен кейін, кварцты реакторды 9 газ қоспасының кіруі мен шығуы үшін - екі саңылаумен жабдықталған келтекұбырмен бітеледі. Реакторға пеш 8 жақындатылады және пештің қыздырылуы жүзеге асырылады. Алдын ала дайындалған берілген құрамды $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ газ қоспасының берілуі пешті қыздыру басынан басталады. Барлық тәжірибе барысында газ қоспасының шығыны тұрақты ұсталады және 1л/сағ құрайды.

Қажетті уақыт өткеннен кейін пешті 8 өшіреді. Реакторға газ қоспасының берілуі пеш толық суығаннан кейін, тоқтатылады. Сынақ аяқталғаннан кейін қайықшалар орналасқан тұғырықты пештен шығарады. Балқыту өнімдерін (шлак, штейн) бір бірінен бөліп алады және элементтік талдауға ұшыратады.

Тәжірибелерді мыс мөлшері: 32, 52 және 62 % масс. әртүрлі таза мыс штейндерімен жүргізеді. Сынақтарда темірсиликатты шлак құрамы тұрақты болды және құрамында 30,8 % масс. кремнезем кездеседі.

Мыс штейндерін таза мыс, темір сульфидтері мен темір тотығын араластырумен дайындайды. Қажетті мыс мөлшерімен бастапқы штейндерді дайындау үшін таза сульфидтер мен темір тотығы өлшенділерінің қажетті көлемін келесі қатынастардан есептейді:

$$[\text{Cu}_2\text{S}] = 1,25 [\text{Cu}], \quad (23)$$

$$[\text{FeS}] = 74,2 - 0,93 [\text{Cu}], \quad (24)$$

$$[\text{FeO}] = 25,8 - 0,32 [\text{Cu}], \quad (25)$$

мұндағы, $[\text{Cu}]$ – штейнде мыс мөлшері, % мас.

Штейн өлшендісі – $3 \cdot 10^{-3}$ кг, шлак – $6 \cdot 10^{-3}$ кг. Реакторға шлак пен штейннің бастапқы өлшендісі бар бес қайықшаны біруақытта тиейді, оларды 1573 К температурада $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ газ қоспасымен байланысқа келтіреді.

Тәжірибе барысында оттекті және күкіртті потенциалдардың шамалары сәйкесінше $P_{\text{O}_2}=10^{-4}$ Па және $P_{\text{S}_2}=10^2$ Па деңгейінде ұсталды. Шамаларының тұрақтылығына алдын ала дайындалған берілген құрамды, % об.: 17 SO_2 , 71 CO_2 және 12 CO газ қоспасын арнайы сыйымдылыққа б жинау және пайдалану жолымен қол жеткізілді. Сынақтарды жүргізу

барысында газ қоспасының құрамы реакторға кіру және одан шығуы кезінде хроматограф көмегімен бақыланды. Штейн – шлак жүйесінде тепе-теңдіктің орнауын реакторға кіру және шығуы кезінде газ фазасы құрамының тұрақтылығымен анықтайды [47, 35-42 б.].

Әрбір сынақты жүзеге асырылуына және алынатын нәтижелер нақтылығына қол жеткізу мақсатымен үш реттен қайталанды.

4.3 Темір силикатты шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігі

Қорғасын, мыс, мышьяк пен сурьма ерігіштігінің кешенді талдауын жүргізу үшін шахталық қысқартып балқыту шарттарында қорғасын өндірісінің мыс, қорғасын құрамды жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын өңдеу кезінде алынған өнеркәсіптік штейндер мен шлактар сынамаларының фазалық, элементтік құрамы мен минералогиялық зерттеу нәтижелері пайдаланылды [37, 31-36 б.]. Жұмыста математикалық өңдеу әдістерінің заманауи тәсілдемелері кеңінен пайдаланылды.

Штейн мен шлак сынамаларын элементтік және фазалық талдау «Хеллинг» фирмасының масс-спектрометрін пайдалана отырып бөлме температурасында және индуктивті байланысқан плазмасы бар Agilent 7700 Series ICP-MS масс-спектрометрімен жүргізілді.

Ауада шыныққан қатты шлактар сынамасының беттік құрылымын зерделеу бойынша минералогиялық зерттеулер MS-46 CAMECA электронды микронды мен Neofot (Carl Zeiss AG, Germany) микроскобының пайдаланылуымен жүргізілді.

Мыс-қорғасын штейні – шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу үшін, оттегі (P_{O_2}) мен күкірттің (P_{S_2}) парциалды қысымының талап етілетін мәндерін беруге мүмкіндік беретін, CO-CO₂-SO₂ газ қоспасының динамикалық ағын әдісі пайдаланылды.

Шлак пен штейндердің өнеркәсіптік сынамаларын егжей тегжейлі кешенді минералогиялық зерттеу негізінде алынған [37, 31-36 б.] жұмыс нәтижелерінің көрсетуі бойынша, темір шлактарда сульфид (FeS), екі- және үшвалентті темір түрінде, сонымен қатар өте аз мөлшерде металл – темір арсенидтері мен антимонидтері түрінде кездеседі.

Шлакта екі және үшвалентті темірдің сандық қатынастарын нақтылау мақсатында біз қосымша зерттеулер жүргіздік, олардың мәні келесіде. Шлактан алдын ала белгілі тәсілдермен оның сульфидті құрамдастарын бөліп аламыз. Ары қарай алынған шлақты кешенді зерттеуге: химиялық және ЯГР талдау әдістерімен және минералогиялық зерттеулерге ұшыратамыз. Химиялық талдау әдісімен шлакта темірдің жалпы ($Fe_{жалпы}$) және екі валентті (Fe^{2+}) мөлшерін анықтаймыз. Алынған деректер нәтижелері бойынша, $Fe^{3+} = Fe_{жалпы} - Fe^{2+}$ айырымынан үш валентті темір (Fe^{3+}) мөлшерін есептейміз.

Шлактың ұнтақталған және қатты сынамаларын ЯГР талдау мен минералогиялық зерттеу нәтижелері химиялық талдау әдісінің деректерімен темірдің өзара кездесу түрлері бойынша жақсы үйлесімділігін көрсетті: барлық зерттелген сынамаларда шлакта екі валентті темір үлесі жалпы темір

мөлшерінің 74-78%, үшвалентті темір үлесі шлакта жалпы темір мөлшерінің ~15 % құрады.

Барлық зерттелген шлак сынамаларында жалпы темір ($Fe_{\text{жалпы}}$) мөлшері 20-24% мас. құрады. Бұл кезде шлакта Fe^{2+} мөлшерінің өзгерісі 15-18% мас. құрады. Шлактарда Fe^{3+} мөлшері 3-4% мас. аралығында өзгеріп отырды. Шлактарда Fe^{2+} және Fe^{3+} мөлшерінің аз ғана ауытқулары, шахтада қысқартылған балқыту процесінің шарттарында, балқыту өнімдерінің арасында металдар таралуына әсер ететін технологиялық көрсеткіштер тұрақты болғандығын айтуға мүмкіндік береді.

Алынған нәтижелердің пайдаланылуымен $lg(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0,196*lgP_{O_2}+0,722$ [37, 31-36 б.] теңдеуі бойынша алынған P_{O_2} есептік шамалары оттегінің парциалды қысым шамаларының – $lgP_{O_2} = -9,2$ -ден $lgP_{O_2} = -9,9$ -ға дейін (P_{O_2} , атм.) аз ғана өзгерісін көрсетеді, бұл штейнде темір мөлшерінің ауытқуларына байланысты. Оттегі парциалды қысымының орнатылған деңгейі, P_{O_2} және P_{S_2} бақыланатын мандерінің шарттарында штейн-шлак-газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу бойынша зертханалық сынақтарды жүргізу үшін пайдаланылды.

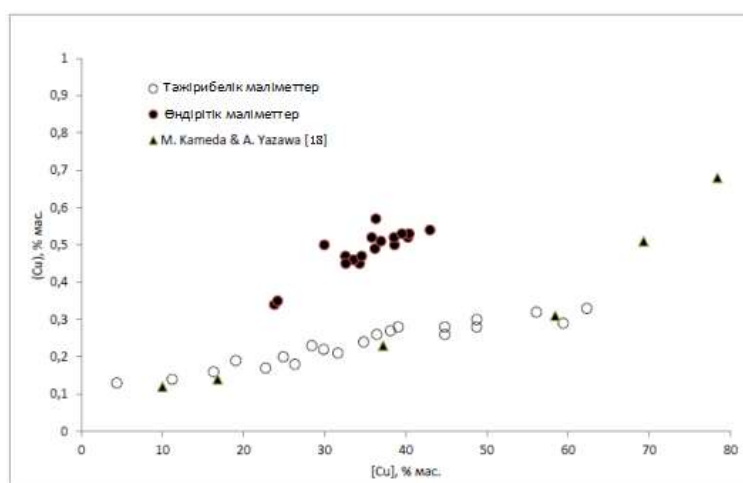
Сынақтарды жүргізу шарттары мен зерттеу нәтижелері 7 кестеде келтірілген.

Кесте 7 - $P_{O_2}=2,74*10^{-4}$ Па және $P_{S_2}=1,45*10^2$ Па берілген газ фазасы кезіндегі мыс-қорғасынды штейн – шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу нәтижелері

№	Бастапқы штейн құрамы, %		Алынған штейндегі Me мөлшері, % мас.					Алынған шлак құрамы, % мас.					
	[Cu]	[Pb]	[Cu]	[Pb]	[Fe]	[As]	[Sb]	(Cu)	(Pb)	(As)	(Sb)	(FeO)	(SiO ₂)
1.	5	25	4,37	23,08	42,57	0,21	1,01	0,13	0,37	0,13	0,28	58,93	28,43
2.	10	20	11,2	19,4	39,75	0,22	0,89	0,14	0,34	0,13	0,24	64,03	28,31
3.	15	15	16,3	13,72	39,70	0,36	1,00	0,16	0,28	0,14	0,28	59,23	27,84
4.	20	10	19,04	9,5	40,55	0,35	1,01	0,15	0,35	0,14	0,28	63,16	28,29
5.	20	20	22,71	18,31	31,27	0,51	0,62	0,17	0,39	0,16	0,17	63,33	27,74
6.	25	15	24,9	13,85	32,66	0,53	0,62	0,16	0,41	0,14	0,18	64,2	27,89
7.	30	10	31,62	8,67	31,05	0,41	0,63	0,16	0,37	0,15	0,17	59,87	29,1
8.	25	25	26,32	23,45	24,67	0,61	0,48	0,18	0,61	0,18	0,15	65,36	28,7
9.	30	20	28,4	19,21	26,02	0,58	0,49	0,18	0,47	0,18	0,14	64,29	27,4
10.	30	30	29,87	28,63	18,08	0,73	0,42	0,22	0,69	0,19	0,12	63,83	28,05
11.	35	25	36,42	23,17	16,75	0,86	0,4	0,23	0,58	0,21	0,13	64,02	27,97
12.	40	20	39,07	19,42	17,31	0,9	0,37	0,21	0,62	0,21	0,13	60,73	29,54
13.	35	35	34,8	32,86	11,08	1,01	0,34	0,24	0,93	0,23	0,1	57,9	28,78
14.	40	30	38,1	28,57	11,37	1,1	0,34	0,27	0,9	0,24	0,11	62,87	27,97
15.	45	25	44,8	23,18	9,92	1,18	0,39	0,28	0,87	0,25	0,11	66,2	29,45
16.	50	25	48,74	22,8	7,1	1,16	0,35	0,3	0,98	0,26	0,1	61,83	28,64
17.	55	20	56,09	18,62	4,16	1,37	0,38	0,32	1,18	0,29	0,11	65,73	27,13
18.	60	15	62,3	13,47	2,9	1,46	0,35	0,33	1,05	0,32	0,11	62,87	28,05
19.	45	35	44,8	33,75	2,47	1,31	0,32	0,36	1,26	0,32	0,1	63,16	29,12
20.	50	30	48,72	27,92	3,39	1,23	0,32	0,34	1,1	0,29	0,1	62,49	29,47

№	Бастапқы штейн құрамы, %		Алынған штейндегі Ме мөлшері, % мас.					Алынған шлак құрамы, % мас.					
	[Cu]	[Pb]	[Cu]	[Pb]	[Fe]	[As]	[Sb]	(Cu)	(Pb)	(As)	(Sb)	(FeO)	(SiO ₂)
21.	60	20	59,47	17,09	2,52	1,47	0,38	0,32	1,2	0,29	0,1	61,92	28,97

22 суретте көрсетілген, шлакта мыс мөлшерінің штейнде мыс мөлшеріне тәуелділігі штейнде мыс мөлшерінің жоғарылауы кезінде шлакта мыс мөлшерінің өсуін көрсетеді. Мұндағы бір қызығы, шлакта мыс ерігіштігі бойынша деректер, бастапқы штейнде мыстың қорғасынға қатынасының өзгеруіне қарамастан, бір сызықта жатады. Орнатылған заңдылықты металлургиялық процестердің теориясы мен тәжірибесінің ортақ айқындамалары тұрғысынан түсіндіруге болады.



Сурет 22 – Шлакта мыс мөлшерінің штейнде мыс мөлшеріне тәуелділігі

Штейннен шлакқа мыс ерігіштігі мыс сульфидінің тотығу реакциясының өтуі нәтижесінде жүреді:



(26) реакциясының константасы келесі өрнекпен анықталады:

$$K_{(1)} = a_{\text{CuO}_{0.5}}^2 \cdot P_{\text{SO}_2} / a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1.5}, \quad (27)$$

мұндағы: $a_{\text{CuO}_{0.5}}$ – шлакта мыс тотығының активтілігі;

$a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ – штейнде мыс сульфидінің активтілігі;

P_{SO_2} , P_{O_2} – SO_2 және оттегінің парциалды қысымы.

$a_{\text{CuO}_{0.5}}$ қатысты (27) теңдеуді шеше отырып, аламыз:

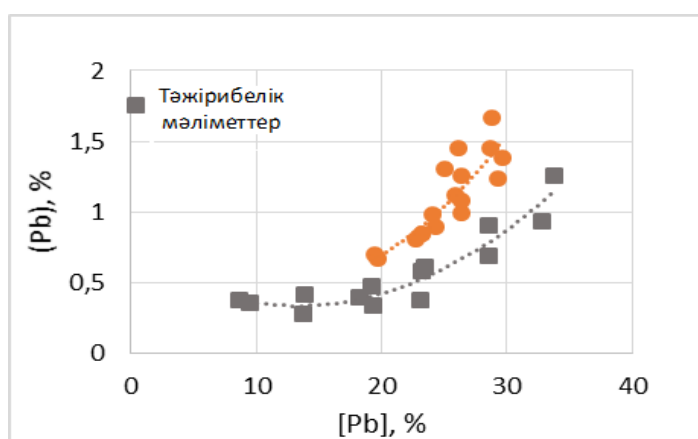
$$a_{\text{CuO}_{0.5}}^2 = a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot K_{(8)} \cdot P_{\text{O}_2}^{1.5} / P_{\text{SO}_2}. \quad (28)$$

Жүйенің тепе-теңдік шарттарында $K_{(1)}$, P_{O_2} және P_{SO_2} шамалары тұрақты, демек, шлакта мыс тотығының активтілігі мыс сульфиді активтілігінің (a_{Cu_2S}) өзгерісімен анықталады. Яғни штейнде қорғасынның кездесуі шлакта мыс ерігіштігіне тек әлсіз ғана әсер ететін болады.

Шлакта мыс мөлшері бойынша өнеркәсіптік деректердің тәжірибелік нәтижелермен салыстырғанда ауқымды жоғары болуы заңды болып келеді. 22 суретте өнеркәсіптік шлактар үшін жалпы мыс мөлшері көрсетілген (механикалық және еріген мыс жоғалымдарының қосындысы), ал тәжірибелік зерттеулер нәтижелері шлакта мыстың тек тотыққан ерігіштігінің мөлшерін бағалайды. Шлакпен жалпы мыс жоғалымының өсуі, зертханалық сынақтар температурасымен (1523 К) салыстырғанда шахталық қысқартып балқыту процесінің аса жоғары температурасының (1573 К) әсерімен де жүреді.

Тәжірибелік зерттеулер нәтижелері [55] жұмыс деректерімен жақсы сәйкес келеді, мұнда сынақтарды жүргізудің өзге тең шарттарында мыс штейнінен темірсиликатты шлакта мыс ерігіштігі зерттелген. Орнатылған заңдылықтардың ұқсас сипаты, мыс штейнінен немесе мыс-қорғасын штейнінен шлакта мыстың тотықты ерігіштігі механизмінің сақталуын көрсетеді. Мыстың тотыққан ерігіштігі, негізінен a_{Cu_2S} (28) шамасымен анықталатындықтан, алынған тәуелділіктер $Cu_2S-FeS-FeO$ және $(Cu_2S+PbS)-FeS-FeO$ жүйелерінде a_{Cu_2S} шамасының өзара жақын болуын көрсетеді.

Шлакта қорғасын мөлшерінің оның штейндегі мөлшеріне дәстүрлі тәуелділігі, 23 суретте көрініп тұрғандай, қорғасын үшін де сақталады.



Сурет 23 – Шлакта қорғасын мөлшерінің оның штейндегі мөлшеріне тәуелділігі

Өнеркәсіптік деректердің тәжірибелік деректермен салыстырмалы талдауының көрсетуі бойынша, зауыттық нәтижелер, мыс үшін тәрізді сынақты нәтижелерден жоғары болады, оны шахталық қысқартып балқытудың жоғары температурасымен түсіндіруге болады. Екінші жағынан, зауыттық тәжірибе жағдайында, шлакта қорғасынның тотыққан ерігіштігі емес, оның жалпы мөлшерінің нәтижелері (кесте 7) келтірілген. Айта кету

керек, шлакта қорғасын ерігіштігі мыспен салыстырғанда аса жоғары. Зауыттық тәжірибеге тән, штейнде қорғасынның 20-25 % мөлшерінде, шлакта қорғасын ерігіштігі 1 % дейін жоғарылайды, бұл оның шлакпен жалпы жоғалымының өсуін ауқымды арттырады.

Сынақтарды жүргізу шарттарында қорғасын сульфиді тотығуының термодинамикалық мүмкіндігін келесі реакцияның өтуімен сипаттауға болады:



(28) реакцияға қарағанда (29) реакциясының өтуі ($\Delta G^{\circ}_{1523\text{K}} = -290552,2$ Дж/моль) дұрысырақ: $\Delta G^{\circ}_{1523\text{K}} = -85372$ Дж/моль.

Жүйенің тепе-теңдігінде (29) және (30) реакцияларының тепе теңдік константалары тең $K_{(4)}=K_{(5)}$, демек, келесідей жазуға болады:

$$a_{\text{PbO}} * P_{\text{SO}_2} / a_{\text{PbS}} * P_{\text{O}_2}^{1,5} = a_{\text{PbO}} * a_{\text{FeS}} / a_{\text{PbS}} * a_{\text{FeO}}. \quad (31)$$

Сынақтар шарттарында P_{O_2} және P_{SO_2} шамаларының тіркелгенін ескеретін болсақ, (32) өрнегінің сол жақ бөлігін a_{PbO} қатысты шеше отырып, аламыз:

$$N_{\text{PbO}} = A_1 * N_{\text{PbS}}, \quad (32)$$

мұндағы, активтіліктер туындымен алмастырылған, $a = N * \gamma$;

$$A_1 - \text{тұрақты шама, } A_1 = K_{(4)} * P_{\text{O}_2} * \gamma_{\text{PbS}} / P_{\text{SO}_2} * \gamma_{\text{PbO}}.$$

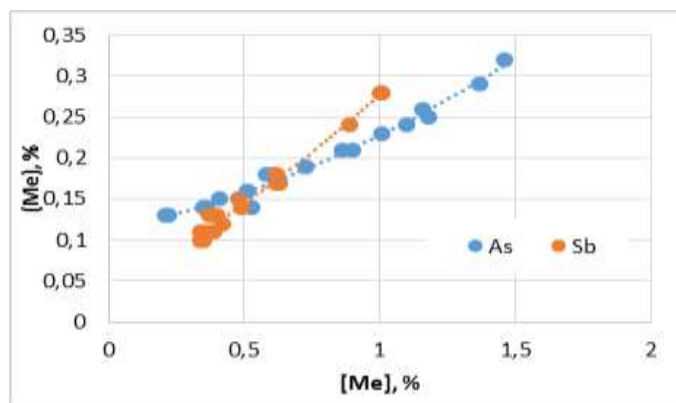
Екінші жағынан, (32) өрнегінің оң жақ бөлігін a_{PbO} қатысты шешу, келесідей жазуға мүмкіндік береді:

$$N_{\text{PbO}} = A_2 * N_{\text{PbS}} / N_{\text{FeS}}, \quad (33)$$

мұндағы, активтіліктер туындыға алмастырылған, $a = N * \gamma$;

(31) өрнектен көріп тұрғандай, шлакта қорғасын ерігіштігі штейнде қорғасын мөлшерінің өсуімен ұлғаяды. (33) өрнектің көрсетуі бойынша, штейнде қорғасын мөлшерінің төмендеуі есебінен ондағы Cu/Pb қатынасының ұлғаюы штейнде темір мөлшерін арттырады. Бұл кезде (29) реакциясының тепе-теңдігі қорғасын сульфидінің түзілу жағына қарай ығысады, бұл шлакта қорғасын мөлшерінің төмендеуіне әкеледі. Орнатылған заңдылықты, 7 кестеде келтірілген нәтижелер бойынша көру қиын емес.

Шлакта мышьяк пен сурьма мөлшерінің олардың штейндегі мөлшеріне тәуелділігі 24 суретте көрсетілген.



Сурет 24 – Шлакта As, Sb мөлшерінің оның штейндегі мөлшеріне тәуелділігі

Шлакта мышьяк пен сурьманың 0,17 % масс тең, тепе тең концентрацияларына бастапқы штейндегі олардың ~0,63 % масс мөлшерінде қол жеткізіледі. Мышьяк пен сурьма үшін сынақты деректер айтарлықтай тік сызыққа жатады. Мұнда мышьяк қисығы, сурьмаға қарағанда аса еңіс сипатқа ие. Соңғы жағдайда тәуелділік аса айқын өрнектелген.

Сынақтан кейін алынған шлактар сынамаларын минералогиялық талдау нәтижелері, ондағы мышьяқтың металдық түрінің жоқтығын көрсетті. Шлакта мышьяк силикатқа байланысқан тотық түрінде (As_2O_5) анықталды. Сурьма шлакта тотыққан және металды түрде анықталды. Мұнда соңғы түрінің шлактағы үлесі басым болып келеді.

Бұл, тотықсыздандыру шарттарында сурьманы газ фазасына айдау қиындайтының көрсетеді, сондықтан оның негізгі бөлігі шлакта металды түрде (Sb^0) шоғырланады. Бұл ереже [56] жұмыс нәтижелерімен сәйкес келеді. Сынақтарды жүргізу шарттарында сурьманың негізгі бөлігі, ешбір физика-химиялық өзгерістерге ұшырамай, штейннен шлакқа тікелей өтеді. Нәтижесінде оның шлактағы қорытынды мөлшері, кейбір ауытқулармен (оның минималды тотығуы), оның штейндегі бастапқы мөлшерімен анықталады, бұл 24 суретте байқалады. Бұл кезде штейн мен шлак арасында сурьманың айқын бөлінуін күтпесе болады.

4.4 Шлак құрамының мыс ерігіштігіне әсері

Мыс қорғасын өндірісінің айтарлықтай барлық автогенді процестерінде олардың шлакпен жалпы жоғалымы еріген және механикалық жоғалымдардың өсуімен жүреді [57]. Қосымша жабдықтың (электрлі қыздырылатын тұндырғыштар) пайдаланылуымен немесе флотациялау жолымен металдардың шлактармен жоғалымын төмендету бойынша қарастырылған шаралар қажетті тиімділікті қамтамасыз етпейді [58, 59, 60].

Шлактармен түсті металдар жоғалымы оларды өндіру экономикасына күшті әсер етеді, кәсіпорынның жалпы экологиялық мәселелерін нашарлата отырып, қоршаған ортаны қорғауға кері әсерін тигізеді. Бұл жаһандық мәселе

болғандықтан, әрбір кәсіпорын жергілікті қолжетімді ресурстар мен техникалық құралдар көмегімен шешуге тырысуда [61, 62].

Шлакпен мыс жоғалымының сұрағы мыс өндірісінің заманауи процестеріне қатысты жеткілікті толық және егжей тегжейлі зерттелген [63, 64]. Қорғасын өндірісі үшін [65], әсіресе қорғасын өндірісінің құрамы бойынша күрделі мыс, қорғасын құрамды жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын өңдеу мәселесі осы күнге дейін ашық болып қалуда. Тіпті қорғасын өндірісінің кеңінен таралған классикалық сұлбасының: агломерация – шахталық тотықсыздандырып балқыту – тазалау шегінде, агломератты шахталық тотықсыздандырып балқыту технологиясы үшін берілген сұрақ, алынатын штейндер мен шлактар құрамының шлакпен мыс және қорғасын жоғалымына әсерін бағалау тұрғысынан қосымша зерттеулердің жүргізілуін талап етуде.

Шлакпен мыс, қорғасын жоғалымы, кіріс материалдарының құрамымен, физика-химиялық құрылымымен және балқыту өнімдерінің құрамымен анықталатын объективті факторлардан бастап процесті басқаруға тәуелді болатын субъективті факторларға дейінгі бірқатар факторларға тәуелді болады [66]. Тотықтыру процестерінде шлакта жалпы мыс жоғалымдары электрохимиялық (химиялық және физикалық) және механикалық жоғалымдар қосындысымен анықталады. Мұнда электрохимиялық жоғалымдар шлакта жалпы мыс мөлшерінің 65-80% құрайды, ал механикалық – 20-35% құрайды [67]. Қорғасын балқытуға қатысты шлакпен қорғасын жоғалымын бағалау үшін мұндай тәсілдеменің ауысуы мүмкін емес болып келеді, себебі қорғасынның шлаққа өтуі механизмі өте күрделі. Әдебиеттерде шлактарда қорғасынның кездесу түрі бойынша бірегей пікір жоқ. Берілген сұрақ бойынша зерттеу нәтижелері көріністік сипатқа ие және жүйеленбеген. Мәселен [68] жұмыста шлакта қорғасынның екі кездесу түрі орнатылған: еріген (Pb^{2+}) және механикалық (PbS). Алайда [28, 135-156 б.] жұмыс нәтижелерінің көрсетуі бойынша штейн мен шлакта қорғасынның кездесу түрлері аса күрделі сипатқа ие. Авторлардың айтуынша, шлакта қорғасынның кездесу түрлері мен оның шлакпен жоғалымын бағалау кезінде, жоғарыда сипатталған жоғалым түрлерімен қатар, шлак қорғасынның еріген металл ($Pb_{мет.}$) түріндегі кездесуін қосымша ескеру қажет. Нақтылау деректері тәжірибе үшін принципіалды мәнге ие.

Жұмыста қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын шахтада қорғасынға балқыту кезінде шлак құрамының шлакпен мыс, қорғасын жоғалымына әсерін анықтау және осы жоғалымдарды болжайтын сандық математикалық модельдер тұрғызылды.

Алынған нәтижелер қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен қайтымды материалдарын шахтада қорғасынға балқытуды басқару үшін пайдаланылатын болады және шлакпен мыс және қорғасын жоғалымдарын жақсы болжауға, басқаруға мүмкіндік береді.

Зерттеу әдістері. Жұмыста «Казцинк» ЖШС шарттарында қорғасын өндірісінің мыс, қорғасын құрамды жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын өңдеудің өнеркәсіптік сынақтарының нәтижелері пайдаланылды [69]. Тұрақты пеш жұмысында алынған штейндер мен шлактар құрамының қос сынамаларының талданатын статистикалық жиынтығы 125 бақылаудан тұрды. Бұл, шлак пен штейн құрамының шлакпен мыс пен қорғасын жоғалымына әсерін сенімді бағалауға және олардың арасында сандық тәуелділіктер орнатуға мүмкіндік берді.

Шлак пен штейн құрамына тәуелді шлакпен мыс, қорғасын жоғалымын зерттеу әдістемесінің негізіне өнеркәсіптік балқытулар массивінің – штейн мен шлактар құрамының статистикалық талдауы қабылданды, ол осыған ұқсас мәселелерді талдау мен шешуде кеңінен пайдаланылатын сызықты регрессия процедурасын қамтиды [28, 236-257 б.].

Нәтижелер және оларды талқылау. Қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен қайтымды материалдарын шахталық қысқартып балқыту технологиясын ұзақ эксплуатациялау тәжірибесінің көрсетуі бойынша, негізгі шлак құрамдастарының мөлшері құрам өзгерісінің келесі аралығында болады, %: 18 - 26 SiO₂; 25-30 FeO; 5-12 ZnO; 15-21 CaO және 4-6 Al₂O₃. Штейнде мыс мөлшері 23 - 45% аралығында ауытқиды [27, 32-34 б.].

8 кестеде төменде көрсетілген сипаттамаларды талдау үшін көрнекі деректер жинағы ретінде пайдаланылған таңдамалы массивтер нәтижелері көрсетілген.

Кесте 8 – Таңдамалы массивтер нәтижелері

№	Штейн құрамы, % масс.				Шлак құрамы, % масс.						
	Cu	Pb	Zn	Fe	Cu	Pb	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO
1.	38,6	26,33	4,2	7,63	0,5	1,08	24,2	26,9	20,7	5	11,54
2.	32,55	29,34	4,24	8,94	0,47	1,24	26,49	27,53	19,7	4,84	11,72
3.	40,25	24,36	4,73	9,49	0,52	0,89	25,67	25,64	21,47	5,48	10,7
4.	36,19	26,16	4,33	8,29	0,49	1,18	25,31	26,65	18,69	5,86	11,64
5.	38,54	28,74	3,24	5,96	0,52	1,45	24,69	27,95	19,85	6,2	10,42
6.	40,41	29,66	2,96	5,62	0,53	1,38	25,78	27,2	18,08	5,83	11,52
7.	42,97	26,42	4,13	8,88	0,54	1,26	21,83	28,86	18,91	4,24	17,3
8.	29,95	25,11	4,76	12,93	0,44	1,3	25,15	31,53	15	4,87	9,94
9.	39,51	25,47	5,25	13,17	0,53	1,23	25,51	28,9	21,02	5,73	8,54
10.	34,3	23,29	6,07	12,43	0,45	0,84	26,74	27,56	19,92	6,02	7,08
11.	36,93	24,09	4,95	9,96	0,51	0,98	23,85	29,55	16,87	3,97	5,73
12.	35,8	28,76	4,24	7,87	0,52	1,35	25,6	29,2	16,61	4,13	6,41
13.	33,55	25,9	4,12	9,05	0,46	1,12	27,08	27,8	18,54	4,92	8,32
14.	23,8	19,42	6,75	13,71	0,34	0,7	27,77	26,91	17,48	5,13	9,1
15.	24,19	19,76	6,84	12,8	0,35	0,67	26,19	27,21	19,17	4,62	10,61
16.	32,59	26,36	5,07	10,78	0,45	0,99	24,57	30	17,83	3,87	10,44
17.	36,3	23,18	5,13	11,58	0,48	0,84	26,53	29,1	18,22	4,02	9,97
18.	34,55	22,74	5,23	12,24	0,47	0,81	26	29,9	17,51	4,35	10,76

Статистикалық өңдеу нәтижесінде шлақтың әрбір компонентінен, сонымен қатар шлак пен штейн құрамының жалпы әсерінен мыс пен қорғасын жоғалымын болжайтын сандық модельдер алынды. Графикалық суреттемелерде процеске тән өнеркәсіптік деректер кескінделген, олар шлак пен штейн құрамының тек сапалық өзгерісін суреттеу үшін пайдаланылады.

Шлакта SiO₂ мөлшерінің шлакпен Cu және Pb жоғалымдарына әсері. Мыс және қорғасын балқыту шлактары негізінен темірсиликатты балқымамен көрсетілген, мұнда темір мен кремнезем тотықтарының мөлшері басым. Шынайы шлак балқымаларында фаялит (2FeO*SiO₂) фазасы басым болады. Теориялық тұрғыдан [70], қатынасы O:Si = 2 болғанда, SiO₂ торы ортақ шыңы бар кремнийоттекті SiO₄ тетраэдрлерінен құралған шексіз үшөлшемді тор болып келеді. Мұнда оттегі мен кремнийдің барлық валенттіліктері толығымен өзара қаныққан. Металлургия шлактарында өзге тотықтардың кездесуі O:Si қатынасын арттырады. Нәтижесінде реттелген кремний-оттегі торының бұзылуы және Si_xO_y^{z-} типті кешенді кремний-оттекті аниондардың түзілуі жүреді. Өртүрлі күрделілік дәрежесіне ие бола отырып, кремний-оттекті аниондар негіздік тотықтар қатысында келесі сұлба бойынша диссоциацияланады: Si₆O₁₈¹²⁻ → Si₄O₁₂⁸⁻ → Si₃O₉⁶⁻ → Si₂O₇⁶⁻ → SiO₄⁴⁻. Бұл өнеркәсіптік шлактарда SiO₂ оқшауланған молекулаларын айқын мүмкін еместігінің себебі болып табылады. Кремний-оттекті аниондар түзілуінің сипатталған механизмі шлақтың физика-химиялық қасиеттерінің өзгерісін анықтайды, ол, қорытындысында, түсті металдардың шлакпен жалпы жоғалымын анықтайды.

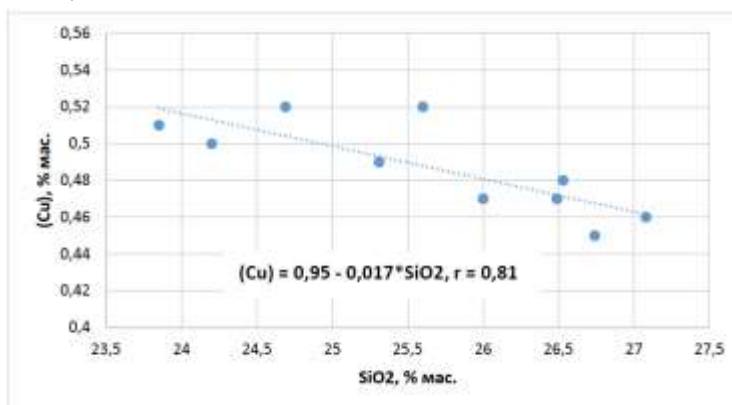
Математикалық өңдеу нәтижесінде алынған, шлакта мыс пен қорғасын мөлшерінің SiO₂ мөлшеріне тәуелділік теңдеулері келесі түрге ие:

$$(Cu) = 0,95 - 0,017 (SiO_2), \quad r = 0,81 \quad (34)$$

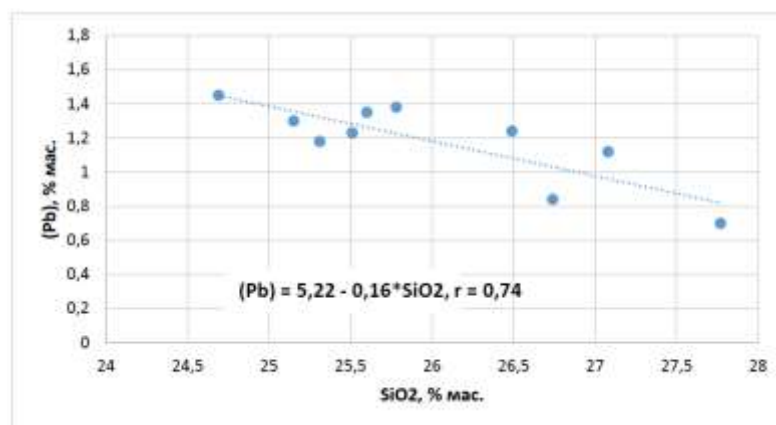
$$(Pb) = 5,22 - 0,16 (SiO_2), \quad r = 0,74. \quad (35)$$

(34) және (35) теңдеулерінің жоғары корреляция коэффициенттері $r=0,81$ және $r=0,74$ ізделінді шамалардың арасындағы күшті байланысты көрсетеді.

Шлакта мыс, қорғасын мөлшерінің SiO₂ мөлшеріне тәуелділігі 25 суретте көрсетілген.



А)

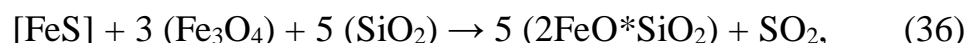


Б)

Сурет 25 – Шлакта мыс (А) және қорғасын (Б) мөлшерінің ондағы SiO₂ мөлшеріне тәуелділігі

Көрініп тұрғандай, шлакта SiO₂ мөлшерінің өсуімен шлакпен мыс және қорғасын жоғалымы төмендейді. Берілген құбылысты келесі пікірлерге сәйкес түсіндіруге болады.

Қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын тотықсыздандырып балқыту кезінде, сульфидтер тотығуының негізгі агенті конвертерлі шлакпен енгізілетін қатты оттегі (Fe₃O₄) болып табылады. Балқытудың бастапқы шихтасында оның үлесі жеткілікті жоғары және ~25% құрайды [70, 34-42 б.]. Балқыту кезінде, фазалардың бөліну шекарасында штейн мен шлак арасында қатты оттегі (Fe₃O₄) темір сульфидімен келесі реакция бойынша әрекеттесуге түсе отырып:



оның тепе-теңдігін оң жаққа ығыстырады. (36) реакцияның өтуі нәтижесінде шлак балқымасының тотықтыру потенциалы азаяды, бұл мыс пен қорғасын сульфидтерінің оның тотықтарына дейін тотығу жылдамдығының төмендеуіне әкеледі. Демек, шлакта мыс пен қорғасынның химиялық еріген жоғалымдары төмендейді.

Шлакта SiO₂ мөлшерінің ұлғаюы Si-O анионды кешендерінің түзілуіне әкеледі, олардың кездесуі штейн мен шлактың фазалық шекарасы арқылы электрондардың иондық алмасуын азайтады. Бұл кезде шлактың шекаралас қабатында штейннің беттік керілісінің ұлғаюы жүреді. Оған қоса, шлакта мөлшерінің жоғарылауы, фаялиттің түзілу мүмкіндігін ұлғайтады, бұл кермний-оттекті тор құрылымының бұзылуына әкеледі және шлак тұтқырлығының төмендеуіне апарады [70, 34-42 б.]. Осы шарттардың нәтижесінде шлакта мыс пен қорғасынның дисперсті штейн тамшыларының коалесценциясы жақсарады, салдарынан MeS түрінде металдардың механикалық жоғалымдары азаяды.

Шлакта FeO мөлшерінің шлакпен Cu және Pb жоғалымына әсері. Шлакта мыс, қорғасын мөлшері мен шлакта FeO мөлшерінің арасындағы сызықтық корреляция теңдеулері келесі түрге ие:

$$(Cu) = 0,088 + 0,014 (FeO), \quad r = 0,63 \quad (37)$$

$$(Pb) = 0,04 (FeO) - 0,37, \quad r = 0,83. \quad (38)$$

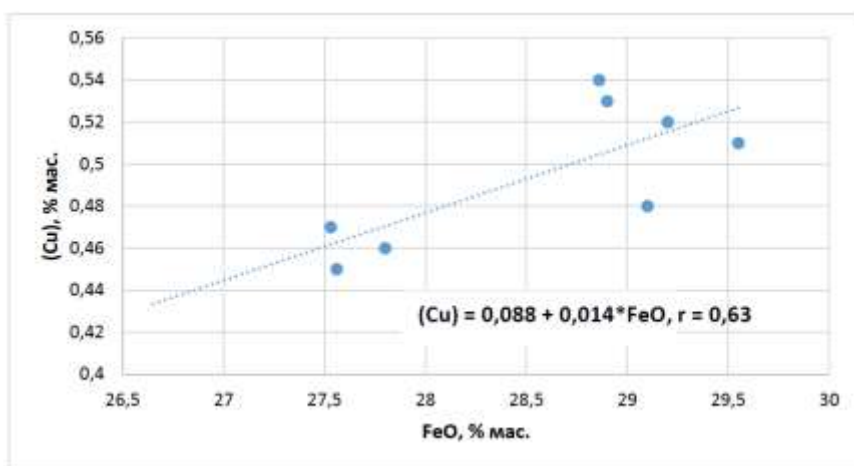
(37), (38) теңдеулерінің жоғары сызықтық корреляция коэффициенттері шлакта мыс, қорғасын мөлшерінің ондағы FeO мөлшерімен тығыз байланысын көрсетеді.

Шлакта FeO мөлшерінің ұлғаюы мыс және қорғасын сульфидтерімен FeO арасындағы алмасу реакциясының өтуіне әсер етеді, бұл шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігінің жоғарылауын шарттайды [71, 72]:

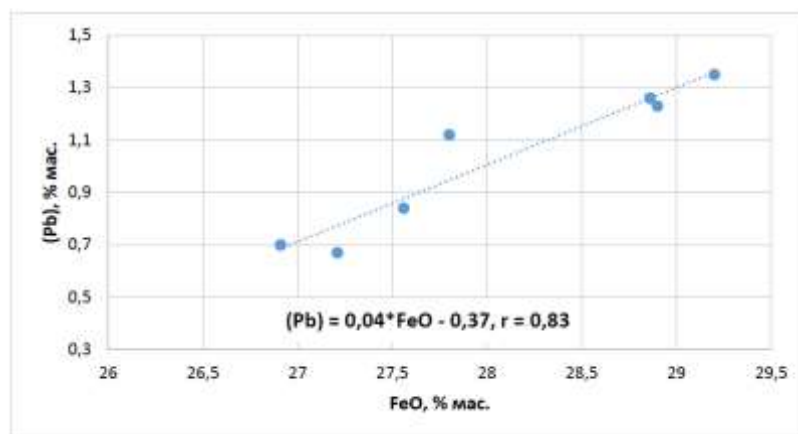


Оған қоса, шлакта мөлшерінің ұлғаюы темір тотығына бай ионды-электронды облыстың кеңеюіне әкеледі, олар мыс, қорғасын сульфидтерінің ерігіштігіне тікелей байланыста болады, демек, штейн мен шлақтың бөліну шекарасында электрондық алмасуды арттырады. Бұл штейн мен шлак арасында фазалардың бөліну шекарасында беттік керілістің кішіреюіне әкеледі. Штейн мен шлак қабаттануының нашарлауы шлакта мыс, қорғасынның механикалық жоғалымдарын ұлғайтады.

26 суретте келтірілген шлакта мыс пен қорғасын мөлшерінің шлактағы FeO мөлшеріне тәуелділігі айтылған болжамдарды толығымен растайды.



А)



Б)

Сурет 26 – Шлакта мыс (А) және қорғасын (Б) мөлшерінің ондағы FeO мөлшеріне тәуелділігі

Шлакта CaO мөлшерінің әсері. Шлакта мыс, қорғасын мөлшерінің CaO мөлшеріне тәуелділігін сипаттайтын сызықтық корреляция теңдеулері келесі түрге ие:

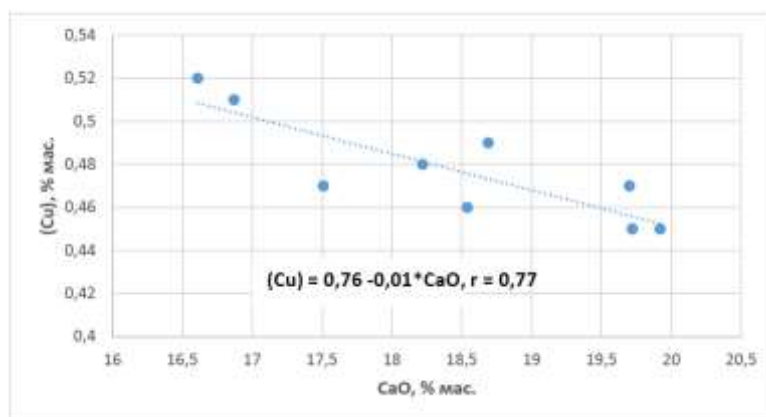
$$(Cu) = 0,76 - 0,01 (CaO), \quad r = 0,77 \quad (40)$$

$$(Pb) = 2,35 - 0,06 (CaO), \quad r = 0,76. \quad (41)$$

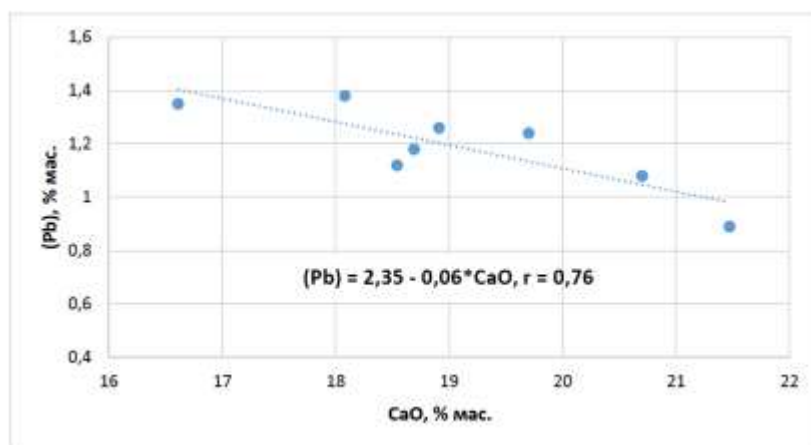
(40) және (41) теңдеулерінің жоғары жұптық корреляция коэффициенттері $r=0,77$ және $r=0,76$ шлакта мыс, қорғасын мөлшерінің CaO мөлшерімен тығыз байланысын көрсетеді.

27 суретте шлакта мыс, қорғасын мөлшерінің ондағы CaO мөлшеріне тәуелділігі көрсетілген.

(40), (41) теңдеулері нәтижелерінен және 26 суреттен көрініп тұрғандай, шлакта CaO мөлшерінің артуы шлакпен мыс және қорғасын жоғалымын төмендетеді.



А)



Б)

Сурет 27 – Шлакта мыс (А) және қорғасын (Б) мөлшерінің ондағы СаО мөлшеріне тәуелділігі

Шлакта күшті катиондар-модификаторлардың (Ca^{2+}) ұлғаюы кремний-оттекті тор құрылымының бұзылуына әкеледі, бұл шлак тұтқырлығының төмендеуіне әкеледі. Нәтижесінде, шлакта мыс пен қорғасынның механикалық жоғалымдары төмендейді, демек, олардың жалпы шлакпен жоғалымы төмендейтін болады.

Шлакта Al_2O_3 мөлшерінің әсері. Балқыту кезінде шлакта Al_2O_3 кездесуі, негізінен агрессивті штейн-шлак балқымасының пеш футеровкасымен әрекеттесуі есебінен шартталған. Таңдамалы массивтің келтірілген деректерінен (кесте 8) көрініп тұрғандай, шлакта алюминий тотығының мөлшері өте аз және шағын аралықта ауытқиды.

Шлакта мыс, қорғасын мөлшері мен Al_2O_3 мөлшерінің арасындағы жұптық корреляция теңдеулері күшті байланысты көрсетті. Мыс үшін бұл байланыс аса күшті көрсетілген ($r = 0,81$):

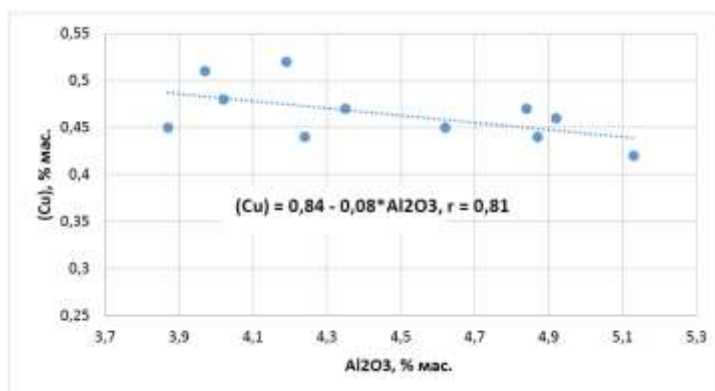
$$(\text{Cu}) = 0,84 - 0,08 (\text{Al}_2\text{O}_3), \quad r = 0,81, \quad (43)$$

$$(\text{Pb}) = 1,80 - 0,15 (\text{Al}_2\text{O}_3), \quad r = 0,72. \quad (44)$$

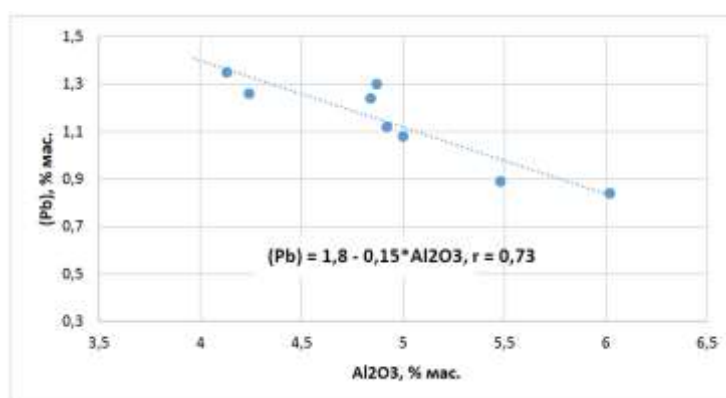
(43), (44) теңдеулерден көрініп тұрғандай, Al_2O_3 жағдайында оның шлакта мыс пен қорғасын жоғалымына әсері де, жоғарыда қарастырылған өзге шлак компоненттерінің әсері тәрізді маңызды. 28 суретте көрініп тұрғандай, шлакта Al_2O_3 мөлшерінің жоғарылауымен шлакпен мыс және қорғасынның жоғалымы төмендейді.

Орнатылған заңдылық, шлакта Al_2O_3 мөлшерінің артуы Al^{3+} иондарының жоғары иондану потенциалына ие Al-O тұрақты кешендерінің түзілуіне әкелуімен түсіндіріледі. Бұл кешендердің пайда болуы шлак балқымасының тотықтыру потенциалын төмендетеді, және сәйкесінше бұл кезде мыс пен қорғасын сульфидтерінің тотығуы азаяды. Мұндай кешендердің ұлғаюымен қатар, тұтқырлығының төмендеуінің есебінен шлак

балқымасының беттік керілісі жоғарылайды, бұл шлакпен мыс пен қорғасынның механикалық жоғалымының төмендеуіне әкеледі [73, 74].



А)



Б)

Сурет 28 – Шлакта мыс (А) және қорғасын (Б) мөлшерінің ондағы Al_2O_3 мөлшеріне тәуелділігі

Шлакта ZnO мөлшерінің әсері. Мырыш тотығының мөлшеріне тәуелді шлакпен мыс және қорғасын жоғалымын бағалау кезінде айқын көрінетін тәуелділікті орнату мүмкін болған жоқ. Дегенмен, шлакта мыс пен қорғасын мөлшеріне ZnO әсері, шлак пен штейн құрамына тәуелді мыс пен қорғасын жоғалымын сипаттайтын көптік корреляцияның нәтижелі моделін тұрғызу кезінде ескерілді.

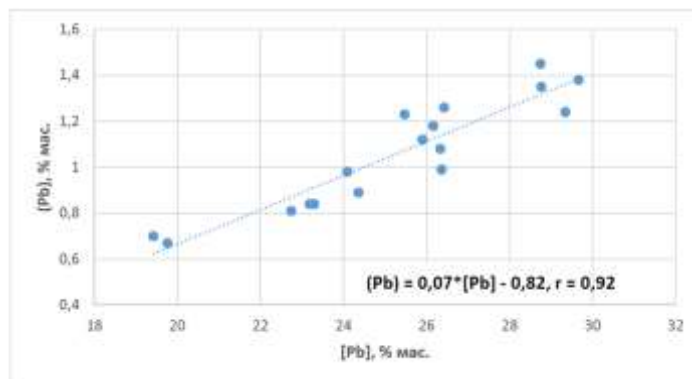
Штейнде мыс, қорғасын мөлшерінің олардың шлактағы мөлшеріне әсері. Өнеркәсіптік деректерді математикалық өңдеу нәтижесінде, шлакта мыс, қорғасын мөлшерін сипаттайтын теңдеулер алынды. Алынған теңдеулер келесі түрге ие:

$$(Cu) = 0,004 [Cu] + 0,36, \quad r = 0,3, \quad (45)$$

$$(Pb) = 0,07 [Pb] - 0,82, \quad r = 0,92. \quad (46)$$

$(Me) - f [Me]$ типті дәстүрлі тәуелділіктің, мыс үшін, қарастырылып отырған шамалар арасында орташа байланыстың көрсетуі қызығушылық

тудырды, ал қорғасын үшін, мұндай тәуелділік, жоғары корреляция коэффициентімен $r = 0,92$ шлакта қорғасын мөлшерінің оның штейндегі мөлшеріне тікелей тәуелділігін жеткілікті айқын сипаттайды (сурет 29).



Сурет 29 – Шлакта қорғасын мөлшерінің оның штейндегі мөлшеріне тәуелділігі

Мыс жағдайында, (49) теңдеудің жұпты корреляция коэффициентінің мәні талдауға түскен көрсеткіштер арасында әлсіз байланысты ($r = 0,3$) көрсетеді. Бұл, шахталық қысқартып балқыту кезінде штейндегі мөлшеріне тәуелді шлакпен мыс жоғалымын болжаудың бірмәнді тәсілдемесінің дұрыс еместігін көрсетеді. Біздің ойымызша, шлакта мыс мөлшері мен оның штейндегі мөлшері арасындағы тығыз корреляцияның жоқтығы, [75] жұмыста қабылданғандай жалпы теориялық тұжырымдамалар негізінде шлакқа мыстың өту механизмін бірмағыналы түсіндіруге мүмкіндік бермейді, керісінше берілген механизмі нақтылау мақсатында аса егжей-тегжейлі зерттеулердің жүргізілуін талап етеді.

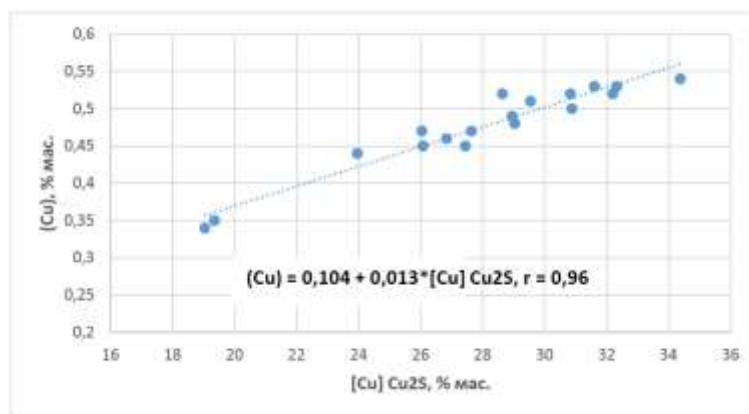
Шлактағы мыс мөлшері мен оның штейндегі мыс мөлшері арасындағы әлсіз байланыс, штейнде мыс тек сульфид түрінде ғана емес, басқа түрде де кездесетіндігін көрсетеді. $(Cu) = f [Cu]$ тәуелділігін тұрғызу үшін штейндегі мыстың жалпы мөлшерін емес, тек сульфидке байланысқан мөлшерін ескеру қажет.

[32, 35-43 б.] жұмыста орнатылғандай, мыс штейнде әртүрлі түрде: жалпы мөлшерінің 80% дейін сульфид (Cu_2S) түрінде, ~15% металдық түрде (интерметаллидтер үлесі) және шамамен 5% мыс ферриттері түрінде кездеседі. Осы нәтижелерді ескере отырып, біз әрбір жеке алынған штейн сынамасында сульфидті мыс құрамдасының шамасын есептедік. Кейінгі сараптамалар шлакта мыс мөлшерінің оның штейнде сульфидпен байланысқан мөлшеріне тәуелділігін тұрғызумен аяқталды. Математикалық өңдеу нәтижесінде, қарастырылып отырған көрсеткіштер арасында күшті байланысты көрсететін, жоғары корреляция коэффициентімен $r = 0,96$ теңдеу алынды:

$$(Cu) = 0,104 + 0,013 [Cu]_{Cu_2S}, \quad r = 0,96, \quad (47)$$

мұндағы $[Cu]_{Cu_2S}$ – штейнде сульфид түріндегі мыс мөлшері

30 суретте көрініп тұрғандай, шлакта мыс мөлшері штейнде мыс мөлшерінің жоғарылауымен ұлғаяды.



Сурет 30 – Шлакта мыс мөлшерінің оның штейндегі мөлшеріне тәуелділігі

Алынған нәтижелер, қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын шахталық қысқартып балқыту кезінде де $(Me) = f[Me]$ типті дәстүрлі тәуелділік мыс үшін де сақталатынын көрсетеді.

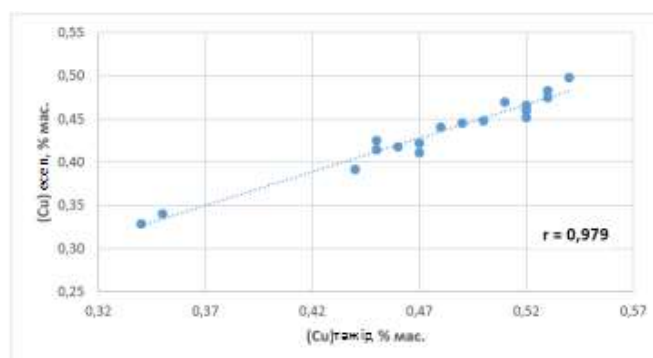
Регрессиялық талдау теңдеуінің негізінде шлак құрамы мен штейндегі мыс мөлшеріне тәуелді шлакта мыс мөлшерін анықтау. Жеке шлак компоненттері мөлшерінің функциясы ретінде көрсетілген, шлакта мыс пен қорғасын жоғалымын болжау үшін алынған есептік тәуелділіктерді, өзге барлық қосылыстардың тұрақты мөлшерінің шарттарында, әрбір шлак компонентінің әсері жөнінде шамалас бағасын алу үшін ғана пайдалануға болады. Екінші жағынан, шлакпен мыс пен қорғасын жоғалымы жөніндегі маңызды ақпаратты, штейн құрамына тәуелді шлакта мыс, қорғасын мөлшерін және барлық шлак компоненттерінің өзара әсерін сай болжайтын, сандық математикалық модельдерді тұрғызу жолымен алуға болады. Осының ескерілуімен, статистикалық өнеркәсіптік деректерді математикалық өңдеу нәтижесінде біз көптік корреляция теңдеуін тұрғыздық, ол келесі түрге ие:

$$(Cu) = 0,22 - 0,001 * ZnO + 0,001 * SiO_2 - 0,0005 * FeO - 0,003 * CaO + 0,002 * Al_2O_3 + 0,01 * [Cu], r = 0,94 \quad (48)$$

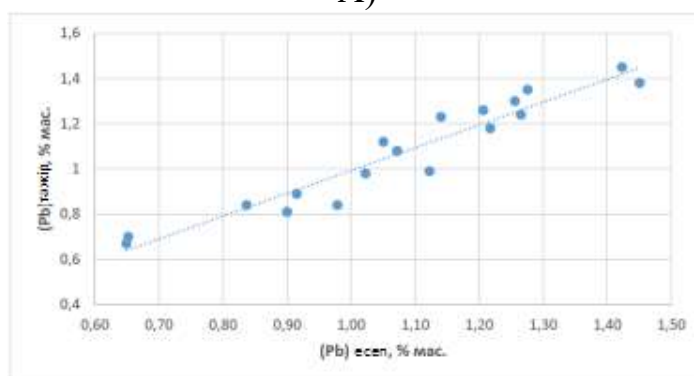
$$(Pb) = - 0,658 + 0,005 * ZnO - 0,023 * SiO_2 + 0,027 * FeO - 0,03 * CaO + 0,123 * Al_2O_3 + 0,063 * [Pb], r = 0,95. \quad (49)$$

(48), (49) теңдеулері шлак құрамы мен штейнде мыс мөлшеріне тәуелді шлакта мыс пен қорғасын мөлшерін болжауға мүмкіндік береді. Алынған модельдердің дәлдігін тексеру үшін, есептік жолмен алынған шлакта мыс пен қорғасын мөлшері шамаларының өнеркәсіптік деректермен салыстырмалы талдауы жүргізілді. Салыстырмалы талдау жүргізу барысында, статистикалық өңдеуге қатыспаған өнеркәсіптік массивтің жалпы іріктемелі деректері пайдаланылды.

Шлакта мыс пен қорғасын мөлшерінің тәжірибелік ($Me_{\text{тәж}}$) және есептік шамаларының ($Me_{\text{есеп}}$) арасындағы тәуелділік 31 суретте көрсетілген.



А)



Б)

Сурет 31 – Шлакта мыс (А) пен қорғасын (Б) мөлшерінің өнеркәсіптік және есептік шамаларының тәуелділігі

Мыс үшін $r = 0,979$ және қорғасын үшін $r = 0,96$ тең ($Me_{\text{тәж}}$) және ($Me_{\text{есеп}}$) арасындағы корреляция коэффициенттерінің жоғары есептік шамалары, шлак пен штейн құрамына тәуелді.

Алынған теңдеулердің тәжірибеде пайдаланылуы, қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын шахтада балқыту процестерінің технологиялық көрсеткіштерін оңтайландыру жолымен пирометаллургиялық мыс және қорғасын өндірісінің жалпы басқарылуын жақсартуға мүмкіндік береді.

4.5 Штейн мен шлак арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы

Шынайы шарттарда құрамы бойынша күрделі штейннен шлаққа бағалы металдардың өтуі механизмі күрделі механизм болып келеді. Мұнда, алмасу реакцияларымен шлакта металдардың еруін анықтау мүмкін болмаған кезде, балқыту өнімдері арасында металдардың таралу коэффициентін есептеуді пайдалану ыңғайлы. Мұндай тәсілдеме процеске қатысатын балқыту өнімдерінің күрделі сипатына байланысты металлургиялық тәжірибеде жиі пайдаланылады. Оттекті және күкіртті потенциалдардың бақыланатын шамаларында шлак пен мыс штейні фазаларының фазалық тепе-теңдігін

зерттеу шлакта мыс ерігіштігін және штейн мен шлак фазалары арасында түсті және ілеспелі элементтердің таралуын термодинамикалық бағалау үшін тәжірибелік мәнге ие.

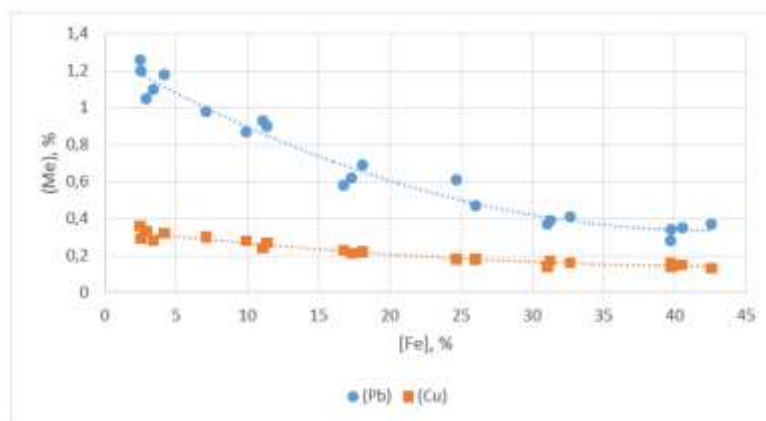
Мыс штейні – темірсиликатты шлак жүйесінің фазалық тепе-теңдігін зерттеуге бірқатар жұмыстар арналған [76-79], олар ауамен үрлеудің қатысында шарттардың шектелген аралығында жүргізілген. Нақты шарттарда басым болатын металл ерігіштігінің қайсыбір механизміне жалпы баға беру, балқыту өнімдері арасында металдардың таралу коэффициентіне анықтама беруге мүмкіндік береді. Алайда, көптеген авторлар, металдардың таралу коэффициентін анықтай отырып, оған тек шлак құрамының әсерін зерттеумен шектелді. Мәселен [80] жұмыста, бөлініп таралу коэффициентінің есебі негізінде, сульфидті мыс концентраттарын балқыту кезінде металдар тәртібін болжауға мүмкіндік беретін мыс, қорғасын, мышьяк, сурьма мен бірқатар өзге ілеспелі элементтер үшін көптік корреляция теңдеулері тұрғызылды. Сөзсіз, нәтижелер үлкен тәжірибелік қолданысқа ие және шлакта мыс жоғалымдары қосымша төмендетілуі мүмкін болатын балқытудың оңтайлы шарттарын алуда негіз ретінде пайдаланылуы мүмкін. Дегенмен, мыс пен ілеспелі металдар таралуына штейн құрамының әсері жөнінде деректердің жоқтығы қосымша зерттеулердің жүргізілуін талап етеді. Оған қоса, тіпті жеткілікті толық зерттелген мыс штейні – шлак жүйесінің шегінде, шлактарда металдар ерігіштігінің термодинамикалық шегін және олардың шлак пен штейн арасында таралуын анықтайтын, күкірт пен оттегі парциалды қысымының бақыланатын шамаларының тотықсыздандыру шарттарында алынған, фазалық тепе-теңдік жөнінде деректер жоқ. Бұл бос орын да қосымша зерттеулердің жүргізілуін және штейн мен шлак арасында ілеспелі металдар таралуын зерттеу шегін кеңейтуді талап етеді, ілеспелі металдардың бастапқы шикізатта мөлшерінің жоғары болуынан, олардың балқыту кезіндегі тәртібі процестің жалпы технологиялық көрсеткіштеріне негізделген әсерін тигізеді.

Ерекше өзектілікке, қорғасын шикізатын штейнге тотықсыздандыру процестеріне қатысты мыс-қорғасын штейні – шлак жүйесінің фазалық тепе-теңдігін зерттеу ие, мұнда алынатын штейндер құрамында қорғасын, мышьяк, сурьма мен өзге ілеспелі металдар мөлшері жоғары болады. Техникалық әдебиетте мыс-, қорғасын құрамды шикізатты тотықсыздандырып балқытуда қолданылатын P_{O_2} және P_{S_2} бақыланатын шамаларының шарттарында көрсетілген жүйені зерттеу бойынша деректердің жоқтығы, үлкен тәжірибелік қызығушылықты тудыруда және балқыту кезінде ілеспелі элементтердің тәртібін зерттеу қажеттілігін күшейтуде. Бірқатар деректер ертеректе орындалған жұмыстарда [38, 30-33 б.; 47, 35-42 б.] бізбен алынған және жарияланған, мұнда мыс-қорғасын штейні – темірсиликатты шлак – газ фазасы жүйесін зерттеудің жаңа әдістемесі және тотықсыздандыру шарттарында мыс, мыс-қорғасын штейнінен темірсиликатты шлаққа мыс пен қорғасын ерігіштігі бойынша нәтижелер егжей тегжейлі көрсетілген.

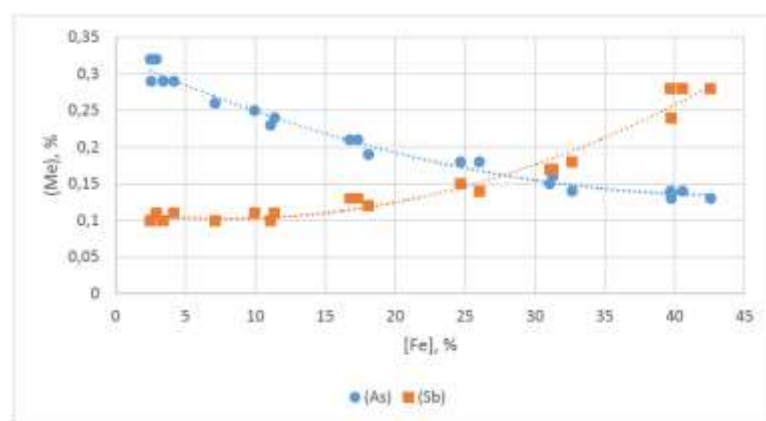
Мыс штейні мен шлак арасында мыс таралуының дәстүрлі талдауы, негізінен, қалыпты міндет болып келеді, ол штейн мен шлак құрамына металл таралуының тәуелділігін тұрғызумен шектеледі. Мұнда, металл таралуына әсер ететін, штейн құрамының негізгі көрсеткіші ретінде ондағы мыс мөлшері қабылданады. Берілген тәсілдеме, минималды қоспалар мөлшерімен таза мыс штейндерімен тепе-теңдікті зерделеу жағдайында ғана нақты өлшемдерді береді. Біздің ойымызша, металлургиялық процестерде металдар тәртібін талдау үшін, штейн құрамының негізгі индикаторы ретінде штейндегі темір мөлшері аса орынды болып келеді. Бұл тәсілдеме мыс-қорғасын штейні – шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеуде принципіалды мәнге ие. Бұл бірқатар себептерге байланысты. Біріншіден, мыс – қорғасын штейнінің құрамында, штейнде мысты сұйылтатын, қорғасын, мырыш, мышьяк пен сурьма тәрізді ілеспелі элементтердің жоғары мөлшері кездеседі. Екіншіден, штейндегі темір мөлшері оның тотығу дәрежесін және шлакқа фаялит түрінде өтуін көрсетеді. Үшіншіден, штейндегі темір мөлшері оттекті потенциал (P_{O_2}) көрсеткіші болып табылады, ол темірдің тотықсыздану ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) шарттарын анықтайды және шлакпен мыс және қорғасын жоғалымын бақылайды. Шлакта мыс пен ілеспелі металдар-қоспалар – қорғасын, мышьяк пен сурьма мөлшерінің және штейнде темір мөлшерінің арасындағы жеткілікті жоғары корреляция (сурет 33) таңдалған тәсілдемені жақсы дәлелдейді.

32 суретте (А) келтірілген шлакта мыс пен қорғасын мөлшерінің штейнде темір мөлшеріне тәуелділіктері қисықтар жүрісінің жалпы сипатын көрсетеді: штейнде темір мөлшерінің өсуімен шлакта мыс пен қорғасын мөлшері төмендейді. Штейнде темір мөлшерінің 3 - 43% дейін өзгеру аралығында мыс мөлшерінің абсолютті төмендеуі (~0,2%), қорғасымен – 0,9% салыстырғанда біршама төмен, бұл штейнде темір мөлшерінің шлакпен қорғасын жоғалымына басым әсерін көрсетеді. Мышьяк пен сурьма үшін орнатылған заңдылықтар (сурет 32 (Б)) біршама өзгеше: штейнде темір мөлшері ұлғайғанда шлакта мышьяк мөлшері төмендейді, ал сурьма үшін – оның шлактағы мөлшері артады. Мұнда, штейнде темір мөлшерінің аз (3 - 18%) облысында шлакта сурьма мөлшері айтарлықтай өзгермейді және бір деңгейде – 0,1% қалады.

32 суретте көрініп тұрғандай, шлакта қорғасын, мышьяк пен сурьма мөлшерінің штейнде темір мөлшеріне тәуелділігі, мысқа қарағанда айқын сипатқа ие. Бұл жүйенің тотығу (Fe^{3+}/Fe^{2+}) дәрежесінің өзгерісімен тығыз байланысқан оттекті потенциалдың, мыс-қорғасын штейнінен шлакқа қорғасын, мышьяк пен сурьма ерігіштігінің жалпы механизміне басым әсерін көрсетеді. Алынған нәтижелер [80, 78-80 б.] жұмыс деректерімен жақсы үйлеседі және штейндегі темір мөлшерінің әсер ету тұрғысынан мыс-қорғасын штейндерінен шлакқа Cu, Pb, As және Sb ерігіштігінің механизмін талқылау шекарасын кеңейтеді.



(А)



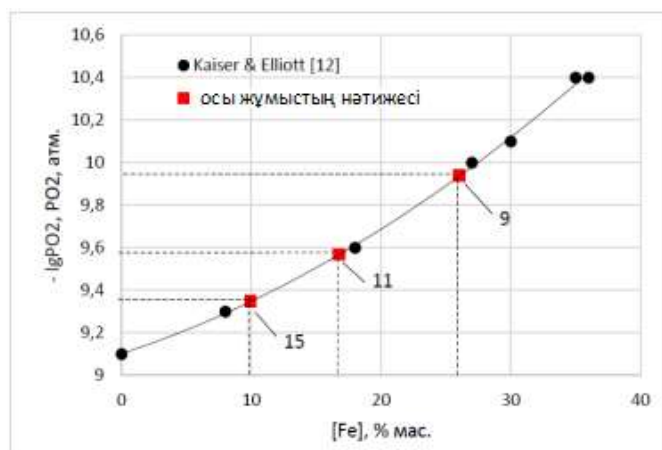
(Б)

Сурет 32 – Шлакта мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьма мөлшерінің штейнде темір мөлшеріне тәуелділігі

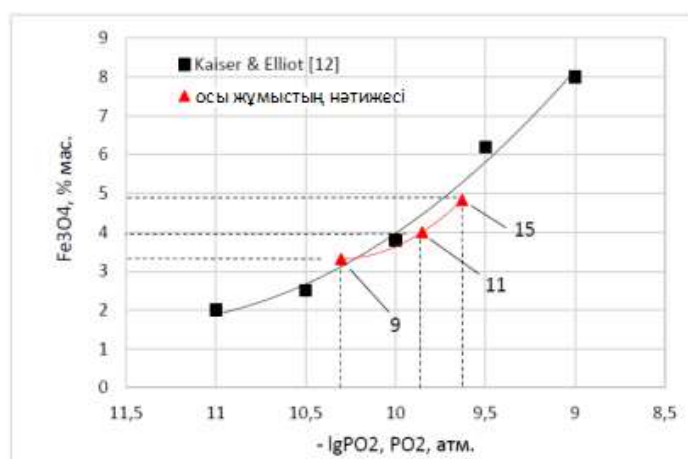
Мыс-қорғасын штейнінен шлаққа мыс ерігіштігі бойынша нәтижелер талдауының көрсетуі бойынша, қисық сипаты, мыс штейнінен шлаққа мыстың ерігіштігіне ұқсас жүрісті сипаттайды. Бұл мыс және мыс-қорғасын штейдерінен шлаққа мыс ерігіштігі бойынша нәтижелердің салыстырмалы талдауын жүргізуге мүмкіндік береді.

Күкірт (P_{S_2}) пен оттегінің (P_{O_2}) бақыланатын потенциалында мыс балқыту үшін қызығушылық тудыратын, штейн құрамы өзгерісінің кең диапазонында Cu-Fe-S-O жүйесінің тепе-теңдігі [81] жұмыста зерттелген. 33 суреттен көрініп тұрғандай, тұрақты температурада (1523 К) және $P_{S_2}=10^{-2}$ атм. тіркелген мәнінде және 1 атм жалпы қысымда, штейннің тотығуы дәрежесі оттекті потенциалмен анықталады.

1523 К кезінде P_{O_2} қысымының FeO-SiO₂ жүйесінде кездесетін құрамы мен фазалар арасындағы авторлармен орнатылған байланыс шлақ құрамы мен оттекті потенциал өзгерісінің салыстырмалы шағын аралығын көрсетеді (сурет 34).



Сурет 33 – T=1523 К кезінде оттегі парциалды қысымы мен штейнде темір мөлшерінің арасындағы байланыс



Сурет 34 – T=1523 К кезінде оттегі парциалды қысымының мөлшері мен шлакта магнетит мөлшерінің арасындағы байланыс

Оттекті потенциалдың ұлғаюымен темір сұйық шлакта үш валентті күйге дейін магнетитпен ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) қаныққанша тотығады. Бұл шлақтың кремнеземмен (30% дейін) қанығуы шарттарында, темірсиликатты шлак оттекті потенциалға және ондағы кездесетін үшвалентті темір мөлшеріне қатты сезімтал болатындығын көрсетеді. Демек, шлакта Fe^{3+} мөлшері, шлак жүйесінің құрамы мен оттекті потенциалының өзгерісіне әсер ететін негізгі индикатор болып табылады.

Екі және үшвалентті темірдің сандық қатынасын анықтау үшін бізбен шахтада қысқартылған балқытудың мыс-қорғасын штейнінің құрамына тән, таңдамалы шлактар сынамаларының (№9, №11, №15, кесте 9) құрамын химиялық, ЯГР талдау және минералогиялық зерттеу әдістерімен кешенді зерттеу жүргізілді.

Химиялық талдау әдісімен шлакта жалпы ($\text{Fe}_{\text{жалпы}}$) және эквивалентті темір (Fe^{2+}) мөлшерін анықтадық. Алынған деректер нәтижелері бойынша

шлакта үшвалентті темір (Fe^{3+}) мөлшерін айырмасы бойынша есептейміз:
 $\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}_{\text{жалпы}} - \text{Fe}^{2+}$.

ЯГР талдау және минералогиялық талдау нәтижелері өзара және химиялық талдау әдісінің деректерімен жақсы үйлесімділігін көрсетті (кесте 9).

Кесте 9 – Шлакта темірдің кездесу түрлерінің нәтижелері

Шлак нөмері	Штейндегі темір мөлшері, % масс.	– lgP_{O_2} , P_{O_2} , атм.	Шлактың химиялық талдауы, % масс.				– lgP_{O_2} , P_{O_2} , атм. (есептеу)	Минералогиялық зерттеулер		[47] жұмыстың нәтижесі
			Fe жалпы	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe_3O_4		FeO	Fe_3O_4	Fe_3O_4
1	26,02	9,9	50,0	47,6	2,4	3,3	10,30	59,8	3,6	3,1
2	16,75	9,58	49,8	46,9	2,9	4,0	9,85	62,4	3,8	4,5
3	9,92	9,38	54,7	51,2	3,5	4,8	9,63	64,3	4,7	5,1

Шлакта Fe^{2+} және Fe^{3+} мөлшері бойынша нәтижелер мен $\text{lg}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,196 * \text{lgP}_{\text{O}_2} + 0,722$ [47, 35-42 б.] теңдеуін пайдалана отырып, оттекті потенциалдың шамалары есептелді, олар 10 кестеде келтірілген.

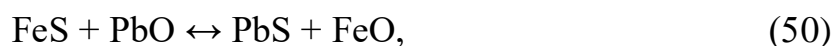
Берілген жұмыс нәтижелерінің [82] деректерімен жақсы сәйкес келуі, мыс және мыс-қорғасын штейнінен шлакқа мыс ерігіштігі механизмінің ортақ сипаты жөнінде жоғарыда келтірілген тұжырымдаманы растайды.

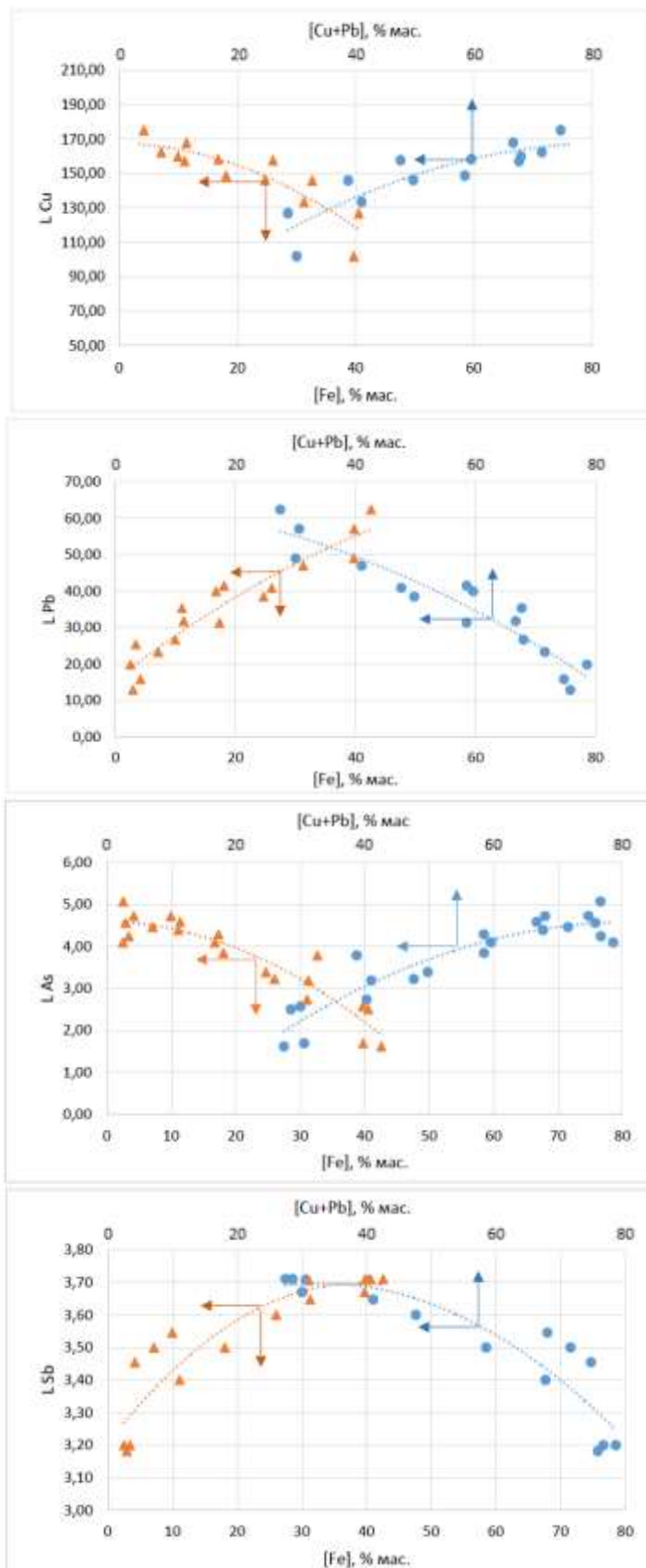
Штейн және шлак арасында Cu, Pb, As u Sb таралуы. Штейн және шлак арасында Cu, Pb, As мен Sb таралу коэффициентінің штейн құрамына тәуелділігі 35 суретте көрсетілген.

Сынақтар жүргізудің тотықсыздандыру шарттарында, штейнде темір мөлшерінің өсуіне тәуелді шлакпен еріген мыс жоғалымдары аз ғана минималды шекте төмендейді. Бұл кезде штейн мен шлакта мыс мөлшерінің айырымы ауқымды болғандығы сонша, мыстың таралу коэффициентінің (L_{Cu}) шамасы негізінен оның штейндегі мөлшерімен анықталады. Бұл мыстың таралу коэффициентінің жоғары мәндерін сипаттайды. Темір мөлшерінің ұлғаюы есебінен, штейнде мыс мөлшері төмендегенде, мыстың таралу коэффициентінің төмендеуін күтуге болады, бұл 35 суретте байқалады.

Бір жағынан, штейнде темір мөлшерінің жоғарылауы кезінде шлакта қорғасын мөлшері төмендеуінің күрт сипатын және екінші жағынан, оны қорғасын сульфидімен алмастырған кезде штейнде қорғасын сульфиді мөлшерінің төмендеуін ескере отырып, штейнде темір мөлшеріне тәуелді қорғасынның таралу коэффициентінің төмендеуін күтуге болады.

Дегенмен, 35 суретте көрініп тұрғандай, қорғасынның таралуы коэффициенті (L_{Pb}) штейнде темір мөлшерінің ұлғаюымен, жоғарылайды. Орнатылған заңдылық теорияға қарама қарсы келмейді: қорғасын сульфидінің тотығуы нәтижесінде түзілетін қорғасын тотығы темір сульфидімен келесі реакция бойынша әрекеттесуге түсе отырып:





Сурет 35 – T=1523 К кезінде Cu, Pb, As мен Sb таралу коэффициентінің штейн құрамына тәуелділігі

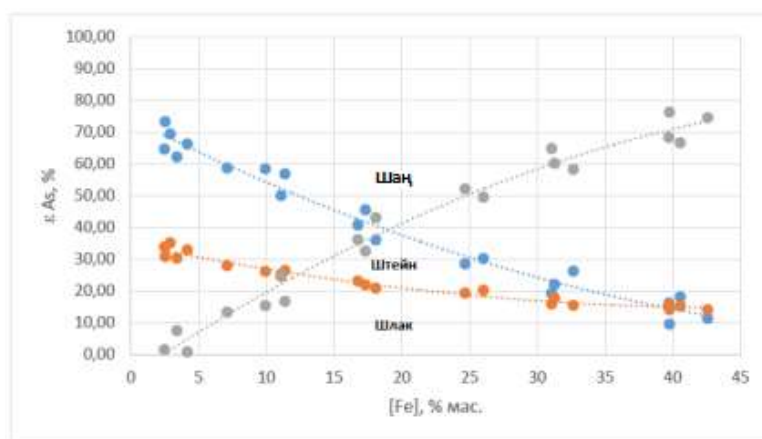
штейндегі оның мөлшерін арттыра отырып, қорғасын сульфидінің түзілуіне әсер етеді. Бастапқы сәтте, штейнде темір мөлшерінің жоғары болу шарттарында (50) реакцияның өтуі оң жаққа қарай қатты ығыстырылған. Қорғасын сульфидінің түзілуі штейнде қорғасын сульфиді мөлшерінің жоғарылауына және шлакпен еріген қорғасын жоғалымының төмендеуіне әкеледі. Демек, штейнде темір мөлшерінің өсуімен қорғасынның таралу коэффициенті жоғарылайтын болады.

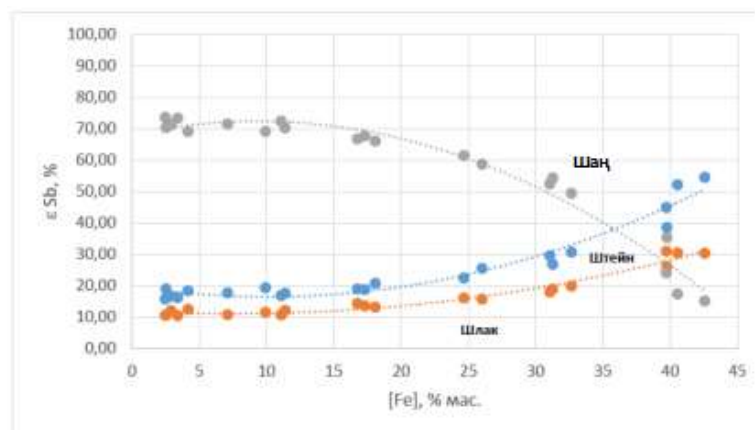
Мышьяк (L_{As}) пен сурьманың (L_{Sb}) таралу коэффициенттерінің тәуелділігі қарама-қарсы сипатты көрсетеді: штейнде темір мөлшерінің ұлғаюымен L_{As} түседі, ал L_{Sb} өзгерісі өсу қарқынын көрсетеді (сурет 35). Штейнде темір мөлшерінің ұлғаюымен жүйенің оттекті потенциалы жоғарылайды, бұл ары қарай мышьяк пен сурьманы шлакқа өткізе отырып, олардың тотығуына әкеледі.

Бұл кезде, мышьяк жағдайында, штейнде темір мөлшерінің ұлғаюымен, оның штейндегі және шлактағы мөлшері төмендейді, бұл оның таралу коэффициентінің төмендеуіне әкеледі. Сурьма үшін бұл тәсілдеме қолданылмайды, себебі ол шлакқа еркін металл түрінде өтеді және бір бөлігі тотығады. Бір жағынан, штейнде сурьма мөлшерінің төмендеуі және екінші жағынан, оның шлакта шоғырлануы, штейнде темір мөлшеріне тәуелді L_{Sb} өсуіне әкеледі. Орнатылған заңдылықтар, мышьяк пен сурьманың газ фазасына максималды бөлінуін қамтамасыз ететін, штейн құрамын таңдау және оңтайландыру мақсатында тәжірибе үшін принципіалды мәнге ие.

38 суретте штейнде темір мөлшеріне тәуелді балқыту өнімдеріне мышьяк пен сурьманың бөлінуі бойынша нәтижелер келтірілген. Көрініп тұрғандай, тотықсыздандырып балқыту шарттарында газ фазасына сурьма элиминациясы қатты қиындатылған.

Штейндегі темір мөлшері мен оттекті потенциал арасында байланыс орнатылды, ол штейннің тотығуы дәрежесіне тәуелді шлакта магнетит мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Шлакты мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьма жоғалымдарын анықтайтын аса сезімтал сипаттамасы магнетит мөлшері болып табылатындығы көрсетілді.





Сурет 38 – Балқыту өнімдеріне мышьяк пен сурьма бөлінуінің штейнде темір мөлшеріне тәуелділігі

Төртінші тарау бойынша қорытындылар

1. Мыс-қорғасын құрамды шикізатты балқытудың тотықсыздандыру процестеріне қолдануға болатын, $P_{O_2}=2,74 \cdot 10^{-4}$ Па және $P_{S_2}=1,45 \cdot 10^2$ Па бақыланатын шамаларының шарттарында мыс-қорғасын штейнінен шлаққа мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың тотыққан ерігіштігін анықтау бойынша қондырғы жасалды және зерттеулер жүргізілді.

2. Штейннен шлаққа тотыққан мыс ерігіштігі штейнде мыс мөлшерінің ұлғаюымен монотонды жоғарылайтыны орнатылды. Штейнде қорғасын кездесуі шлакта қорытынды мыс ерігіштігіне негізделген әсер етпейтіні көрсетілген. Тотықсыздандыру атмосферасының шарттарында шлакта мыс ерігіштігі, зауыттық тәжірибеге тән штейнде мыс мөлшерінің 30-45 % аралығында, 0,28-0,35 % құрайды.

3. Мыс-қорғасын штейнінен шлаққа қорғасын ерігіштігі, мыспен салыстырғанда, аса жоғары мәнге ие болатыны көрсетілді. Шлакта қорғасын ерігіштігінің өсуі оның штейндегі мөлшерінің жоғарылауымен ұлғаяды. Зауыттық тәжірибеге тән, штейнде қорғасын мөлшері 20-25 % болғанда, оның шлактағы ерігіштігі 1 % дейін артады.

4. Тотықсыздандыру шарттарында мыс-қорғасын штейнінен мышьяк пен сурьманың айдалуы қиындайды. Шлактағы 0,17 % тең олардың тепе-тең концентрацияларына штейндегі $\sim 0,63$ % оңтайлы мөлшерінде қол жеткізіледі.

5. Алынған нәтижелер тотыққан мыс ерігіштігінің жоғалымын болжау және мыс-, қорғасын құрамды жеке өндеудің тотықсыздандыру процестерін ұйымдастыру барысында шлакпен жалпы мыс жоғалымын төмендету бойынша оңтайлы шешімдерді табу үшін пайдаланылуы мүмкін.

6. Қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын балқыту кезінде алынатын шлақтың жеке құрамдастарының: SiO_2 , FeO , CaO және Al_2O_3 , сонымен қатар штейнде мыс, қорғасын мөлшерінің олардың шлакпен жоғалымына әсері зерттелді. Жеке шлак

компоненттеріне тәуелді шлакпен мыс және қорғасын жоғалымын жоғары нақтылықпен болжауға мүмкіндік беретін регрессия теңдеулері тұрғызылды.

7. Штейнде жалпы мыс мөлшерінің оның шлактағы ерігіштігіне әрқелкі әсері орнатылды. Шлакпен мыс жоғалымын бағалау үшін сульфидпен байланысқан мыс үлесін ескеру қажеттілігі көрсетілді.

8. Тотықсыздандыру шарттарында газ фазасына мышьяк пен сурьманың максималды элиминациясына қол жеткізу қатты қиындатылған.

5. $\text{CuO}_x\text{-FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ КӨПКОМПОНЕНТТІ ЖҮЙЕСІНДЕ СҮЙЫҚ ФАЗАЛАРДЫҢ ТҮЗІЛУІН ЗЕРТТЕУ

Сұйықтықтың құрылымдық-сезімтал сипаттамасы ретінде, тұтқырлық металлургия өндірісінің тәжірибесінде үлкен мәнге ие. Көрнекі ғалым – металлург А.В. Ванюков пайымдауынша: «*Түсті металлургияда тұтқырлықтан немесе, нақтырақ айтқанда оған кері шама – шлак азуынан кендер мен концентраттарды балқыту кезінде металлургиялық процестердің қалыпты өтуі тәуелді болады. Шлак тұтқырлығына, оның балқу температурасына пеш агрегаттарының өнімділігі тәуелді. Силикатты балқымалардың тұтқырлығы химиялық реакциялар кинетикасына және балқыту өнімдерінің бөліну жылдамдығына, демек, үйінді шлактармен түсті металдар жоғалымының шамасына үлкен әсерін тигізеді*» [83]. Айтылған пікір өзінің өзектілігін жоғалтқан емес. Тікелей металл алудың автогенді процестері күкірт мөлшері төмен (0,5 % (мас.) артық емес) қара мыс алынуын қамтамасыз ететін, шлак жүйесінің жоғары тотықтыру потенциалымен сипатталады. Бұл кезде процестің қалыпты жүрісін анықтайтын, шлактың оңтайлы құрамын таңдау міндетін шешу қажеттілігі туындайды. Алайда, металлургиялық процестердің негізі болып келетін $\text{FeO}_x - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [84–87] шлак жүйесі ғылыми әдебиетте жеткілікті толық зерттелгенімен, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ жүйесі жөнінде деректер шектеулі сипатқа ие [88, 89]. Бұл, шлактардың физика-химиялық қасиеттері жөнінде сенімді деректердің жетіспеушілігінен шлактың оңтайлы құрамын таңдауда белгілі бір қиындықтарды тудырады. Оған қоса, танымал жұмыс нәтижелері қарама-қайшы және шлак балқымаларының мыс (I) тотығымен қанығу шегінде жүйеленбеген. Тәжірибеде қолдану облысында $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ жүйесінің тұтқырлығы жөніндегі деректердің шектеулігі, тікелей металл алудың келешекті процестерінің енгізілуін тежеуде. Берілген зерттеудің негізгі мақсаты – мыс (I) тотығымен қаныққан, бірегей тұрақты сұйық фазасының кездесуін қамтамасыз ететін, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ жүйесінің оңтайлы шлак композицияларының шарттарында тұтқырлықтың өзгеру ерекшеліктері мен ортақ заңдылықтарын орнату.

5.1 Мыс тотығына қаныққан шлактардың ерекшелігі мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

$\text{FeO}_x - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ шлак жүйесі (темір мөлшері 1 моль FeO қайта есептелген) құрамының мыс (I) тотығының ерігіштігіне әсерін орнату бойынша зерттеулер нәтижелері ертеректе орындалған [87, 812-819 б.] жұмыста егжей тегжейлі баяндалған. Алынған деректер бірдей шарттарда орындалған [88, 2040-2045 б.; 89, 239-247 б.] жұмыс нәтижелерімен салыстырмалы талдау жүргізуге және шлак құрамының кең диапазонында $\text{FeO}_x - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ шлак жүйесінде мыс (I) тотығы ерігіштігінің сандық тәуелділігін орнатуға мүмкіндік береді. [90, 91] жұмыс нәтижелерін эволюциялық аппроксимациялау процедурасы, құрамы өзгерісінің кең аралығында $\text{FeO}_x -$

CaO – SiO₂ шлак жүйесінде мыс (I) тотығының ерігіштігін сәйкес сипаттайтын, регрессиялық жұптық корреляция теңдеулерін және нәтижелік көптік корреляция теңдеулерін тұрғызуға мүмкіндік берді. Математикалық өңдеуге ұшыраған шлактар массиві 47 құраммен (бірлікпен) келтірілген.

Математикалық өңдеу нәтижесінде алынған теңдеулер келесі түрге ие:

$$(Cu_2O) = 91,92 - 23,56FeO/SiO_2, r = 0,68, \quad (51)$$

$$(Cu_2O) = 9,68 + 24,19CaO/SiO_2, r = 0,55, \quad (52)$$

$$(Cu_2O) = 70,93 - 18,78FeO/SiO_2 + 11,64CaO/SiO_2, r = 0,72, \quad (53)$$

мұндағы, (Cu₂O) - FeO_x – CaO – SiO₂ шлак жүйесінде мыс (I) тотығының мөлшері (ерігіштігі), %.

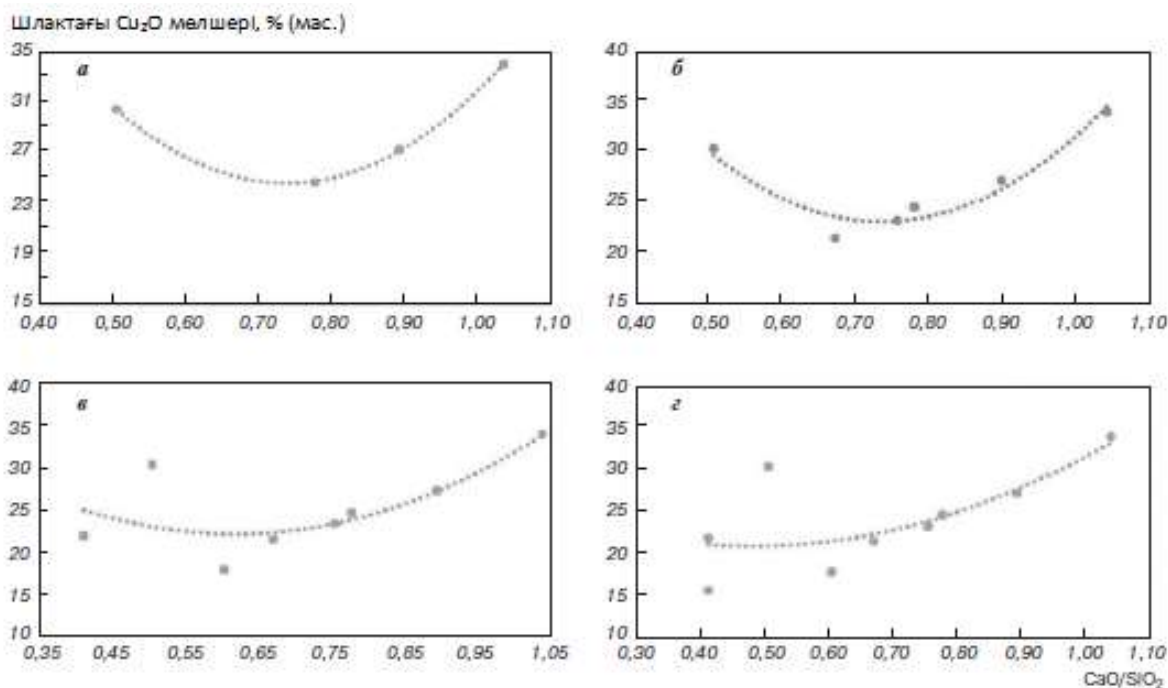
(51) және (53) теңдеулердің корреляция коэффициенттерінің *r* жоғары шамалары шлакта мыс (I) тотығының ерігіштігіне балқыманың айқын тәуелділігін көрсетеді. Оған қоса (52) теңдеудің салыстырмалы төмен корреляция коэффициенті *r* = 0,55 өзіне көңіл аударуда. Формалды берілген теңдеу бойынша CaO мөлшерінің ұлғаюымен шлакта мыс (I) тотығының ерігіштігі артады, бұл шлак балқымаларының теориясын сәйкес келмейді. Жалпы қабылданған теорияға сәйкес, шлак балқымасына екінші топ катиондар-модификаторларының (Ca²⁺ және Mg²⁺) енгізілуі шлакта түсті металдар мөлшерінің азаюына әсер етеді. Қарастырылып отырған жағдайда берілген заңдылық аса күрделі сипатқа ие болуы мүмкін және орнатылған (52) сандық тәуелділік тұрғысынан бірімәнді түсіндірілмеуі мүмкін. 10 кестеде, графикалық сызбалар тұрғызу үшін пайдаланылған, зерттелген Cu₂O – FeO_x – SiO₂ – CaO шлак жүйесі құрамының іріктемелі массиві және әрбір шлак құрамына сәйкес келетін ликвидус сызығының температуралары көрсетілген [99].

Кесте 10 – Мысқа бай шлактардың химиялық құрамы және ликвидус температурасы, °C

Шлак	Химиялық құрамы, %				Ликвидус температурасы, °C
	SiO ₂	CaO	FeO	Cu ₂ O	
1	18,2	7,5	54,3	15,6	1347,5
2	17,7	10,7	52,9	17,8	1287,6
3	16,5	6,8	53,9	21,8	1291,3
4	17,04	12,1	48,5	21,42	1268,7
5	15,5	11,7	47,9	23,19	1251,5
6	15,4	11,98	40,6	24,54	1227,2
7	15,9	8,04	39,2	30,29	1251,3
8	13,2	11,8	38,8	27,14	1183,0
9	13,4	13,9	33,04	33,89	1195,0

Мыс (I) тотығы ерігіштігінің CaO мөлшеріне тәуелділігін көрсететін кысықтарда көрініп тұрғандай (сурет 37), бастапқы аймақта CaO мөлшерінің

жоғарылауымен мыс (I) тотығының ерігіштігі азаяды. Алайда оның ары қарай өсуі мыс (I) тотығы ерігіштігінің артуына әкеледі. Барлық температурада шлакта мыс (I) тотығы концентрацияларының орнатылған минимумдары CaO/SiO_2 қатынасының 0,7 - 0,85 дейін өзгеру шегіне сәйкес келеді. 1200 және 1250 °C температуралары үшін бұл минимумдар аса айқын көрінеді.



а – 1200 °C; б – 1250 °C; в – 1300 °C; г – 1350 °C

Сурет 37 – $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ сұйық шлак жүйесінде мыс тотығының (I) ерігіштігінің CaO/SiO_2 қатынасынан тәуелділігі

[92] жұмыста шлакта мыс (I) тотығының минималды концентрациялары CaO/SiO_2 қатынасының 0,75 - 1,2 дейін өзгеру шегінде орнатылған, бұл алынған нәтижелермен жақсы сәйкестігін көрсетеді. Шлакта мыс (I) тотығының минимум ерігіштігін қамтамасыз ететін, CaO/SiO_2 қатынасының тар өзгеру шегі, мыс тотығының қорытынды ерігіштігіне кальций тотығының жалпы әсерінің индикаторы бола алмайды. Демек, CaO мөлшерінің өсуіне тәуелді мыс тотығы тәртібінің күрделі механизмін, бастапқы шлакта мыс концентрациясын (10–30 %) өзгертудің кең аралығында интерпретациялауға болады. Оның шлактағы мыс (I) тотығының қорытынды ерігіштігіне әсері, өзге шлак компоненттерімен салыстырғанда аса ауқымды болып келеді.

5.2 Зерттеу әдістері мен сынақтарды жүргізу әдістемесі

$\text{FeO}_x - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ жүйесінің бастапқы шлак балқымаларының синтезі мен ондағы мыс (I) тотығы ерігіштігінің өлшемі [93] жұмыста толығырақ баяндалған әдістемелердің пайдаланылуымен жүргізілді. Мыс (I) тотығының

ерігіштігіне Al_2O_3 әсерін бағалау және мыс (I) тотығымен қаныққан бірегей тұрақты сұйық фазаны қамтамасыз ететін, $Cu_2O - FeO_x - SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ жүйесінің оңтайлы шлак композицияларының шарттарында тұтқырлық өзгеруінің ортақ заңдылықтарын анықтау, [81, 1113-1123 б.] жұмысының деректерін пайдаланумен жүргізілді. Көрсетілген жұмыста өзге тең шарттарда 1200, 1250, 1300 және 1350 °C температураларда мыс (I) тотығына қаныққан $FeO_x - SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ шлак жүйесінің тұтқырлығы анықталды. Ары қарай талдау және заңдылықтарды орнату барысында $Cu_2O - FeO_x - SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ бастапқы шлак балқымасы алдын ала 100 %-ға қалыпқа келтірілді. Зерттеулердің негізгі әдістемелік қағидалары термодинамикалық тәсілдеме және жалпы заңдылықтардың математикалық сипаты болды. Олар $Cu_2O - FeO_x - SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ көпкомпонентті шлак жүйесінде түзілетін, құрамы бойынша күрделі конденсацияланған (сұйық) фазалардың сапалық және сандық сипаттамаларының және шлак үлгілерінің құрамы мен температурасы өзгерісінің берілген аралығында оның тұтқырлығының өзгеруінің сенімді анықталуын қамтамасыз етеді.

Бастапқы шлактарды дайындау және зерттеу әдістері. Синтетикалық шлактарды дайындау және мыспен қаныққан шлак балқымаларының ликвидус температурасын өлшеуді [93, 19-25 б.] жұмыста толық сипатталған әдістемелер бойынша жүргізеді.

Синтетикалық шлактарды Ч және ЧДА маркалы шыныққан мыс, кальций, кремний мен темір тотықтарын балқыту арқылы дайындайды. Бастапқы шлактарды бериллий тотығынан жасалған тигельдерде синтездейді, бұл әдетте алундты тигельдердің пайдаланылуында жүретін, шлакта алюминий тотығының еруін алдын алуға мүмкіндік береді. Салқындатқаннан кейін компоненттерді берілген мөлшерледе шихталайды, шихта өлшендісін бериллий тигеліне тиейді, оны өз қатарына Nabertherm НТС 03/15 жоғары температуралық муфельді пешке орналастырады. Пешті ашық жүйеде 1450 °C температураға дейін қыздырады, одан кейін балқыманы 10 мин ұстап тұрады. Пеште балқыманы ұстап тұру аяқталғаннан кейін, кристалдандыру кезінде гомогенді балқыма құрылымын сақтау және тигель қабырғаларынан шлақтың жеткілікті толық бөлінуін қамтамасыз ету үшін тигельдерді суда шынықтырады. Тигельден алынған шлақты ұсақтайды, –100 мкм ірілігіне дейін ұнтақтайды, орташаландырады және химиялық талдауға ұшыратады. Мыспен қаныққан мыс мөлшері жоғары шлак балқымаларының ликвидус температурасын ТГ-ДТА (ТГ - термогравиметриялық талдау, ДТА - дифференциалды-термиялық талдау) әдісімен, Netzsch STA 409 PCLuxx синхронды термиялық талдағыштың пайдаланылуымен анықтайды.

Температура – уақыт координаталарында ТГ-ДТА қисықтарын үлгіні қыздыру және салқындату кезінде түсіреді. Қыздыру және салқындату жылдамдығын тұрақты - ~5 град/мин ұстап тұрады. Компьютер жадына термопаралар көрсеткішін жазу жиілігі минутына 100 өлшемді құрайды. Алынған деректер бойынша автоматтандырылған режимде компьютерлік бағдарламалық құралдардың пайдаланылуымен графикалық түрде әрбір

шлак құрамы үшін қыздыру және салқындату қисықтарын тұрғызады, олардың көмегімен шлактардың ликвидус нүктелерінің температураларын анықтайды.

5.3 Мыс мөлшері жоғары $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ шлактардың ликвидус температурасын зерттеу

Зерттеулерде пайдаланылған синтезделген шлактардың химиялық құрамы 11 кестеде келтірілген.

Кесте 11 – Синтезделген бастапқы шлақтың химиялық құрамы, мас. %

Шлак	Химиялық құрамы, %			
	Cu	FeO	SiO ₂	CaO
1	13,86	42,21	18,2	7,5
2	15,81	41,12	17,7	10,7
3	19,36	41,9	16,5	6,8
4	19,02	37,7	17,04	12,1
5	20,6	37,23	15,5	11,7
6	21,8	31,56	15,4	11,98
7	26,9	30,47	15,9	8,04
8	24,11	30,16	13,2	11,8
9	30,1	25,68	13,4	13,9

Шлактар үшін, CaO/SiO_2 қатынасы 0,5 - 1,0 аралығында өзгертін, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ көпкомпонентті жүйесінің негізінде алынған құрамды таңдаймыз. Зерттеулер көрсетуі бойынша, кальций тотығы жоқ шлактарға қарағанда, мұндай шлактар көбіктенуге ауқымды аз ұшырайды, ал кальций-ферритті шлактармен салыстырғанда олар отқатөзімді материалдарға аса агрессивті емес.

Алюминий тотығы жоқ синтезделген шлактар [85, 665-674 б.] жұмыста алынған шлактардан алундты тигельдердің қолданылуымен ерекшеленеді. Берілген сынақтарды өзге танымал жұмыс нәтижелерімен салыстырмалы талдау мүмкін болған жоқ, себебі алюминий тотығы шлакта мыс тотығының қорытынды ерігіштігіне және мыс (I) тотығымен қаныққан шлактардың ликвидус температурасына әсер етеді.

Мыс (I) тотығымен қаныққан шлактардың ликвидус температурасы. Мыс мөлшері жоғары зерттелінді 1–9 шлактардың ликвидус температурасын анықтау нәтижелері 12 кестеде келтірілген (мыс және жалпы темір мөлшері Cu_2O және FeO қайта есептелген).

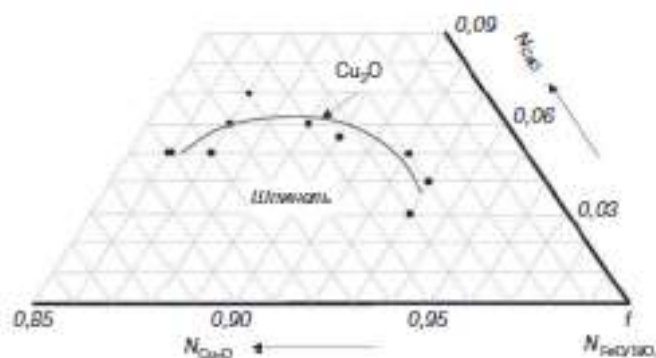
Кесте 12 – Мысқа бай шлактардың ликвидус температуралары

Шлак	Химиялық құрамы, %				Ликвидус температурасы, °C	
	SiO ₂	CaO	FeO	Cu ₂ O	Осы жұмыстың нәтижесі	[100] жұмыстың нәтижесі
1	18,2	7,5	54,3	15,6	1347,5	1350
2	17,7	10,7	52,9	17,8	1287,6	1285

Шлак	Химиялық құрамы, %				Ликвидус температурасы, °С	
	SiO ₂	CaO	FeO	Cu ₂ O	Осы жұмыстың нәтижесі	[94] жұмыстың нәтижесі
3	16,5	6,8	53,9	21,8	1291,3	1290
4	17,04	12,1	48,5	21,42	1268,7	1270
5	15,5	11,7	47,9	23,19	1251,5	1250
6	15,4	11,98	40,6	24,54	1227,2	1230
7	15,9	8,04	39,2	30,29	1251,3	1250
8	13,2	11,8	38,8	27,14	1183,0	1180
9	13,4	13,9	33,04	33,89	1195,0	1200

Мыспен қаныққан шлактардың ликвидус температуралары жөнінде алынған деректер [94] жұмыс нәтижелерімен аз ғана ($\pm 2\%$) ерекшеленеді, бұл шлакта алюминий тотығы мөлшерінің (5–12 %) зерттелінді көрсеткіштерге аз ғана әсерін дәлелдейді.

38 суретте Cu₂O – FeO/SiO₂ – CaO жазықтығына проекциясы түрінде Cu₂O – FeO_x – SiO₂ – CaO жүйесінде ликвидус сызығының өзгерісі көрсетілген.



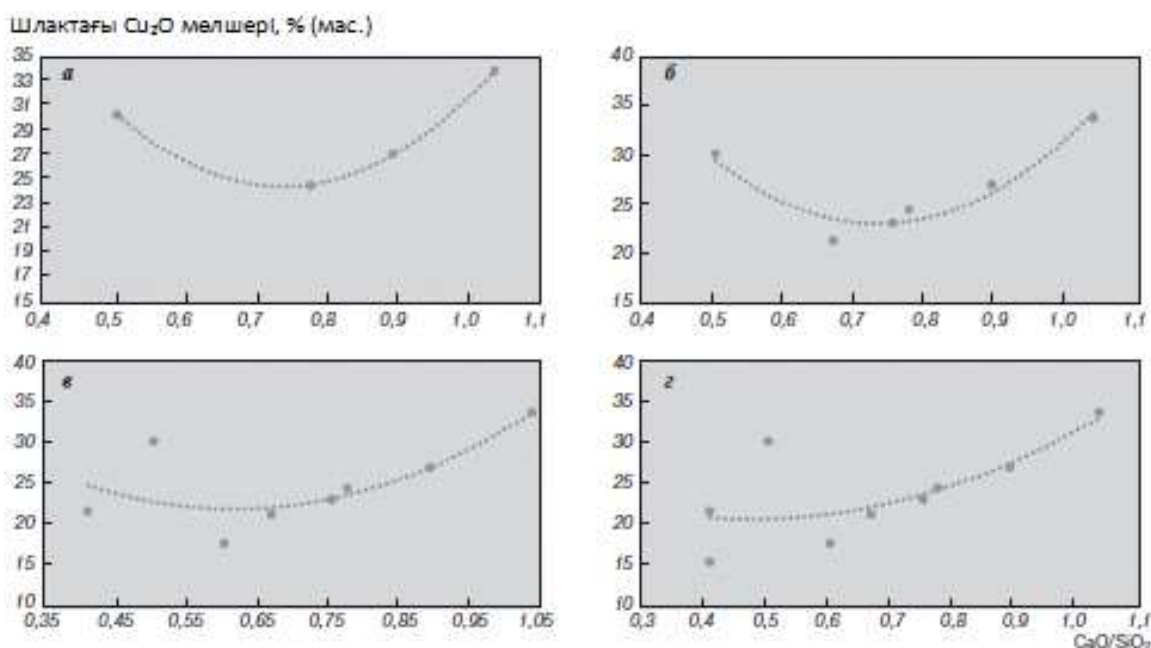
Сурет 38 – Cu₂O – FeO_x – SiO₂ – CaO жүйесінде ликвидус сызығының өзгеруі

Пайдаланылатын графикалық тәсіл Cu₂O – FeO_x – SiO₂ – CaO жүйесінің екі фазалы облысында (сұйық шлак және қатты тотықтар, шартты түрде «шпинель» деп белгіленген) мыс (I) тотығымен қаныққан сұйық шлактардың орналасуын көзбен (жазықтықта) көрсетуге мүмкіндік береді. FeO:SiO₂ > 1 кезінде «шпинель» қосындыларының ірілігі шлакта мыс тотығы ерігіштігінің төмендеуінде, ұлғаяды, ал кальция тотығы мөлшерінің жоғарылауы, шлак мыс тотығымен қаныққанда, шпинель қосындыларының ұнтақталуына әкеледі. Ликвидус температураларының сызығы үшін аз ғана максимумның кездесуі тән, ол шлактардың мыс (I) тотығымен қанығуының төмендеуі есебінен «шпинель» қосындыларының ірілігіне кремнезем мен кальций тотығы мөлшерінің біруақытта әсерімен түсіндіріледі.

Шлакта кальций тотығы мен кремнезем мөлшерінің ары қарай жоғарылауында темір тотығының шлакта еріген мыс тотығымен алмасуын күтуге болады, бұл нәтижесінде шлак балқымаларының ликвидус

температурасын шамалы төмендетеді. Алынған нәтижелер, шлактардың мыс (I) тотығымен қанығуының зерттелген шекарасының шегінде [95, 96] жұмыс деректерімен жақсы сәйкес келеді

$Cu_2O - FeO_x - SiO_2 - CaO$ жүйесінде мыс (I) тотығының ерігіштігі. Кальций тотығы мен кремнеземнің (CaO/SiO_2 және SiO_2/Fe қатынастарының) шлакта мыс (I) тотығының ерігіштігіне әсерін нақтылау мақсатында 1200, 1250, 1300 және 1350 С температураларда бастапқы синтезделген шлактармен сынақтар жүргізілді. 39 суретте зерттелінді шлактарда мыс (I) тотығы мөлшерінің CaO/SiO_2 қатынасының өзгерісіне тәуелділігі көрсетілген, ол әртүрлі температуралар үшін тұрғызылған.

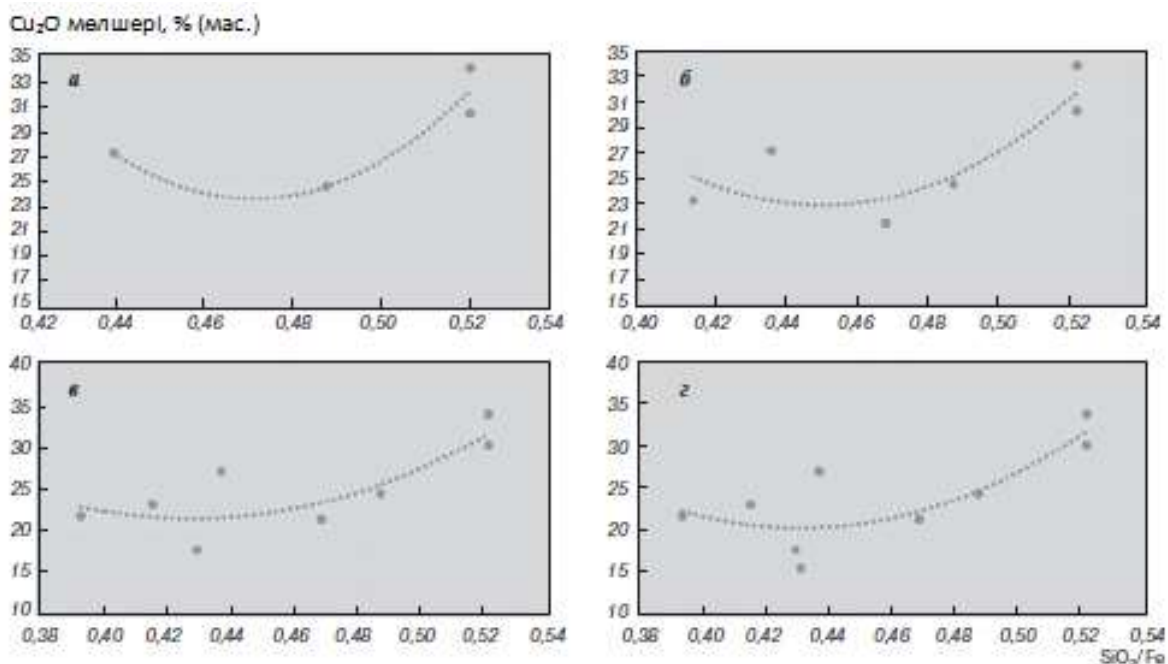


а – 1200 °С; б – 1250 °С; в – 1300 °С; г – 1350 °С

Сурет 39 – $Cu_2O - FeO_x - SiO_2 - CaO$ сұйық шлак жүйесінде мыс тотығының (I) температуралық ерігіштігінің CaO/SiO_2 қатынасынан тәуелділігі

Барлық зерттелген температураларда «шпинель» изотермасында шлакта мыс тотығы концентрациясының минимумы байқалады. Бұл минимум 1200 және 1250 С температуралары үшін айқын көрсетілген сипатқа ие. Бұл, сұйық облыста орналасқан шлакта мыс (I) тотығының ең төмен концентрациясы CaO/SiO_2 қатынасының 0,75-тен 1,2 дейін өзгерісіне сәйкес келетіні жөнінде жасалған [87, 812-819 б.; 93, 19-25 б.] жұмыс авторларының қорытындысын растайды. Қарастырылып отырған жағдайда мыс тотығы мөлшерінің минимумы CaO/SiO_2 қатынасының 0,7-ден 0,85 дейінгі өзгеру аралығында байқалады, бұл [89, 239-247 б.] жұмыс деректерімен айтарлықтай сәйкес келеді. Мыс тотығы ерігіштігінің минимумына сәйкес келетін CaO/SiO_2 қатынасы өзгеруінің тар шегін, [87, 812-819 б.] жұмыспен салыстырғанда шлакта мыс мөлшерінің аса кең аралықта (10–30 %) өзгерісімен түсіндіруге болады. 1200, 1250, 1300 және

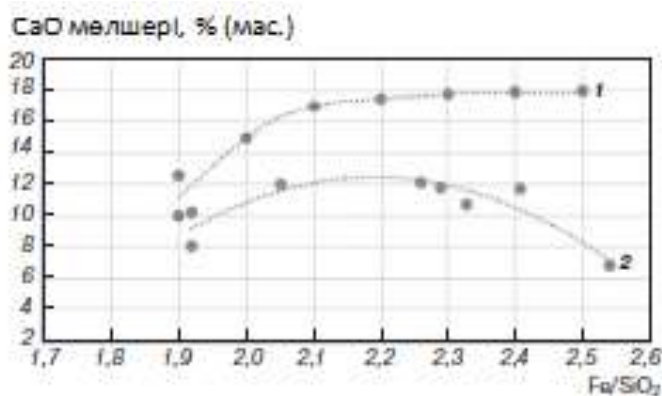
1350 С температураларда SiO_2/Fe қатынасының шлак фазасындағы мыс (I) тотығының концентрациясына әсері 40 суретте көрсетілген.



а – 1200 °С; б – 1250 °С; в – 1300 °С; г – 1350 °С

Сурет 40 – $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ сұйық шлак жүйесінде мыс тотығының (I) температуралық ерігіштігінің SiO_2/Fe қатынасынан тәуелділігі

Көрініп тұрғандай, SiO_2/Fe қатынасының $\sim 0,46$ дейін ұлғаюы шлакта мыс тотығы концентрациясының төмендеуіне әкеледі, ал оның 0,46 жоғары шамасында шлақтың мыс тотығымен қанығуының өсуі байқалады. Мұнда 1200 және 1250 С температураларда мыс тотығы ерігіштігінің өсу эффектісі аса айқын көрсетілген. Жоғары температураларда (1300 және 1350 С) SiO_2/Fe қатынасының 0,46 аса ұлғаюында шлактардың қанығуы есебінен мыс тотығы мөлшерінің монотонды жоғарылауы байқалады. Шлакта мыс тотығы ерігіштігінің максимумына (33, 89 %) $\text{SiO}_2/\text{Fe} \sim 0,52$ кезінде қол жеткізіледі. Тәжірибелік нәтижелердің, мыс (I) тотығымен қаныққан $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ жүйесінің ликвидус сызықтары физика-химиялық модельдің көмегімен тұрғызылған [97] жұмыс деректерімен салыстырмалы талдауы 1200 және 1250 С температуралары үшін нәтижелердің жақсы корреляциясын көрсетті. Алайда 1300 С температурасы үшін шлакта CaO төмен концентрациясында модель көмегімен және тәжірибелік жолмен алынған нәтижелердің айырмашылығы ұлғаюда (сурет 41).



1 – [85] жұмыстың нәтижелері; 2 – осы жұмыстың нәтижелері

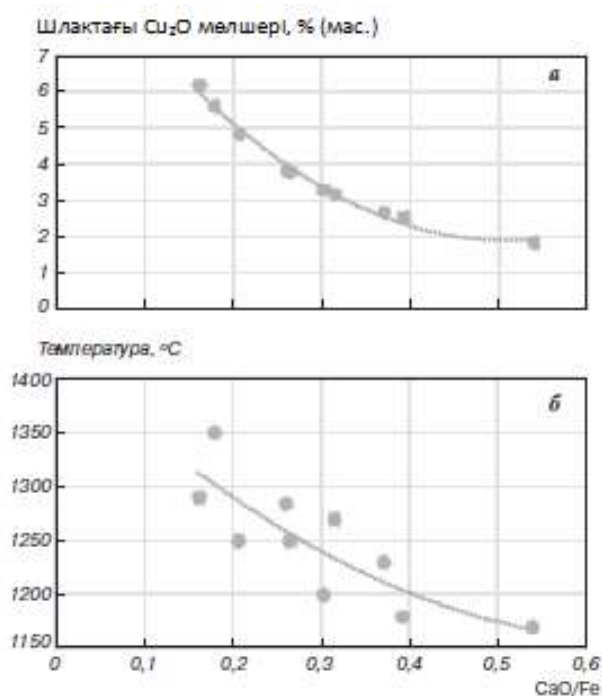
Сурет 41 – мыс тотығына (I) қаныққан $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ жүйесінің беттік ликвидус сызығы, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ кезінде, $\text{CaO} - \text{Fe}/\text{SiO}_2$ координаталарында

Осылайша, алынған нәтижелердің көрсетуі бойынша, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ жүйесіне кальция тотығының ауқымды мөлшерінің қосылуы (CaO/SiO_2 қатынасының өсуі) шлакта мыс тотығы концентрациясының азаюына әкеледі. Зерттелінді жүйеде, SiO_2/Fe қатынасының 0,42-ден 0,46 дейін өзгеру шегінде, кремнезем үлесінің ұлғаюы, шлакта мыс (I) тотығы ерігіштігінің төмендеуіне әкеледі, ол $\text{SiO}_2/\text{Fe} \sim 0,44$ кезінде минимумға жетеді.

$\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ жүйесінің негізінде шлакта мыс (I) тотығы ерігіштігінің минимумы жөнінде алынған деректер әдебиетте орын алған бос орындарды жояды және металлургия өнеркәсібінде шлактың оңтайлы құрамын, металлургиялық агрегаттардың эксплуатациялау шарттарын таңдау үшін және қара мыс алудың жаңа процестерін жасау кезінде пайдаланылуы мүмкін.

5.4 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ шлак фазасында мыс тотығының ерігіштігі

42 суретте келтірілген мыс (I) тотығы ерігіштігінің және шлак балқымасының ликвидус температурасының CaO/Fe қатынасына тәуелділігі, алынған нәтижелердің шлак балқымаларының теориясымен толық үйлесімін дәлелдейді: мыс тотығының ерігіштігі мен шлак балқымасының ликвидус температурасы шлакта CaO мөлшерінің ұлғаюымен төмендейді. Шлакта мыс (I) тотығының ерігіштігін толық бағалау үшін алюминий тотығының әсері талданды. Талдау үшін [93, 19-25 б.] жұмыс нәтижелері пайдаланылды, мұнда $1200-1400\text{ }^\circ\text{C}$ температура аралығында, мыс тотығымен қаныққан, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ күрделі көпкомпонентті жүйесінің тұтқырлығы анықталған. Өндеуге қабылданған шлак құрамы мен әртүрлі температурада тұтқырлық шамаларының нәтижелері 13 кестеде келтірілген.



Сурет 42 – мыс тотығының (I) шлакта (а) ерігіштігінің және шлақтың ликвидус температурасының CaO/Fe қатынасынан тәуелділігі

Кесте 13 – $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ шлак жүйесінің тұтқырлығы және химиялық құрамы

Шлак	Химиялық құрамы, %					Тұтқырлық, Па*с, температура кезінде, °C			
	Cu ₂ O	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	1200	1250	1300	1350
1	10,92	50,53	16,9	7,0	5,4	-	-	-	1,36
2	11,93	50,53	16,9	10,2	3,7	-	-	1,69	0,27
3	15,5	47,83	14,7	6,0	9,0	-	-	1,25	0,64
4	16,55	42,56	15,5	10,4	12,1	-	3,53	0,48	0,17
5	21,39	44,23	14,3	7,1	6,2	-	0,44	0,2	0,07
6	22,07	36,51	13,5	10,5	8,2	1,71	0,3	0,08	0,05
7	27,13	35,1	14,2	7,2	8,5	3,06	0,48	0,09	0,05
8	25,22	34,46	11,7	10,5	9,1	0,29	0,1	0,07	0,06
9	30,62	31,11	11,8	7,3	9,9	0,3	0,24	0,09	0,08
10	28,82	28,16	11,4	11,8	12,4	0,14	0,06	0,05	0,04

Мыс (I) тотығы мен Al₂O₃ мөлшері арасында жұптық корреляцияны орнату бойынша деректердің біріншілей талдауы мен нәтижелердің математикалық өңделуі, ізделініп отырған шамалар арасында айқын көрінетін тәуелділіктің байқалмайтындығын көрсетті. Дегенмен Al₂O₃ мөлшерінің мыс (I) тотығы ерігіштігіне аз ғана әсері келесі теңдеуді ескереді:

$$(\text{Cu}_2\text{O}) = 55,95 - 12,21\text{FeO}/\text{SiO}_2 + 11,64\text{CaO}/\text{SiO}_2 - 5,19\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3, r = 0,80 \quad (54)$$

Алынған (50)–(54) теңдеулер $\text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ жүйесінде мыс (I) тотығының ерігіштігін болжау және автогенді процесте қолданылатын оңтайлы шалк құрамын таңдау үшін пайдаланылуы мүмкін.

Шлак компоненттерінің мыс (I) тотығы ерігіштігіне әсерін бағалау нәтижелері мен жүргізілген талдау тұтқырлық жөніндегі деректермен бірге, тікелей қара мыс алу процесін жүргізудің оңтайлы технологиялық режимдерін таңдауда шешім қабылдау үшін үлкен мәнге ие.

Қарастырылып отырған тұрғыдан мыс тотығына қаныққан $\text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ жүйесінің тұтқырлығы ерекше орынды алып отыр.

Тұтқырлық, шлақтың қара металдан толық бөлінуін, шлакпен металл жоғалымын (үздіксіз қара мыс алу технологиялары үшін – шығуын) және пештің технологиялық режимінің тұрақтылығын анықтайтын аса маңызды көрсеткіш болып табылады. 13 кесте деректерінің көрсетуі бойынша, берілген температурада шлақтың динамикалық тұтқырлығы SiO_2 мен Al_2O_3 мөлшерінің ұлғаюымен артады және CaO , FeO мен Cu_2O мөлшерінің жоғарылауымен төмендейді. Кремний және алюминий тотықтары, тұтқырлықты ұлғайтатын, балқымада полимерлер немесе желілік байланыстарды түзу қарқынына ие. Шлакта CaO және FeO мөлшерінің артуы түзілген желілік байланыстардың ыдырауына әкеледі.

[98] жұмыс нәтижелерін математикалық өңдеу негізінде, шлак құрамы мен температураға тәуелді, мыс тотығымен қаныққан, $\text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ шлак балқымаларының динамикалық тұтқырлығын μ дәлме-дәл болжауға мүмкіндік беретін, көптік корреляция теңдеулері тұрғызылды. Алынған теңдеулер келесі түрге ие:

$$\mu_{1200\text{C}} = 11,69 - 0,11\text{Cu}_2\text{O} - 1,6\text{FeO}/\text{SiO}_2 - 4,63\text{CaO}/\text{SiO}_2 + 0,42\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3, r = 0,95, \quad (55)$$

$$\mu_{1250\text{C}} = 10,74 - 0,15\text{Cu}_2\text{O} - 2,16\text{FeO}/\text{SiO}_2 + 0,94\text{CaO}/\text{SiO}_2 - 0,93\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3, r = 0,71, \quad (56)$$

$$\mu_{1300\text{C}} = 1,39 - 0,04\text{Cu}_2\text{O} + 0,12\text{FeO}/\text{SiO}_2 - 0,62\text{CaO}/\text{SiO}_2 + 0,28\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3, r = 0,90, \quad (57)$$

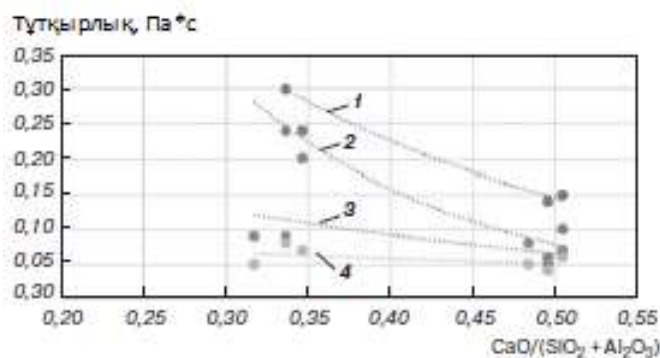
$$\mu_{1350\text{C}} = 2,04 - 0,04\text{Cu}_2\text{O} - 0,1\text{FeO}/\text{SiO}_2 - 0,39\text{CaO}/\text{SiO}_2 - 0,2\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3, r = 0,76. \quad (58)$$

$\text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ шлак жүйесінде мыс тотығының ерігіштігін зерттеу бойынша жүргізілген кешенді талдау, жүйелік зерттеулер мен тұтқырлығын анықтау нәтижелері шлак негізділігінің шлак балқымаларының тұтқырлығына әсерін бағалауға мүмкіндік береді.

Шлак негізділігін $j_{\text{нег}}$ [99] өрнегінен анықтауға болады:

$$j_{\text{негіз}} = \% \text{CaO} / (\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (59)$$

Берілген өрнектен көрініп тұрғандай, ол негізгі шлак компоненттерінің мөлшерімен анықталады, бұл олардың әрқайсысының қайсыбір қарастырылып отырған көрсеткішке өзара әсерін бағалауға мүмкіндік береді. Мәселен, 43 суретте 1200, 1250, 1300 және 1350 °C температураларда $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ шлак жүйесінің динамикалық тұтқырлығына шлак негізділігінің әсері көрсетілген.

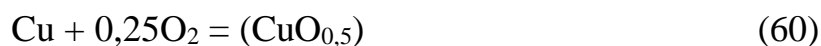


1 – 1200 °C; 2 – 1250 °C; 3 – 1300 °C; 4 – 1350 °C

Сурет 43 – $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ жүйесінің динамикалық тұтқырлығының шлақтың негізділігінен тәуелділігі

Көрініп тұрғандай, шлак жүйесінің тұтқырлығы шлак негізділігінің өсуімен және температураның жоғарылауымен, төмендейді. Орнатылған тәуелділік тәжірибелік зерттеулер нәтижелерін растайды: шлакта кальций тотығы мөлшерінің 7-дан ~12 % дейін жоғарылауында шлақтың динамикалық тұтқырлығы 1,36-дан 0,04 Па*с дейін төмендейді (кесте 13 қараңыз).

Шлак негізділігінің шлакта еріген мыс (I) тотығының активтілігіне әсерін анықтау аса маңызды болып келеді. Мыс (I) тотығының активтілік коэффициенті шлак негізділігінің өсуімен, ұлғаяды. Берілген эффектін, келесі пікірлерге сәйкес интерпретациялауға болады. Мыс тотығуы мен оның шлакқа тотық түрінде өтуі келесі реакциямен сипатталады:



(60) реакциясының тепе-теңдік константасы келесі өрнекпен анықталады:

$$K_{(10)} = a_{\text{CuO}_{0,5}} / P_{\text{O}_2}^{0,25} = (\gamma_{\text{CuO}_{0,5}} * N_{\text{CuO}_{0,5}}) / P_{\text{O}_2}^{0,25} \quad (61)$$

мұндағы, $a_{\text{CuO}_{0,5}}$ – шлакта мыс тотығының активтілігі;

P_{O_2} – оттегінің парциалды қысымы, Па;

$\gamma_{\text{CuO}_{0,5}}$ – шлакта мыс (I) тотығының активтілік коэффициенті;

$N_{\text{CuO}_{0,5}}$ – шлакта мыс тотығының мольдік үлесі.

(61) теңдеуден көретініміз, егер мыс тотығының $\gamma_{\text{CuO}_{0,5}}$ активтілік коэффициенті ұлғайса, онда негізділігі де өседі және шлак аса негізді болады. Сонда оттегі парциалды қысымының бекітілген мәнінің шарттарында шлакта мыс тотығының $N_{\text{CuO}_{0,5}}$ мольдік үлесі төмендейтін болады. Бұл, берілген оттекті потенциалда шлак пен қара мыстың тепе-теңдігінде, шлак негізділігінің коэффициентінің ұлғаюы есебінен шлакта мыс (I) тотығының мөлшері төмендейтінін көрсетеді.

Мыс (I) тотығымен қаныққан $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ шлак жүйесін және оның тұтқырлығын зерттеу кезінде орнатылған нәтижелер мен заңдылықтар тәжірибе үшін маңызды қорытындылардың бірін тұжырымдауға мүмкіндік берді: балқыту температурасының керекті тәжірибелік аралығында (1200–1250 °C) жұмыс істегенде үздіксіз келесі шлак құрамында жүргізу қажет, % (мас.): 20–25 SiO_2 ; 35–45 FeO ; 10–15 CaO . Бұл $\text{FeO}/\text{SiO}_2 = 1,8$ және $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,7$ қатынастарын ұстап тұруға мүмкіндік береді, ол шлакта мыс (I) тотығының минималды мүмкін болатын ерігіштігінде шлақтың оңтайлы тұтқырлығын $\mu = 0,3-0,5 \text{ Па} \cdot \text{с}$ қамтамасыз етеді.

Жоғарыда орнатылғандай, шлакта Al_2O_3 кездесуі, балқытылған шлақтың сипаттамаларын біршама өзгертеді, алайда шлакта мыс (I) тотығының ерігіштігіне және тұтқырлығына ауқымды әсерін тигізбейді.

5.5 Шлакта мыс пен қорғасын тотықтары ерігіштігінің математикалық моделін тұрғызу

Тәжірибеде байқалатын мақсатты өнімдерге түсті металдар бөлінуінің төмендеу қарқыны металлургиялық шлактарды кедейлендіру мәселесінің тәсілдемелерін күрделі қайта қарастыруға мәжбүр етті. Өндіріс үшін металдар жоғалымы аса айқын байқалатын бай шлактарды айналымға немесе арнайы электрлі қыздырылатын тұндырғыштарда кедейлендіруге жібере бастады [100, 101]. Алайда қабылданатын шаралар оң эффекті беріп жатқан жоқ: үйінді шлактарда негізгі металдардың алдық мөлшері әлі де жеткілікті жоғары болып қалуда. Қолданыстағы технологиялар процесінде алынатын ағымдық шлактар негізгі металдардың жоғары мөлшерімен және зиянды қоспалармен сипатталады. Мысалы, штейнге шахталық қысқартып балқытудың үйінді шлактарының құрамында, % (масс.): мыс – $0,38 \div 0,6$; қорғасын – $0,58 \div 1,4$; мышьяк – $0,12 \div 0,2$ кездеседі. Шлакта сурьма мөлшері аз мөлшерде өзгереді және $0,12 \div 0,14$ % (масс.) құрайды. Кәсіпорын үшін, технологиялық тұрғыдан, шлакта негізгі металдарды төмендету бірінші дәрежелі мәнге ие, ал мұндағы екінші жағдай – қоршаған орта мен адам өміріне әсер ететін зиянды заттарды (Pb, As, Sb) шлакта шоғырландыру қажетті қараусыз қалуда. Қорғасын өндірісінің шлактарында мыс пен қорғасын ерігіштігінің термодинамикалық шегін орнату мәселесі үлкен тәжірибелік мәнге ие. Оған қоса бұл қызығушылық, осы мәселенің зерттелуіне арналған тәжірибелік деректердің әдебиетте жоқтығымен арта түсуде [102].

Мыс штейні – шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігі жеткілікті толық зерттелген, шлактағы мыс мөлшерінің әртүрлі факторларға: температураға, газ фазасының тотықтыру потенциалына (P_{O_2}), шлак құрамына, мыс активтілігіне тәуелділігі анықталған. Дегенмен, қолдағы ауқымды ақпаратқа қарамастан, тіпті мыс штейнінде мыс ерігіштігі үшін, әртүрлі авторлардың тәжірибелік деректерінің қарама-қайшылығы неге байланысты екендігі түсініксіз болды: сынақтарды жүргізу шарттарының

ерекшелігі ма, немесе қолданылған әдістемелер мен тәжірибелер дәлсіздігі ма.

Зерттеулер, өнеркәсіптік балқытулар нәтижелерін – штейн мен шлак құрамдарын [37, 31-36 б.] және математикалық статистика әдістерімен мыс-қорғасын штейні – темірсиликатты шлак – газ фазасы жүйесінің термодинамикалық тепе-теңдігін зерттеу кезінде жұмыста алынған тәжірибелік деректерді өңдеуге негізделген.

[47, 35-42 б.] жұмыста тәжірибелік зерттеулерді жүргізу барысында оттегі парциалды қысымының шамасы мен темірсиликатты шлак құрамы бекітілген және тәжірибе шарттарына максималды жақындатылған болды. Шлак құрамы мен оттегі парциалды қысымының шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігіне әсерін бағалау үшін [29, 30-33 б.] жұмыс деректері пайдаланылды, мұнда кальций тотығының мөлшері, температура мен оттегі парциалды қысымының шамасы кең аралықта өзгеріп отырды.

Шлак құрамын есептегенде барлық жағдайда құрамында поливалентті емес металл катионы - SiO_2 , CaO және FeO_x болатын компоненттер жүйесі қолданылды. Шлактағы барлық темір 1 моль темірге қайта есептелді, бұл компоненттің FeO_x түрінде таңдалуына сәйкес келді. Бұл шлакта Fe^{2+} және Fe^{3+} мөлшеріне тәуелсіз шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігін есептеуге мүмкіндік берді. Мұндай таңдауда, компоненттердің моль саны шлақтың тотығу дәрежесіне тәуелді емес, себебі FeO және Fe_2O_3 бірдей үлес береді. Мұнда шлақтың тотығу дәрежесін, тәуелсіз айнымалылар санына Po_2 шамасын енгізумен ескеріп отырды.

Мыс пен қорғасын ерігіштігінің шлак құрамы мен Po_2 шамасына тәуелділігін сипаттайтын теңдеуді тұрғызу кезінде, әртүрлі факторлардың әсерін кезекпен ескеруге мүмкіндік беретін, эволюциялық аппроксимация [103] процедурасы қолданылды. Тәуелсіз айнымалылар ретінде келесін көрсеткіштер таңдалды: шлак компоненттері – FeO , CaO және SiO_2 , температура – T К, және оттегі тепе-теңдік қысымының шамасы – $\lg \text{Po}_2$ (Po_2 , атм.).

Түсті металдар ерігіштігінің аталған көрсеткіштерге тәуелділігі сызықтық теңдеу түрінде ізделінді, бұл есептеулерде ең кіші квадраттар әдісін пайдалануға мүмкіндік берді. $(\text{MeO}) = \sum a_i x_i$, формуласы бойынша есептеу (мұндағы x_i – тәуелсіз айнымалылар), $\ln (\text{MeO})$ немесе $RT \ln (\text{MeO})$ сияқты шамалардың аппроксимациясына қарағанда, үздік жуық шама береді [102, 478-493 б.]. Деректердің математикалық өңделуі, кадамдық регрессиялық талдау процедурасын жүзеге асыратын, «сызықтық корреляция» арнайы жасалған бағдарламасы бойынша жүргізілді.

Ертеректе орындалған [83, 33-38 б.] жұмыста өнеркәсіптік штейн және шлактар құрамын талдау негізінде шлак компоненттерінің ондағы мыс пен қорғасын ерігіштігіне әсері талданды. Жүргізілген зерттеулер, шлакта мыс пен қорғасын мөлшерінің шлақтың әбірір жеке алынған компонентіне дербес тәуелділіктерін ғана орнатуға мүмкіндік берді. Алайда, біз білеміз, қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын шахталық

қысқартып балқыту кезінде штейн мен шлак арасында мыс пен қорғасынның таралуына температура мен оттегінің парциалды қысымы әсер етеді.

55 бақылауларды қамтитын өнеркәсіптік және тәжірибелік нәтижелер массиві математикалық өңдеуге ұшырады. Мыс-қорғасын штейні – темірсиликатты шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу нәтижелерінің іріктемелі массиві 14 кестеде көрсетілген.

Кесте 14 – Мыс-қорғасын штейні – темірсиликатты шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу шарттары мен нәтижелері

№	Шлактың химиялық құрамы, % масс.								
	Cu	Pb	ZnO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	lgP _{O2}	T
1	0,23	0,33	18	23,2	26,4	19,2	11,2	-11,76	1473
2	0,35	0,41	15	28,2	26,4	14,2	11,2	-11,76	1523
3	0,41	0,59	13	33,2	26,4	9,2	11,2	-11,76	1573
4	0,16	0,12		59,23	27,84			-9,56	1523
5	0,28	0,56		60,73	29,54			-9,56	1523
6	0,32	0,52		65,73	27,13			-9,56	1523
7	0,45	0,84		34,89	26,74	19,92		-7,12	1523
8	0,35	1,3		34,44	26,19	19,17		-7,11	1563
9	0,52	1,67		36,98	25,6	16,61		-7,01	1593

Бірінші сатыда оттегі парциалды қысымының P_{O2} шламтағы мыс, қорғасын ерігіштігіне әсері анықталды. Оттегі парциалды қысымының шамасы газ қоспасындағы CO₂-CO қатынасы бойынша, [28, 268-280 б.] жұмыс деректеріне сәйкес есептелді:

$$\lg P_{O_2} = \lg K + 2 \lg (P_{CO_2}/P_{CO}), \quad (62)$$

мұндағы, $\lg K = -29366/T + 8,961$.

Шламта мыс мөлшерінің оттегі парциалды қысымына жұптық корреляция теңдеуін тұрғызу кезінде $\lg P_{O_2}$ және $(\lg P_{O_2})^2$ шамаларының әсері ескерілді. Есептеулер шламта мыс ерігіштігіне $(\lg P_{O_2})^2$ шамасының әлсіз әсерін көрсетті. Мыс ерігіштігінің оттегі парциалды қысымының шамасына тәуелділігін сипаттайтын теңдеу келесі түрге ие:

$$(Cu) = 0,323 + 8,96 \cdot 10^{-3} \lg P_{O_2}, \quad r = 0,652; w = 10 \%, \quad (63)$$

мұндағы, r – корреляция коэффициенті;

w – вариация коэффициенті;

P_{O2} – оттегі парциалды қысымы, атм.

Шламтарда FeO және SiO₂ мөлшерінің ондағы мыс ерігіштігіне әсері $[(Cu) - \lg P_{O_2}]$ шамасының FeO/SiO₂ қатынасына тәуелділігі түрінде ізделінді. Ізделінді тәуелділік өте төмен ($r = 0,18$) болды және F -критері бойынша

аласталған. Шлакта мырыш тотығы мөлшерінің әсері де статистикалық мәнсіз болды.

CaO мөлшерінің шлакта мыс ерігіштігіне әсері келесі теңдеумен ескеріледі:

$$(Cu) = -1,169 + 0,017 (FeO) + 0,013 (SiO_2) + 0,01 (CaO), \quad r = 0,63. \quad (64)$$

Қарастырылып отырған тәуелсіз көрсеткіштерге тәуелді шлакта мыс мөлшерін анықтайтын көптік корреляцияның қорытынды теңдеуі келесі түрге ие:

$$(Cu) = -1,289 + 0,016 (FeO) + 0,013 (SiO_2) + 0,01 (CaO) - 7,0 \cdot 10^{-3} \lg P_{O_2} + 4,52 \cdot 10^{-3} (T/100), \quad r = 0,634. \quad (65)$$

Ұқсас есептеулер шлакта қорғасын ерігіштігін анықтау үшін де жүргізілді. P_{O_2} шамасының шлакта қорғасына мөлшеріне әсері келесі теңдеумен сипатталады:

$$(Pb) = 1,18 + 0,043 \lg P_{O_2}, \quad r = 0,61, \quad (66)$$

мұндағы, P_{O_2} – оттегі парциалды қысымы, *атм.*

Шлакта ZnO мөлшері мен FeO/SiO₂ қатынасы шамасының мәндері шлактағы қорғасын ерігіштігімен әлсіз байланысты ($r = 0,22$) көрсетті және мыс ерігіштігінің жағдайында тәрізді *F*-критеріі бойынша аласталған. Орнатылған тұжырымдаманы [104] жұмыс қорытындылары дәлелдейді: шлакта мырыш тотығының мөлшері қорғасынның тотықты ерігіштігіне аз әсер етеді және өзге катиондар-модификаторлармен (Ca²⁺ және т.б.) салыстырғанда бағынышты сипатқа ие.

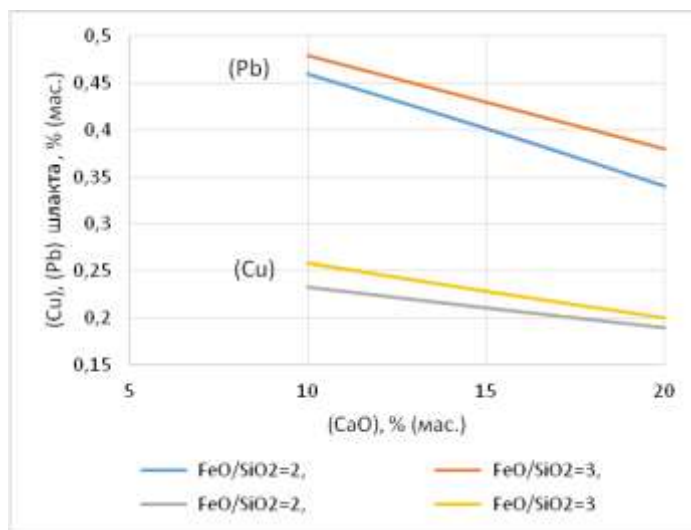
Шлакта CaO мөлшерінің ондағы қорғасын ерігіштігіне әсері келесі тәуелділікпен сипатталады:

$$(Pb) = 1,907 - 0,011 (FeO) - 0,016 (SiO_2) - 0,015 (CaO), \quad r = 0,653. \quad (67)$$

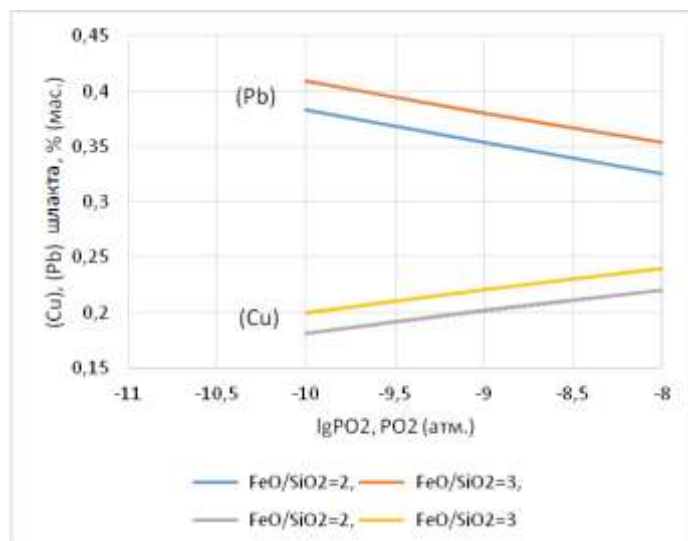
Зерттелінді тәуелсіз көрсеткіштерге шлактағы қорғасын ерігіштігінің тәуелділігін сипаттайтын нәтижелі теңдеу келесі түрге ие:

$$(Pb) = -0,59 - 0,014 (FeO) - 0,016 (SiO_2) - 0,025 (CaO) - 0,016 \lg P_{O_2} + 0,164 (T/100), \quad r = 0,66. \quad (68)$$

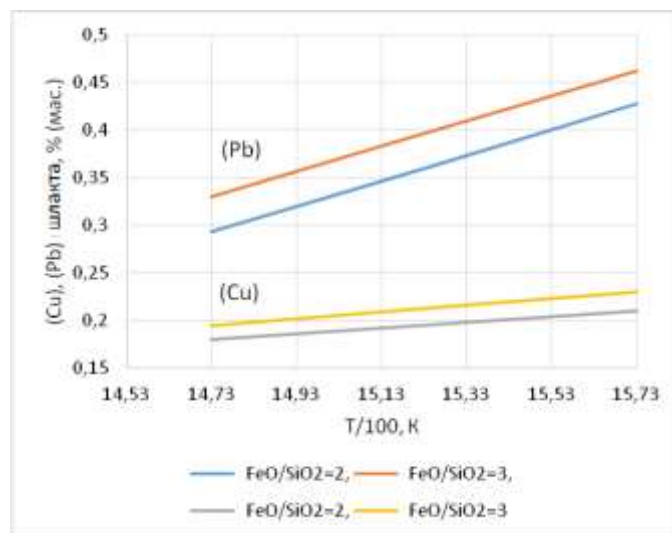
Әртүрлі көрсеткіштердің шлактағы мыс пен қорғасын ерігіштігіне әсері 44, 45 және 46 суреттерде көрсетілген.



Сурет 44 – Шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігіне CaO мөлшерінің әсері: $T = 1523 \text{ K}$, $P_{O_2} = 10^{-4} \text{ атм.}$



Сурет 45 – Шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігіне P_{O_2} шамасының әсері: $T = 1523 \text{ K}$, $\text{CaO} = 20\% \text{ (мас.)}$.



Сурет 46 – Шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігіне температура әсері: $P_{O_2} = 10^{-4}$ атм., $CaO = 20\%$ (мас.).

46 сурет өзіне көңіл аударуда, мұнда температураның металдардың тотыққан ерігіштігіне әсерінің тәуелділігі көрсетілген: мыс үшін – әлсіз және қорғасын үшін – күшті. Мыс үшін орнатылған факт температураның жоғарылауымен тотыққан мыс ерігіштігінің ауқымды өсуі жөніндегі тұжырымдаманы дәлелдемейді [105]. Қарастырылып отырған жағдайда, шлакта тотыққан мыс ерігіштігіне температура емес, оттегі парциалды қысымының (P_{O_2}) шамасы мен шлакта кездесетін мыс интерметаллидтерінің шағын бөлігі әсер етеді деп болжауға болады.

Біздің жағдайда, $CO_2/CO = const$ кезінде, реакцияның тепе-теңдігі температураның жоғарылауымен өзгереді, бұл кезде газ фазасындағы оттегі мөлшері жоғарылайды. Бұл шлакта мыс ерігіштігінің ұлғаюына әкеледі. Сұйық шлактарда мыстың мышьякпен және сурьмамен еріген қосылыстарының кездесуі жөніндегі тұжырымдаманы ескере отырып [106], температураның ұлғаюында берілген қосылыстардың штейннен шлакқа өтуі жоғарылайтынын айтуға болады. Бұл өз қатарына шлакта тотыққан мыс ерігіштігінің жалпы мөлшерінің жоғарылуына әкеледі, сондықтан шынайы шлактарда еріген мыс жоғалымдары бойынша деректер тәжірибелік зерттеулер нәтижелерімен салыстырғанда біршама асырылған.

Балқымада CaO мөлшерінің ұлғаюымен еріген мыс пен қорғасын жоғалымдарының төмендеуі, кремний-оттекті кешендер құрылымының қайта құрылуына байланысты болуы мүмкін. Балқымаға Ca^{2+} катион модификаторын енгізгенде, Ca^{2+} катионының жоғары иондық радиусымен шартталған, кремний – оттегі аниондарының «мәжбүрлі» полимеризациясы жүреді, бұл шлакта мыс пен қорғасын мөлшерінің төмендеуіне әкеледі.

(65) – (72) тәуелділіктер шлак құрамына, температура мен оттегі қысымына тәуелді шынайы шлактарда мыс пен қорғасынның еріген жоғалымдарын болжауға мүмкіндік береді. Теңдеулер, күрделі көпкомпонентті шлактарда мыс пен қорғасынның тотыққан жоғалымдарын

сәйкес сипаттайды, және шахтада қысқартылған балқыту шарттарында қолданылатын, шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігінің жалпы термодинамикалық моделін тұрғызу кезінде пайдаланылуы мүмкін. Айта кетсек, әртүрлі процестерде қолдануға болатын, мыс штейні – шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігінде шлакта мыс ерігіштігін болжайтын, мыс үшін жасалған жалпы термодинамикалық модель пайдаланылуда.

Мыс-қорғасын штейні - шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігі шарттарында шлакта жалпы қорғасын ерігіштігін болжайтын ұқсас модельдің тұрғызылуы, күрделі көпкомпонентті жүйелердің есебін жүргізу үшін қажетті деректер шектеулі болғандықтан, әзірше мүмкін емес. Мәселен, мысалы, мыс концентраттарын штейнге балқыту үшін қарастырылатын компоненттердің минималды саны беске тең (Cu, Fe, S, O, SiO₂), егер CaO, Al₂O₃ сияқты шлак компоненттерін ескермесек және ілеспелі элементтер (Pb, Zn, As, Sb және т.б.) - тәртібін қарастырмасақ, компоненттер саны 7-10-ға дейін артады. Дегенмен, шлакта мыс ерігіштігін есептеу үшін қолданылатын модельдің таңдалуына тәуелсіз, қалған тәуелсіз айнымалылардың тұрақтылығында, дәстүрлі тәуелділіктің $(Cu) = f [Cu]$ сақталу шарты кез-келген типті модельдерде қанағаттандырылуы қажет. Бұл ереже біздің зерттеулер нәтижелерімен де толығымен дәлелденген: көрсетілген тәуелділік мыс-қорғасын штейндері үшін де сақталады. Мұнда мыс-қорғасын штейнінен шлакқа мыс ерігіштігінің мәндері модель бойынша таза мыс штейндері үшін алынған деректермен жақсы сәйкес келеді [107].

Жұмыста, әртүрлі көрсеткіштерге тәуелді шлакта мыс пен қорғасын ерігіштігін анықтау бойынша пайдаланылған ғылыми тәсілдемелер технологиялық процесті экологияландыру тұрғысынан да айрықша мәнге ие. Алынған модельдерді процестің технологиялық көрсеткіштерін оңтайландыруға үшін ғана емес, сонымен қоса процестің экомониторингі үшін де пайдалануға болады. Бұл, шлактағы зиянды заттарды минимизациялау шарттарының құрылуы есебінен шығарылатын шлак сапасын жақсартуға мүмкіндік береді. Оған қоса, шлакта мыс пен қорғасын тәрізді зиянды улы заттың ерігіштігін болжау, алынатын шлактардың қауіптілік класын аса нақты анықтауға, және кейіннен, соған қатысты экологиялық қауіпсіздіктің сәйкес шараларын қарастыруға мүмкіндік береді.

5.5.1 Модельдер тұрғызудың жалпы тәсілдемелері мен қағидалары

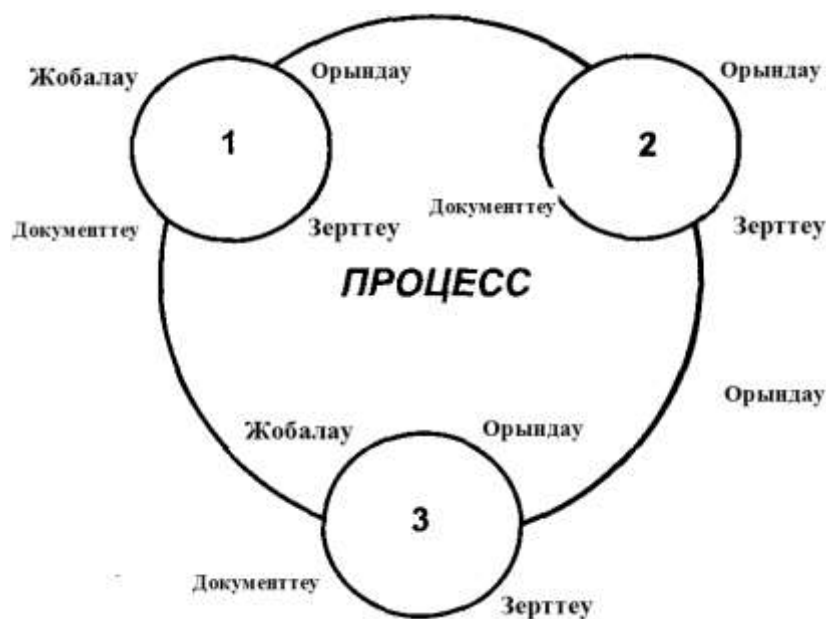
Кез-келген процестің математикалық моделінің құрылуы, ең бастысы нақты процестің үздіксіз жақсару циклының сатылары жөнінде шынайы ақпарат кешенін алу қажеттілігін талап етеді. Кеңінен дамыған есептеу техникасы, заманауи құралдар мен техникалық жабдықтар, математикалық талдау және модельдеу әдістерінің металлургиялық процестерге қолданысын ауқымды кеңейтті [108-110]. Алайда, көрсетілген жұмыстарда математикалық модельдердің тұрғызылуы нақты процестер үшін ғана орындалған. Қолданыстағы бұл модельдердің функциясын өзге процестерге қатысты кеңейтуге мүмкіндік беретін жалпы тәсілдеме көрсетілмеген.

Біздің жағдайда, [111] жұмыста жасалған тәсілдеменің қолданылуы қызығушылық тудыруда, мұнда әртүрлі процестерді зерделеу негізінде кез-келген процесті үздіксіз жақсартудың моделін тұрғызу әдістемесі берілген. Авторлардың пайымдауынша, процесті жақсартудың үздіксіз моделінің құрылуы өзара байланысқан үздіксіз циклдың үш сатысын талап етеді (модельдің сұлбасы 47 суретте көрсетілген).

Процесті үздіксіз жақсартудың көрсетілген сатылары, шахталық қысқартып балқыту процесін басқарудың тиімді моделін жасақтау барысында негізге алынған.

Шахталық қысқартып балқыту процесін математикалық модельдеудің мақсаты – технологиялық көрсеткіштер және техника-экономикалық көрсеткіштер арасында сандық тәуелділікті орнату; аса тиімді технологиялық көрсеткіштердің әсерін анықтау және оңтайлы режимде шахталық қысқартып балқыту процесінің басқару сұлбасын жасау.

Міндеттің шешілуі келесідей жүзеге асырылады. Алдымен оңтайлылық өлшемі және оған аса күшті әсер ететін технологиялық көрсеткіштер анықталады.



Сурет 47 – Процесті үздіксіз жақсарту моделі:
1,2,3 – цикл сатылары

Оңтайлылық өлшемін таңдау кезінде, берілген көрсеткіштің процестің тек технологиялық тиімділігін ғана емес, оған қоса құрамында мыс, қорғасын мен мышьяк мөлшерін оңтайландыру есебінен, балқытудың сұйық өнімдерінің сапасын жақсарту сұрақтарын қамту қажеттілігі ескеріледі.

Шахталық қысқартып балқыту теориясы мен тәжірибесінен балқыту процесінде алынатын штейн, аралық өнім бола тұрып, біруақытта шлакпен және қара қорғасынмен жанасатыны мәлім. Бұл кезде балқыту өнімдері арасында металдардың оңтайлы таралу реті негізінен, олардың құрамымен

анықталады. Мыстың штейнге максималды өтуі оның шлак пен қара қорғасында мөлшерін минимизациялау кезінде қол жетімді болады.

Металлургиялық тәжірибеде соңғы өнімге металл бөлінуін арттыру сұрақтары олардың шлактармен жоғалымының төмендеуіне тығыз байланысты. Сондықтан, кез-келген процесті ұйымдастыру кезінде, шлак құрамы мен оған сәйкес балқыту температурасын таңдау принципіалды мәнге ие. Шлактың балқу температурасының жоғарлауы, штейннен шлакқа мыс пен қорғасын ерігіштігін ұлғайтып, олардың соңғы өнімдерге бөлініп таралуын төмендетеді. Штейн мен шлак арасында металдар таралуына пеште газ атмосферасының құрамы да принципіалды мәнге ие. Оның шлактармен металдар жоғалымына әсерін оттегі мен күкірттің парциалды қысымының есептік мәндері бойынша бағалауға болады. Газ фазасында оттегі мен күкіртті газ мөлшерінің артуы, оттегінің парциалды қысымының шамасын ұлғайтып, ол шлактармен мыс пен қорғасын жоғалымын күрт арттырады. Шахталық қысқартып балқыту процесі үшін «кіріс»-«шығыс» параметрлерінің қатынасының өзгерісіне әсер ететін идеалды бірегей функциясы ретінде штейнге мыс бөлінуін, ал бөлінуіне әсер ететін айнымалы көрсеткіштері ретінде – температура мен оттегінің парциалды қысымын қабылдауға болады.

Жоғарыда айтылғандай, процесті математикалық модельдеудің міндеті бастапқы шихта және шлак құрамымен берілетін, температура және оттегінің парциалды қысымының оңтайлы мәндерін анықтау және оның мыстың штейнге бөлінуіне әсерін бағалау болып келеді.

Жұмыста процестің математикалық моделін жасақтау өнеркәсіптік деректерді – штейн, шлак және қара қорғасын құрамы сияқты массивті статистикалық өңдеу негізінде жүргізілді [102, 478-493 б.].

Процесс режимін анықтайтын кіріс және шығыс технологиялық-экономикалық көрсеткіштері ретінде, 15 кестеде келтірілген айлық көрсеткіштері таңдалды.

15 кестеден көрініп тұрғандай, аса үлкен ауытқуларға, шлакта мыс, қорғасын мен мышьяк мөлшерін сипаттайтын x_2 , x_5 және x_8 технологиялық көрсеткіштері ұшырайды. Бұл шахталық қысқартып балқыту процесінде алынатын штейннің күрделі құрамымен және төмен сапасымен түсіндіріледі.

Өз қатарына, алынатын штейннің физика-химиялық қасиеттері ең бастысы, бастапқы шикізат құрамымен анықталады, ол шахталық қысқартып балқыту жұмысына тәуелсіз жүретін әртүрлі процестерде (мыс-қорғасын штейнін конвертерлеу, қара қорғасынды тазалау процестері) алынатын әртүрлі материалдар қоспасының күрделі конгломераты болып келеді. Құрамы бойынша күрделі және сапасы бойынша төмен бастапқы шикізатты өңдеу кезінде сапалы штейннің алынуы қиындатылады, бұл нәтижесінде жоғарыда көрсетілген технологиялық көрсеткіштердің ауқымды ауытқуларына әкеледі.

Кесте 15 – Шахталық қысқартып балқыту процесінің статистикалық технологиялық-экономикалық сипаттамалары

Сипаттамалар	Атауы	Шартты белгілер	Орташа арифметикалық мәні (*)	Орташа квадраттық ауытқуы	Вариация коэффициенті
Оңтайлылық өлшемі	Штейнге Cu бөлінуі, %	y	83,7	7,18	17,95
Шығыс көрсеткіштері	Cu мөлшері, %:				
	- штейнде	x ₁	38,5	2,90	7,53
	- шлакта	x ₂	0,49	0,07	14,28
	- қара қорғасында	x ₃	3,07	0,48	15,64
	Pb мөлшері, %:				
	- штейнде	x ₄	25,8	2,23	8,64
	- шлакта	x ₅	1,38	0,43	31,16
	- қара қорғасында	x ₆	92,0	1,03	1,12
	As мөлшері, %:				
- штейнде	x ₇	4,25	0,48	11,29	
- шлакта	x ₈	0,16	0,04	25,00	
- қара қорғасында	x ₉	1,1	0,04	3,64	
Кіріс көрсеткіштері	Бастапқы шихтадағы металдар мөлшері, %:				
	Cu	x ₁₀	15,3	3,31	21,63
	Pb	x ₁₁	19,1	2,27	11,88
	As	x ₁₂	1,72	0,41	23,84
	Шлак құрамы, %:				
	CaO	x ₁₃	18,05	1,54	8,53
	SiO ₂	x ₁₄	26,08	1,45	5,56
	Fe общ.	x ₁₅	27,92	1,23	4,41
	Температура, К, T/100	x ₁₆	15,79	0,1	0,63
	Пеш атмосферасы, (-lg P _{O2})	x ₁₇	7,07	0,04	0,56

(*) таңдалған көрсеткіштердің орташа арифметикалық мәні өнеркәсіптік деректердің толық массивінің нәтижелері бойынша есептелген (барлығы - 185 нүкте).

Шахталық қысқартып балқытудың тікелей технологиялық режиміне тәуелді болатын $x_{13} - x_{17}$ технологиялық көрсеткіштері аз аралықта ауытқиды.

Бастапқы деректердің ары қарай өңделуі, процестің технологиялық көрсеткіштерін оңтайландырудың арнайы жасалған алгоритміне сәйкес жүргізіледі.

Өнеркәсіптік деректердің бастапқы массивін ЭЕМ-да статистикалық өңдеу нәтижесінде, штейнге мыс бөлінуінің шыға беріс технологиялық көрсеткіштеріне тәуелділігін сипаттайтын көптік корреляция теңдеуі құрылды. Алынған теңдеу түрі келесідей:

$$y = 269,2 - 4,81 x_1 + 20,33 x_2 - 0,008 x_3 - 1,02 x_4 + 6,276 x_7, r = 0,65. \quad (69)$$

(69) теңдеу таңдалған факторлар мен мыстың штейнге бөлінуі арасында қос байланыстың жоғары сенімділігін көрсетеді және қатар алынған шыға беріс көрсеткіштерінің жоғары нақтылық дәрежесімен мыстың штейнге бөліну ауытқуларын сипаттайтынын дәлелдейді.

Қойылған міндет қол жеткізуі керек:

$$F = - 4,81 x_1 + 20,33 x_2 - 0,008 x_3 - 1,02 x_4 + 6,276 x_7 \rightarrow \text{максимум}. \quad (70)$$

Бұл кезде келесі шарттар орындалуы қажет:

$$38,5 - 2,9 \leq 1,739 x_3 + 29,248 x_7 \leq 38,5 + 2,9; \quad (71)$$

$$0,49 - 0,07 \leq 0,203 + 0,01 x_1 \leq 0,49 + 0,07; \quad (72)$$

$$1,38 - 0,43 \leq - 1,01 + 0,082 x_4 \leq 1,38 + 0,43; \quad (73)$$

$$0,16 - 0,04 \leq 0,08 + 0,022 x_7 \leq 0,16 + 0,04; \quad (74)$$

$$38,5 - 2,90 \leq x_1 \leq 38,5 + 2,90; \quad (75)$$

$$0,49 - 0,07 \leq x_2 \leq 0,49 + 0,07; \quad (76)$$

$$1,38 - 0,43 \leq x_5 \leq 1,38 + 0,43; \quad (77)$$

$$0,16 - 0,04 \leq x_8 \leq 0,16 + 0,04. \quad (78)$$

(73) – (75) шектеулері x_3, x_4, x_7 өзгерісіне шек қояды, ал (76) – (78) шектеулері x_1, x_2, x_5, x_8 көрсеткіштерінің өзгерісіне шек қояды.

Берілген мәселенің шешілуі, штейнге мыстың максималды бөлінуіне сәйкес келетін шығыс көрсеткіштерінің оңтайлы шамаларын орнатады.

Шығыс көрсеткіштерінің оңтайлы шамаларының ескерілуімен жүргізілген есептеулер, оларға сәйкес оңтайлы кіріс көрсеткіштерінің шамаларын орнатуға мүмкіндік береді.

Қорытынды нәтижелер 17 кестеде келтірілген.

Кесте 17 – Шахталық қысқартып балқыту процесінің технологиялық көрсеткіштерінің нақты және оңтайлы шамалары

Сипаттамалар	Атауы	Шартты белгілер	Нақты шамасы	Оңтайлы шамасы
Оңтайлылық өлшемі	Штейнге Cu бөлінуі, %	y_1	83,7	96,62
Шығыс көрсеткіштері	Cu мөлшері, %:			
	- штейнде	x_1	38,5	41,4
	- шлакта	x_2	0,49	0,42
	- қара қорғасында	x_3	3,07	2,59
	Pb мөлшері, %:			
	- штейнде	x_4	25,8	23,57
	- шлакта	x_5	1,38	0,95
	- қара қорғасында	x_6	92,0	93,03
	As мөлшері, %:			
- штейнде	x_7	4,25	3,77	
- шлакта	x_8	0,16	0,12	
- қара қорғасында	x_9	1,1	1,06	
Кіріс көрсеткіштері	Бастапқы шихтада металдар мөлшері, %:			
	Cu	x_{10}	15,3	26,37
	Pb	x_{11}	19,1	33,07
	As	x_{12}	1,72	2,51
	Шлак құрамы, %:			
	CaO	x_{13}	18,05	21,30
	SiO ₂	x_{14}	26,08	28,25
	Fe _{общ.}	x_{15}	27,92	24,27
	Температура, К, T/100	x_{16}	15,79	15,28
	Пеш атмосферасы, (- lg P _{O2})	x_{17}	7,07	7,18

Негізінен мыстың штейнге бөлінуінің процестің кіріс және шығыс көрсеткіштеріне тәуелділігін сипаттайтын, шахталық қысқартып балқыту процесінің технологиялық режимін басқарудың математикалық моделі келесі түрге ие [102, 478-493 б.]:

$$y = 1897,21 - 1,13 x_1 + 17,32 x_2 - 9,72 x_3 - 2,42 x_4 + 1,89 x_7 - 1,42 x_{13} - 1,9 x_{14} + 0,31 x_{15} - 51,96 x_{16} - 113,6 x_{17}, \quad r = 0,7. \quad (79)$$

Бесінші тарау бойынша қорытындылар

1. Мыс-қорғасын штейні – шлак – газ фазасы жүйесінің тепе-теңдігін зерттеу нәтижесінде шахтада қысқартылған балқытудың күрделі

көпкомпонентті шлактарында мыс пен қорғасын ерігіштігі бойынша техникалық әдебиеттерде жоқ бірқатар деректер алынды.

2. Шлак құрамына, температура мен оттегі парциалды қысымына тәуелді шлактарда түсті металдардың тотыққан ерігіштігін анықтауға мүмкіндік беретін сандық тәуелділіктер тұрғызылды. Алынған (70) – (75) тендеулер өнеркәсіптік тәжірибені сәйкес сипаттайды және шахтада қысқартылған балқыту шарттарында шлактарда мыс пен қорғасын жоғалымдарын болжау үшін пайдаланылуы мүмкін.

3. Тәжірибелік ақпарат пен алынған жаңа деректер шлак құрамына, температура мен оттегі парциалды қысымына тәуелді шлактарда мыс пен қорғасын ерігіштігінің жалпы математикалық моделін тұрғызу үшін пайдаланылатын болады.

4. Оңтайлылық өлшеміне – штейнге мыс бөлінуінің максималды шамасына қол жеткізу, штейнде мыс мөлшерінің жоғарылуына, сонымен қатар оның басқа балқыту өнімдерімен – шлак, қара қорғасын, шаң және тасталындылармен жоғалымының төмендеуіне байланысты. Тәжірибеде берілген бастапқы шихта құрамында шахталық қысқартып балқыту процесінде мыс мөлшері жоғары штейн алынуы қиындатылады. Штейнде мыс мөлшерін ұлғайту үшін, қорғасын мен мышьяк мөлшерін төмендету есебінен бастапқы шихтада мыс мөлшерін жоғарылату қажет.

5. Шлакпен мыс жоғалымын, шлакта кальций тотығы мен кремнезем мөлшерін жоғарылату арқылы минимизациялауға болады. Шлакта мышьяк мөлшері мыс мөлшерінің өсуіне тікелей тәуелді болады, бұл ертеректе орнатылған, балқыту өнімдері арасында металдардың табылу түрлерінің қайта таралуына байланысты заңдылықпен расталады [37, 31-36 б.].

6. Мыстың штейнге бөлінуіне әсер ететін аса маңызды көрсеткіштер температура x_{16} және оттегінің парциалды қысымы x_{17} болып табылады. Температураның жоғарылауы біруақытта мыс, мышьяқтың қара қорғасынға өтуін ұлғайтады, бұл өз қатарына соңғысының сапасын төмендетеді және келесі тазалау операцияларына материалдық шығындарды ұлғайтады. Бұл кезде көрсетілген өнімдермен мыс жоғалымының ұлғаюына байланысты оның штейнде мөлшері төмендейді.

Зерттеу нәтижесінде оптималды шлак құрамы таңдалынды және іріленген-тәжірибелік зерттеу жұмыстары өткізілді (Қосымша А).

6. ҚОРҒАСЫНДЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨНІМДЕРІ МЕН АЙНАЛМАЛЫ МАТЕРИАЛДАРЫН ЖОҒАРЫ КҮКІРТТІ МЫС-МЫРЫШТЫ КОНЦЕНТРАТЫМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРЫП БАЛҚЫТУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СЫНАҚТАРЫ

6.1 Шлак балқымасының компоненттері мен мыс-мырыш концентратының әрекеттесу термодинамикасы

$\text{Cu-Me-Fe-S-O-SiO}_2$ көпкомпонентті жүйесінің термодинамикасы, мұндағы Me – Pb, Zn, As, Sb жеткіліксіз зерделенген. Жүйелі зерттеулер негізінен, мыс концентраттарын балқытуда қолданылатын, қоспалардың минорлы элементтерін зерттеуге қатысты [112-114]. Тотықсыздандырып – сульфидтендіріп балқыту мен шлактардың тотықсыздандырып-сульфидтендіріп кедейлендіру шарттары үшін тепе-теңдіктің қарапайым талдауы тотықсыздандыру мен сульфидтендіру процестерінің жеке қарастырылуына әкеледі, бұл аз ақпарат береді. Шахталық қысқартып балқыту шарттары үшін, бастапқы шихта компоненттерінің, мыс-мырыш концентраты мен кварцты флюстің әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін тепе-тең көпкомпонентті жүйенің құрамы жөніндегі ақпарат аса маңызды болып табылады.

Термодинамикалық есептеулерді конвертерлі шлак пен мыс-мырыш концентратын рентгенофазалық талдау, сонымен қатар конвертер шлактарында металдардың кездесу түрлері бойынша минералогиялық зерттеу нәтижелерінің ескерілуімен жүргізеді. Мыс-мырыш концентратының негізін жоғарғы сульфидтер – халькопирит (CuFeS_2) пен пирит (FeS_2) құрайтыны орнатылды. Түсті металдар өздерінің сульфидтері – халькозин (Cu_2S), сфалерит (ZnS) пен галенит (PbS) түрінде көрсетілген. Мышьяк пен сурьманың аз ғана мөлшері темір мен мыс негізіндегі жоғары сульфидтермен ұқсастырылған.

Конвертер шлактары негізінен фаялитпен ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) көрсетілген. Магнетит (Fe_3O_4) қосындылары анықталды, олардың үлесі ~16 % құрайды. Қорғасын шлакта тотық түрінде анықталды, ол айтарлықтай толығымен қорғасын силикатына ($\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$) байланысқан. Мырыш, қорғасын сияқты, өзінің тотығы түрінде силикатқа байланған. Мыс $\text{CuO}_{1.5}$ тотығы түрінде көрсетілген. Мышьяк пен сурьма шлакта As^{5+} , Sb^{5+} немесе As_2O_5 және Sb_2O_5 түрінде анықталған, бұл [115] жұмыс авторларының зерттеулерімен расталады.

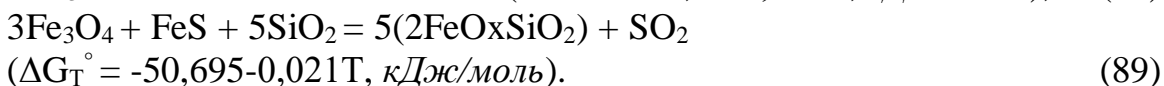
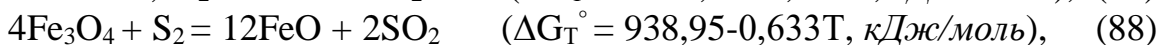
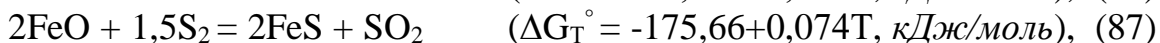
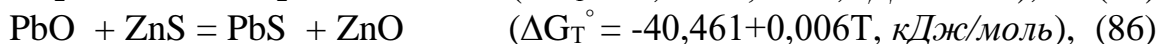
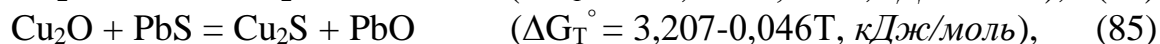
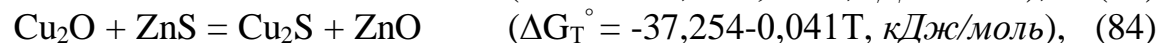
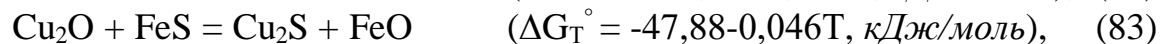
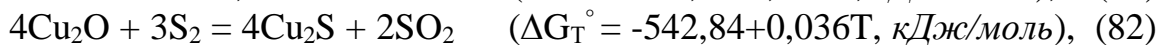
Жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды мыс-мырыш концентратымен бірге тікелей өңдеу үшін тән, физика-химиялық процестерді зерттеу негізіне, PbS және PbO қатысатын реакциялардың термодинамикалық бағасы салынған, мұнда балқыту өнімдерінің бірі ретінде қорғасын металлы алынады. Сонымен қатар, түсті металдар, темір, мышьяк пен сурьма тотықтарының олардың сульфидтерімен және жоғары сульфидтердің диссоциация өнімдерінің қатысуымен бірқатар тотықсыздандырып-сульфидтендіру реакциялары зерттелді.

17 кестеде 1073...1573 К температура аралығында шихта компоненттері мен тотыққан балқымалар арасындағы әрекеттесу реакцияларының еркін Гиббс энергиялары және тепе-теңдік константаларының есептік мәндері келтірілген.

(80) – (98) реакциялары, термодинамикалық талдауды жүйелендіру мақсатында, мақсатты бағыты бойынша топтастырылған.

Бірінші топ түсті металдар сульфидтері мен мыс-мырыш концентратының жоғары сульфидтерінің ыдырау өнімдерімен және түсті металдар мен темір тотықтарымен әрекеттесу реакцияларымен көрсетілген. Мақсатты бағыты бойынша бұл реакциялар, штейн мен шлак фазаларының ары қарай қалыптасуымен және бөлінуімен, мыс сульфидін штейнге және мырыш тотығын шлакқа өткізудің физика-химиялық процестерін сипаттайды

Өтетін түрленулер химизмін реакциялар жүйесімен келтіруге болады:



17 кестеде келтірілген нәтижелердің көрсетуі бойынша, ШҚБ шарттарында (1573 К) реакцияның өтуі тек 1473 К жоғары температурада мүмкін болатын (82) реакциясынан басқа, (80) – (89) реакцияларының еркін Гиббс энергиясының есептік мәндері жеткілікті жоғары.

(80) – (85) реакциялар өтуінің жоғары термодинамикалық мүмкіндігі, мыс тотығын жоғары сульфидтердің ыдырау өнімдерімен ((80) және (81) реакциялары) және мыс-мырыш концентратымен түсетін түсті металдар сульфидтерімен сульфидтендірудің принципіалды мүмкіндігін дәлелдейді. (80) – (85) реакцияларының өту бағыттары мыс мөлшері жоғары штейн фазасының қалыптасуын қамтамасыз етеді.

Мыстың штейнге, ал мырыштың – шлакқа өтуі бойынша жоғары эффектісіне (84) және (86) реакцияларының өтуі есебінен қол жеткізеді. Мұнда, (80) реакциясының еркін Гиббс энергиясы төмендеуінің аса жоғары мәні ($\Delta G_{1573\text{K}} = -100,0 \text{ кДж/моль}$) оның қосқан үлкен үлесін және мырыш сульфидінің қорғасын тотығымен салыстырғанда ((86) реакция үшін, $\Delta G_{1573\text{K}} = -32,57 \text{ кДж/моль}$), мыс тотығымен басым әрекеттесуін көрсетеді.

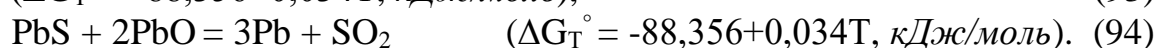
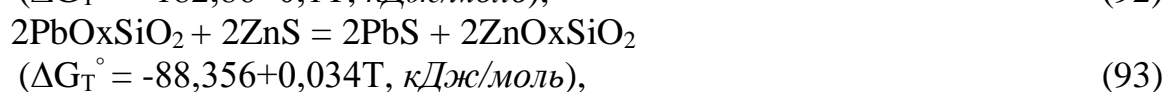
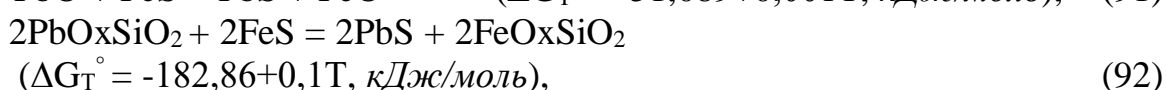
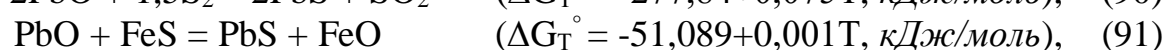
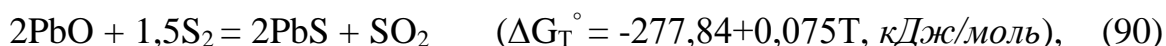
Кесте 17 – Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG_T°) и константы равновесия ($\lg K_p$) реакций (21) – (39) в зависимости от температуры

№	Реакции	ΔG_T° , кДж/моль				$\lg K_p$			
		Температура, K				Температура, K			
		1073	1273	1473	1573	1073	1273	1473	1573
	<i>Бірінші топ</i>								
80	$2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 0,5\text{S}_2$	-22,1	-82,97	-147,2	-180,3	1,07	3,40	5,22	5,98
81	$\text{FeS}_2 = \text{FeS} + 0,5\text{S}_2$	-9,37	-41,83	-74,76	-91,37	0,46	1,72	2,65	3,03
82	$4\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{S}_2 = 4\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{SO}_2$	-579,2	-589,06	-599,0	-594,1	28,18	24,16	21,23	19,7
83	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$	-96,41	-106,63	-116,4	-118,6	4,69	4,37	4,13	3,94
84	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{ZnS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnO}$	-80,38	-89,28	-98,11	-100,0	3,91	3,66	3,48	3,32
85	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{PbS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbO}$	-46,01	-56,27	-66,44	-67,43	2,24	2,31	2,35	2,24
86	$\text{PbO} + \text{ZnS} = \text{PbS} + \text{ZnO}$	-34,37	-33,01	-31,68	-32,57	1,67	1,35	1,12	1,08
87	$2\text{FeO} + 1,5\text{S}_2 = 2\text{FeS} + \text{SO}_2$	-96,75	-81,27	-66,73	-59,78	4,71	3,33	2,37	1,98
88	$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{S}_2 = 12\text{FeO} + 2\text{SO}_2$	259,0	132,95	6,10	-57,72	-12,6	-5,45	-0,22	1,92
89	$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS} + 5\text{SiO}_2 = 5(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{SO}_2$	-74,54	-77,97	-79,40	-92,20	3,63	3,20	2,59	3,06
	<i>Екінші топ</i>								
90	$2\text{PbO} + 1,5\text{S}_2 = 2\text{PbS} + \text{SO}_2$	-197,55	-181,99	-166,6	-162,2	9,61	7,46	5,91	5,38
91	$\text{PbO} + \text{FeS} = \text{PbS} + \text{FeO}$	-50,40	-50,35	-49,96	-51,19	2,45	2,06	1,77	1,70
92	$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{FeS} = 2\text{PbS} + 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	-78,46	-54,09	-33,39	-31,15	3,82	2,22	1,18	1,03
93	$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{ZnS} = 2\text{PbS} + 2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	-54,22	-43,58	-37,72	-38,19	2,64	1,79	1,34	1,27
94	$\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$	9,41	-25,41	-52,36	-63,70	-0,46	1,04	1,86	2,11
	<i>Үшінші топ</i>								
95	$2\text{As}_2\text{O}_5 + 5,5\text{S}_2 = 2\text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{SO}_2$	-821,16	-840,88	-856,3	-862,4	39,95	34,48	30,35	28,6
96	$2\text{Sb}_2\text{O}_5 + 5,5\text{S}_2 = 2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5\text{SO}_2$	-704,39	-727,57	-742,3	-746,4	34,27	29,84	26,31	24,7
97	$\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{FeS} = \text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{FeO} + \text{S}_2$	-168,70	-217,26	-261,3	-281,7	8,21	8,91	9,26	9,35
98	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 5\text{FeS} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 5\text{FeO} + \text{S}_2$	-110,31	-160,6	-204,3	-223,7	1,17	0,55	-0,14	-0,5

Мыс-мырыш концентратын тиегенде темір сульфиді магнетитпен (85) реакциясы бойынша әрекеттесуге түседі. Магнетит тотықсыздануының термодинамикалық мүмкіндігі жеткілікті жоғары: $\Delta G_{1573K} = -92,20$ кДж/моль.

(89) реакциясының өтуі шлакта түсті металдар ерігіштігінің төмендеуі үшін шарттар құрайды.

Талдаудың *екінші тобын* PbS және PbO қатысымен жүретін реакциялар құрайды. Реакциялардың мақсатты бағыты – қара қорғасынды жеке фазаға қалыптастыру және бөліп алу. Өтетін процестердің жиынтығы реакциялар жүйесімен сипатталады:



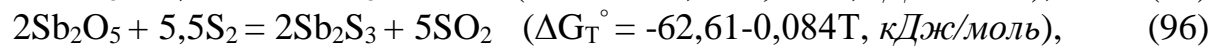
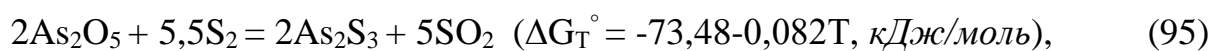
(91) реакциясының толықтығы екіншілей (84), (85) – (89) реакциялардың өту шарттарына тәуелді. Термодинамикалық есептеулер нәтижелерінің көрсетуі бойынша, 1273...1573 К температуралар аралығында, (90) – (93) реакцияларының өту мүмкіндігі жеткілікті жоғары, бұл қара қорғасынның түзілу мүмкіндігін көрсетеді. Еркін Гиббс энергиясы төмендеуінің аса жоғары мәні (84) реакцияға тән, $\Delta G_{1573K} = -162,18$ кДж/моль. Шлакта мыс тотығының қатысында, еркін Гиббс энергиясы төмендеуінің есептік шамасы мәнінің жоғары болуына байланысты ($\Delta G_{1573K} = -594,07$ кДж/моль), (83) реакциясының өтуі дұрыс болады.

1573 К температурада (91) реакцияның еркін Гиббс энергиясының $\Delta G_{1573K} = -51,19$ кДж/моль абсолютті шамасының (82) реакциясының $\Delta G_{1573K} = -118,63$ кДж/моль шамасымен және (89) реакциясының $\Delta G_{1573K} = -92,20$ кДж/моль шамасымен салыстырмалы талдау көрсетуі бойынша, (82) және (89) реакцияларының еркін Гиббс энергиясының аса жоғары мәнінде, оның өтуі баяулайды.

Мырышты концентраттан шлакқа бөліп алуға әсер ететін, қорғасын силикатымен, концентратпен түсетін мырыш сульфидінің (94) реакциясы бойынша әрекеттесу мүмкіндігі технологиялық маңызды болып табылады. Шлактың силикатты фазасынан ығыстырылған қорғасын тотығы (90), (91) реакцияларының өтуі нәтижесінде галенитке (PbS) өтеді, ол қара қорғасынның түзілуін қамтамасыз ететін физика-химиялық процестерде қатысады. Температура 1073 К-нен 1573 К дейін жоғарылағанда (94) реакцияның еркін Гиббс энергиясы төмендеуінің шамасы $\Delta G_{1073K} = -54,22$ кДж/моль мәнінен $\Delta G_{1573K} = -38,19$ кДж/моль мәніне дейін азаяды (кесте 17). Демек, (94) реакциясының аса жоғары активтелуін концентратты пешке тиеу сәтінен бастап химиялық әрекеттесудің бастапқы сатысында күтуге болады.

ШҚБ үшін мыс-мырыш концентратына қоспа қосу арқылы шихта дайындау барысында шихтада $PbS:PbO=1:2$ оңтайлы қатынасын ұстап тұрудың шынайы мүмкіндігі туындайды, бұл металды қорғасын түзілу жағына қарай (98) реакциясының бағыты мен толық өтуін қамтамасыз етеді.

Технологиялық және экологиялық тұрғыдан ерекше қызығушылықты, жартылай өнімдер мен қайтымды материалдарды жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратымен бірге өңдеу кезінде мышьяк пен сурьма тәртібін сипаттайтын *үшінші топ* реакцияларының зерттелуі тудырады. Тікелей бағытта берілген топ реакциялары өтуінің мақсатты бағыты – балқытудың технологиялық процесінен, демек улы емес сульфидтер түрінде шаңға тереңінен айдау есебінен өндірістік циклдан мышьяк пен сурьманың максималды шығуына қол жеткізу. Процесс механизмін реакциялар жүйесімен келтіруге болады:



Термодинамикалық есептеулермен барлық зерттелінді температура аралығында (95) – (98) реакцияларының еркін Гиббс энергиясы төмендеуінің максималды (абсолюттік шамасы бойынша) мәндері орнатылды. Бұл, шихтамен бірге мыс-мырыш концентратының жаңа мөлшерлемесі түскенде, (79) және (80) реакциялары бойынша түзілетін күкірттің артық мөлшері мышьяк тотығы (реакция 98) мен сурьма тотығын (реакции 95) сульфидтендіруге толық шығындалатынын көрсетеді. Мышьяк пен сурьманың аса терең айдалуына (97) және (98) реакцияларының өтуі есебінен қол жеткізіледі. Мұнда мышьяк пен сурьманың ауқымды көлемі технологиялық сұлбадан улы емес As_2S_3 және Sb_2S_3 сульфидтер түрінде шығарылады, бұл қорғасынның негізгі өндірісінде олардың жиналуын біршама төмендетеді. Алынатын өнімдер сапасын жақсарту нәтижесінде қоршаған ортаға зиянды қоспалардың кері сәері азаяды, келесі операцияларға – штейнді конвертерлеу мен ШҚБ шлактарын фьюмингтеуге материалдық шығындар төмендейді.

ШҚБ шихтасының негізгі компоненттерінің бірі конвертерлік шлак болғандықтан, конвертерлік шлактарды сульфидтендіріп кедейлендіру бойынша зерттеулер нәтижелері [116-118] жұмыстарда келтірілген.

6.2 Жаңа құрамды шихтаны мыс-мырышты концентратпен бірге қайта өңдеудің лабораториялық зерттеулері

6.2.1 Бастапқы шихта құрамын таңдау және негіздеу

Қорғасынның айналмалы материалдары мен жартылай өнімдерін арнайы өңдеу нұсқаларының бірі, жеткілікті ұзақ мерзім бойы «Казцинк»

ЖШС-де қолданылып келе жатқан шахталық қысқартып балқыту (ШҚБ) технологиясы болып табылады. ШҚБ технологиясының бүгінгі күйі мыстың штейнге (~83 %), мырыштың шлакқа (60 % кем), қорғасынның қара металға (60 % артық емес), мышьяк пен сурьманың шаңға (шамамен 60 және 50 %, сәйкесінше) бөлінуі бойынша қолайлы көрсеткіштерді қамтамасыз етпейді. Көрініп тұрған кемшіліктерге қарамастан, шахтада қысқартылған балқыту технологиясы, алынатын қорғасынның жартылай өнімдері мен қайтымды материалдардың үлкен көлемін өңдеу мәселесінің бір бөлігін болса да шешетін, мәжбүрлі шара ретінде қолданылып келе жатыр.

Шахталық қысқартып балқыту, технологияны ұйымдастыру және ұсынылып отырған шешімдердің конструкциялық рәсімделуі тұрғысынан терең жетілдіруді талап етеді. Үздіксіз және мерзімді әрекетті заманауи пеш агрегаттарының (электрлі, алаулы (мысалы, қысқа барабанды), барботаждау пештерінің) қолданылуымен, түзілетін қорғасын жартылай өнімдерін мыс-мырыш концентратымен бірге өңдеу бойынша өзге, аса келешекті шешімнің қабылдануы да өзекті болып табылады. Негізгі міндетті – қорғасын жартылай өнімдері мен қайтымды материалдарын терең өңдеуді шешудің осы екі, әртүрлі жолдарын біруақытта алға тартудың маңызды дәлелі, Шығыс Қазақстан облысының Николаевский кенорнында жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратының өндірілуі болып табылады.

Жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратын *тікелей балқыту* және біруақытта оның ШҚБ кезінде тотықсыздандырып-сульфидизатор ретінде пайдаланылуы, концентратты қоса алғанда, өңделетін шихта материалдарынан бір сатыда қорғасынды қара металға, мысты штейнге, мырышты шлакқа максималды бөліп алуға мүмкіндік берер еді. Қорғасын жарытлай өнімдері мен қайтымды материалдарының өңделуін жетілдірудің берілген жолы тәжірибе тұрғысынан, ШҚБ игерілуі (оның эксплуатациялаудың жиналған тәжірибесі) мен өнеркәсіптік өндіру кезінде минималды капиталды шығындар есебінен тартымды болып келеді.

Қорғасынды *тікелей балқытудың* заманауи процестерінің пайдаланылуы объективті себептермен: пайдалы компоненттердің максималды көлемін жеткілікті толық бөліп алу қажет болатын, өңдеуді талап ететін полиметаллды шихта құрамының күрделілігімен, аппаратуралық рәсімделуі мен технологияны ұйымдастыру күрделілігімен тежеліп отыр. Техникалық әдебиетте қорғасын өндірісінде ойдағыдай қолданылатын, табиғи қорғасын шикізатының негізгі ағынын өңдеуге қатысты заманауи барботаждау технологияларының (Isasmelt, SKS, бүйірінен үрлеу пеші (ПВ) және т.б.) оң нәтижелері кеңінен баяндалған [1-5]. Осыған қарамастан қорғасын процестерінде ілеспелі металл-қоспалардың (As, Sb және т.б.) тәртібі жөніндегі сұрақ жеткіліксіз баяндалған, ал мыс өндірісінде керісінше оған үлкен көңіл бөлінуде [120, 121].

Тотықтырып барботаждау процестерінде мыс-мырыш концентраттарын жеке балқытуға [100, 65-70 б; 122] жұмыстары арналған, мұнда айтарлықтай барлық зерттеулер мыс өндірісіне қатысты орындалған

және тек бір мақсатты – мыс-мырыш концентратының бір сатыда тікелей өңделуін құруды көздеді. Дегенмен, [123] жұмыс нәтижелері мыс-мырыш концентратын конвертерде тікелей өңдеумен қатар, алынатын өнімдер сапасын арттыру, мышьяк пен сурьманың шаңға өтуін арттыру үшін оның біруақытта сульфидизатор ретінде пайдаланылу мүмкіндігін көрсетеді.

Қорғасын жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын мыс-мырыш концентратымен қоспасында *тікелей балқыту технологиясын* жасау, біздің ойымызша, үлкен тәжірибелік қызығушылықты тудырады.

Тотықсыздандырып-сульфидтендіріп балқыту бойынша сынақтарды жүргізу үшін «Казцинк» ЖШС қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдары (кесте 18) және Николаевск кенорнының құрамы, % масс: 18,57 Cu; 2,3 Pb; 12,5 Zn; 24,6 Fe; 33,4 S; 0,22 As; 0,25 Sb болатын жоғары күкіртті мыс-мырыш концентраты пайдаланылды. Тотықсыздандырғыш ретінде құрамында 87,9 % көміртегі болатын кокс қолданды.

Кесте 18 – Шахталық қысқартып балқыту шихтасының өнімдерінің құрамы

Өнімдер атауы	Металдар құрамы, % мас.							
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	SiO ₂	As	Sb
Мыс-мырышты кен	2,72	0,37	3,35	26,82	31,48	14,7	–	–
Флюсті кен	–	0,62	–	–	–	74,8	–	–
Конвертерлі шлак	3,83	33,5	4,54	10,6	–	15,7	2,3	0,94
Сілтілі қосылыстар	0,03	23,44	9,3	–	–	–	0,37	0,53
Кедей штейн	20,8	19,5	11,4	16,7	11,1	–	1,1	0,56
Мыс шликерлері	19,0	30,3	4,0	–	9,29	–	3,87	1,4

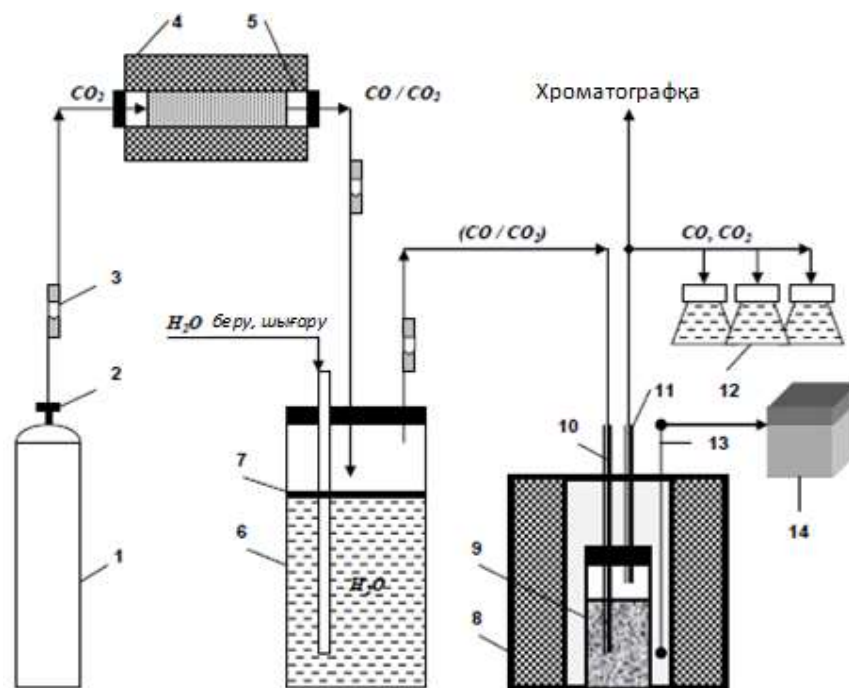
Сынақтарды жартылай өнімдер мен айналмалы материалдардың (кесте 19) бастапқы қоспасына 10, 20 және 30 % мыс-мырыш концентратын қосумен жүргізді. Барлық сынақтарда бастапқы материалдардың сандық қатынастары өзгеріссіз қалды, бұл зауыт тәжірибесіне сәйкес келеді [28, 235-300 б.]. Кварцты флюс пен кокс шығынын, есептік жолмен бастапқы шихтаға мөлшерленетін мыс-мырыш концентратына тәуелді, шлакта темір мен кремнезем мөлшерінің қатынасын $(Fe)/(SiO_2) \sim 0,8$ деңгейде тұрақты ұстап тұру тұрғысынан анықтайды. Сынақтар температурасы – 1250 °С.

6.2.2 Тәжірибелерді жүргізу қондырғысының сұлбасы және әдістемесі

Тәжірибелер арнайы жасалған қондырғыда $CO_2:CO=0,4$ қатынасымен тұрақты құрамдағы CO_2 газ қоспасының реакциялық аймағына үздіксіз беріліп отырып жүргізілді, ол оттегінің парциалды қысымы $P_{O_2}=2,74 \cdot 10^{-4}$ Па мәнінде болды. Нақты шахталық қысқартып балқыту пешіндегі атмосфераға сәйкес келеді. Шығарылған газдардың құрамы ЛНМ хроматографының көмегімен бақыланып отырды.

Барлық тәжірибелердегі Температура тұрақты болды және 1250 °С болды.

Зертханалық қондырғының схемасы 48 суретте көрсетілген.



1- CO_2 баллоны; 2-редуктор; 3-ротаметрлер; 4-құбырлы пеш; 5-көмір реакторы;
6- CO/CO_2 газ қоспасын жинақтауға арналған сыйымдылық; 7-май қабаты;
8-балқыту пеші; 9-бастапқы шихтасы бар тигель; 10 - CO/CO_2 газ қоспасын беруге арналған алунд түтігі; 11-алынатын газдарды шығаруға арналған түтік; 12-суы бар ыдыстар; 13- ПП-1 термopарасы; 14-КСП-4 потенциометрі.

Сурет 48 - Зертханалық қондырғының сұлбасы

Эксперименттерді жүргізу әдістемесі келесідей болды. Өнімдердің қоспасынан дайындалған 100 г мөлшеріндегі бастапқы шихта салмағының 10, 20, 30% мөлшерінде мыс-мырышты концентраты қосылды. Бастапқы шихта бериллий тигеліне (9) құйылып, оны екі тесікпен жабдықталған көбік шамот материалынан жасалған тығынмен жапты. $\text{CO}-\text{CO}_2$ газ қоспасын реакторға беру үшін алунд түтігі (10) енгізілді, ол тігінен оңай қозғалады. Басқа алунд түтігі (11) екінші тесікке орнатылады, ол реакциялық аймақтың шығатын газдарын шығаруға қызмет етеді.

Бұдан әрі тигель силитті қыздыру пешіне орналастырылады (8). Орнатуды толық орнатқаннан кейін пеш белгіленген температураға дейін қыздырылды – $1250\text{ }^\circ\text{C}$. жұмыс аймағының бүкіл биіктігі бойынша температура айырмашылығы минималды болды және белгіленген температурадан $\pm 3^\circ\text{C}$ -тан аспады. Температураны өлшеу ПП-1 (13) термopарасымен жүзеге асырылады және КСП-4 (14) потенциометрімен бақыланады.

Пеш қызған сәттен бастап (6) ыдыстан алдын ала дайындалған $\text{CO}-\text{CO}_2$ газ қоспасын беру арқылы тигельдің бос аймағын үздіксіз жуу басталды. Барлық тәжірибелердегі газ қоспасының шығыны 1 л/сағ тұрақты болды

және ротаметрмен (3) басқарылды. Бұл жағдайда үрлеу түтігінің орны (10) - балқыманың үстінде.

Шихта балқығаннан кейін, үрлеу түтігі (10) балқымаға батырылып, оны газ қоспасымен үрлей бастады. Шыққан газдар су ыдыстарында сіңірілді (12). Тәжірибелер кезінде ЛНМ хроматографының көмегімен газ құрамына мерзімді бақылау жүргізілді. Жүйеде тепе-теңдікке қол жеткізу реактордың шығысындағы газ фазасының құрамының тұрақтылығымен анықталды.

Алдын-ала тәжірибелер көрсеткендей, шығатын газдардың құрамы, бастапқы шихтаның құрылымы мен құрамының өзгеруіне қарамастан, 10-15 минут ішінде балқыманы үрлеу кезінде тұрақтылыққа жетеді.

Белгіленген үрлеу уақыты аяқталғаннан кейін түтік балқымадан шығарылды. Балқыту өнімдерін бөлу үшін 20 минут бойы тұрды ауада суытылды, кейін құбырлы пештен шығарылды. Алынған өнімдер бір-бірінен бөлініп, өлшеніп, элементтік талдау мен минералогиялық зерттеулерден өтті. Нәтижелердің сенімділігіне қол жеткізу үшін әр тәжірибе үш рет қайталанды.

Тәжірибеден кейін алынған шлактар мен штейн сынамаларын элементтік талдау Agilent 7700 Series ICP-MS (АҚШ) индуктивті-байланысқан плазмасы бар масс-спектрометр көмегімен анықталды. Шлактар мен штейндердің қатты сынамалары шлифтерінің жылтыратылған қабаттарын минералогиялық зерттеу үшін Neofot (Carl Zeiss AG, Germany) микроскопы пайдаланылды.

6.2.3 Балқыту өнімдері арасында мыс, қорғасын, мышьяк пен сурьманың бөлініп таралуы

19 кестеде келтірілген балқыту өнімдерінің химиялық құрамы (негізгі элементтер бойынша) мен балқыту өнімдері арасында металдар таралуын (кесте 20) талдаудың жалпыланған нәтижелері, қолданыстағы ШҚБ технологиясымен салыстырғанда мыс-мырыш концентратының пайдаланылуымен балқыту кезінде олардың сапасының ауқымды жоғарылауын көрсетеді.

Кесте 19 – Қорғасынды жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды мыс-мырышты концентратпен бірге қайта өңдеуден кейін алынған өнімдердің химиялық құрамы

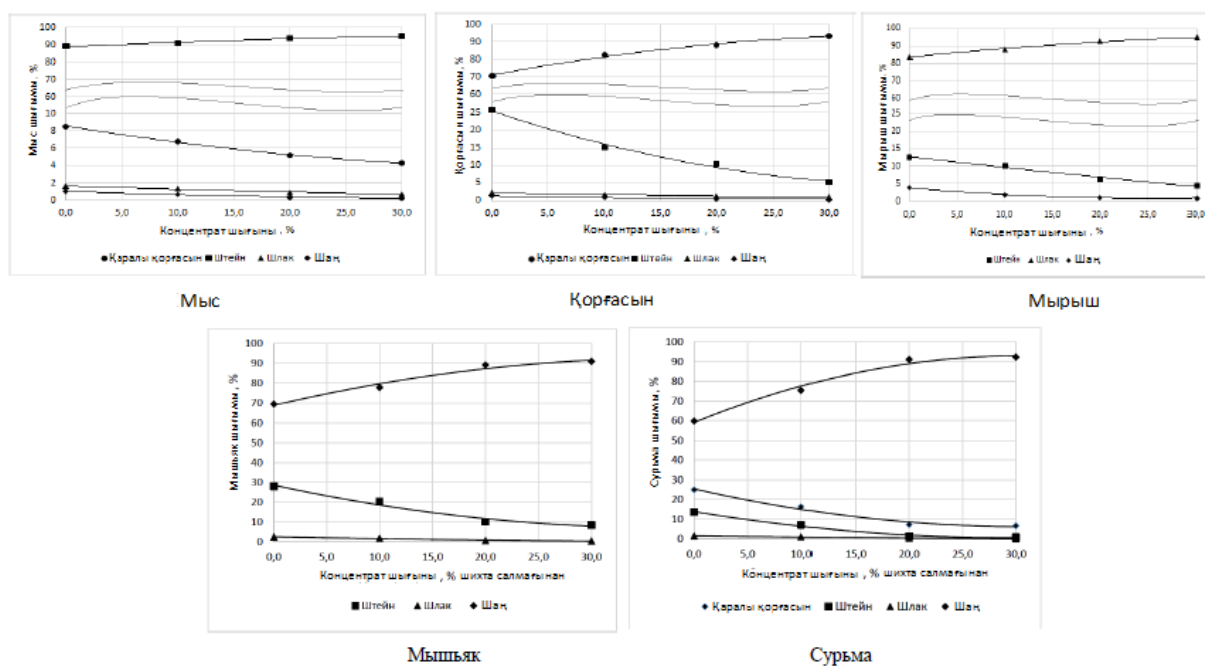
Өнімдер атауы	Химиялық құрамы, % масс.								
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As	Sb	SiO ₂	CaO
Қара қорғасын	5,73 3,02	91,09 96,28					2,34 0,23		
Штейн	40,78 49,81	22,58 4,0	2,34 1,08	12,6 16,92	15,15 26,25	2,92 0,52	0,87 0,02		
Шлак	0,46 0,3	1,15 0,57	9,81 19,23	10,26 16,94		0,16 0,03	0,06 -	19,6 23,1	8,74 5,3
Шаң	2,36 0,9	5,84 1,98	3,66 1,9	1,51 1,62		37,19 47,45	19,55 20,67	3,27 1,45	0,73 0,34

*алымы – қазіргі технология (ШҚБ); бөлімі – жаңа технология.

Кесте 20 – Қорғасынды жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды мыс-мырышты концентратпен бірге балқыту кезінде алынған өнімдер арасында металдардың бөлініп таралуы

Өнімдер атауы	Металдардың бөлініп таралуы, %				
	Cu	Pb	Zn	As	Sb
Қара қорғасын	8,5 4,3	70,0 90,7			25,0 3,1
Штейн	85,0 93,3	25,0 10,9	12,5 4,4	32,0 8,5	9,0 4,2
Шлак	3,5 1,4	3,5 1,2	83,7 93,5	5,0 1,4	6,0 1,6
Шаң	1,0 1,0	1,5 1,2	3,8 2,1	63,0 94,1	60,0 88,1
Алымы – қазіргі технология					
Бөлімі – жаңа технология					

Сынақты балқытулардың барлық массиві үшін мақсатты өнімдерге мыс, қорғасын, мырыш, мышьяк пен сурьма бөлінуінің мыс-мырыш концентратының шығынына тәуелділігі 49 суретте келтірілген.



Сурет 49 – Жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды мыс-мырышты концентратпен әртүрлі шығыны кезінде бірге қайта балқыту кезіндегі Cu, Pb, As, Sb бөлініп таралуы

Анықталған тәуелділіктер шлак компоненттерінің (тотықты жүйелердің) жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратымен әрекеттесуінің негізгі реакцияларын термодинамикалық талдау нәтижелерімен [114, 62-68 б.] толығымен сәйкес келеді.

Тәжірибелік зертханалық зерттеулер нәтижелерінің негізінде тотықсыздандыру шарттарында, 1250 °С температурада жартылай өнімдерді,

айналмалы материалдар мен мыс-мырыш концентратын бірге балқытудың қолайлы технологиялық көрсеткіштері анықталды, олар жаңа тікелей балқыту технологиясын жасауда негіз бола алады:

- жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратының шығыны – қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен қайтымды материалдарын, кварцты флюсті қамтитын, шихта салмағының 30 %-ы;

- мерзімді режимде балқыманы үрлеу ұзақтығы – 15 мин, үрлеуден кейін балқыту өнімдерін бөлу үшін тұндыру уақыты – 20 мин;

- тотықсыздандырғыш ретінде кокс (немесе көмір) шығыны – шихта салмағының 2,5 %-ы.

6.2.4 Металдардың жалпы материалдық балансы және технологияның технологиялық көрсеткіштері

Шлактар, штейндер мен қара қорғасын сынамаларының химиялық құрамын индуктивті байланысқан плазмасы бар Agilent 7700 Series ICP-MS (USA) масс-спектрометр көмегімен анықтайды. Шлак пен штейннің қатты үлгілерінің жылтырлатылған бетінің минералогиялық зерттелуін Neofot (Carl Zeiss AG, Germany) микроскобында орындайды. Сынақтарды жүргізу барысында бөлінетін газдар құрамын Кристалл 2000 (Россия) хроматографы көмегімен мерзімді түрде бақылайды.

Балқыту өнімдерінің құрамын химиялық талдау нәтижелері мен шығуының сандық деректері бойынша әрбір сынақтар сериясы үшін, бастапқы материалдар мен алынатын өнімдер бойынша элементтердің таралу есебімен материалдық баланс құрылды (кесте 21-23).

Кесте 21 – Мыс-мырышты концентраттың шығыны 10 % кезіндегі лабораториялық зерттеулер нәтижесінен алынған материалдық баланс

Материал	Барлығы:		Cu			Pb			Zn			Fe			As		
	г	%	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Шихта	110,0	97,1	17,9	16,2	100,0	31,1	28,2	100,0	7,6	6,9	100,0	10,5	9,6	100,0	2,4	2,4	100,0
Кокс	3,2	2,9															
Барлығы:	113,2	100,0	17,9		100,0	31,1		100,0	7,6		100,0	10,5		100,0	2,4		100,0
Алынды:																	
Қиралы қорғасын:	27,2	24,0	1,2	4,5	6,8	25,7	94,3	82,6									
Штейн	35,4	31,2	16,3	46,2	91,5	4,7	13,4	15,2	0,8	2,2	10,2	4,6	12,9	43,4	0,5	1,4	20,2
Шлак	42,4	37,4	0,2	0,4	1,0	0,4	1,0	1,4	6,7	15,8	88,0	5,9	13,9	56,0	0,05	0,1	1,9
Шаң, газдар:	8,3	7,3	0,1	1,5	0,7	0,2	3,0	0,8	0,1	1,6	1,8	0,1	0,8	0,6	1,9	23,0	77,9
Барлығы:	113,2	100,0	17,9		100,0	31,1		100,0	7,6		89,8	10,5		56,6	2,4		100,0

Sb			S			O ₂			SiO ₂			CaO			C			Басқалары:		
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1,0	1,0	100,0	8,7	8,7	100,0	4,6	4,6	100,0	12,0	12,0	100,0	4,3	4,3	100,0				9,9	9,0	96,2
															2,9	88,0	100,0	0,4	12,0	3,8
1,0		100,0	8,7		100,0	4,6		100,0	12,0		100,0	4,3		100,0	2,9		100,0	10,3		100,0
0,2	0,6	16,3																0,2	0,6	1,6
0,1	0,2	7,1	7,0	19,8	80,0													1,4	3,9	13,5
0,01	0,03	1,1				4,5	10,7	99,0	11,9	28,0	99,4	4,3	10,0	99,4				8,5	20,0	82,0
0,8	9,3	75,5	1,7	21,1	20,0	0,05	0,6	1,0	0,1	0,9	0,6	0,03	0,3	0,6	2,9	34,4	100,0	0,3	3,6	2,9
1,0		100,0	8,7		100,0	4,6		100,0	12,0		100,0	4,3		100,0	2,9		100,0	10,3		100,0

I – көлемі, г; II – мөлшері, %; III – бөлініп таралуы, %.

Кесте 22 – Мыс-мырышты концентраттың шығыны 20 % кезіндегі лабораториялық зерттеулер нәтижесінен алынған материалдық баланс

Материал	Барлығы:		Cu			Pb			Zn			Fe			As		
	г	%	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Шихта	120,0	97,4	19,2	16,0	100,0	30,4	25,3	100,0	8,7	7,2	100,0	12,7	10,6	100,0	2,4	2,4	100,0
Көке	3,2	2,6															
Барлығы:	123,2	100,0	19,2		100,0	30,4		100,0	8,7		100,0	12,7		100,0	2,4		100,0
Алынды:																	
Қарағы қорғасын:	28,0	22,7	1,0	3,5	5,1	26,7	95,6	88,0									
Штейн	38,3	31,1	18,0	47,0	93,7	3,1	8,2	10,3	0,7	1,9	8,6	5,3	13,8	41,5	0,2	0,6	10,1
Шлак	47,9	38,9	0,2	0,4	0,9	0,4	0,8	1,2	7,8	16,3	90,3	7,4	15,4	58,0	0,02	0,04	0,7
Шаң, газдар	9,0	7,3	0,1	0,6	0,3	0,2	1,7	0,5	0,1	1,1	1,1	0,1	0,7	0,5	2,1	23,6	89,2
Барлығы:	123,2	100,0	19,2		100,0	30,4		100,0	8,7		91,4	12,7		58,5	2,4		100,0

Sb			S			O ₂			SiO ₂			CaO			C			Басқалары:		
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1,0	1,0	100,0	11,9	11,9	100,0	4,4	4,4	100,0	13,8	13,8	100,0	5,2	5,2	100,0				10,2	8,5	96,4
1,0		100,0	11,9		100,0	4,4		100,0	13,8		100,0	5,2		100,0	2,8	88,0	100,0	0,4	12,0	3,6
0,1	0,3	7,2																0,2	0,6	1,5
0,013	0,03	1,3	9,5	24,9	80,0													1,3	3,5	12,5
0,004	0,01	0,4				4,4	9,2	99,0	13,7	28,7	99,4	5,1	10,7	99,4				8,8	18,4	83,3
0,9	10,2	91,1	2,4	26,4	20,0	0,04	0,5	1,0	0,1	0,9	0,6	0,03	0,3	0,6	2,8	30,9	100,0	0,3	3,0	2,6
1,0		100,0	11,9		100,0	4,4		100,0	13,8		100,0	5,2		100,0	2,8		100,0	10,6		100,0

I – көлемі, г; II – мөлшері, %; III – бөлініп таралуы, %.

Кесте 23 – Мыс-мырышты концентраттың шығыны 30 % кезіндегі лабораториялық зерттеулер нәтижесінен алынған материалдық баланс

Материал	Барлығы:		Cu			Pb			Zn			Fe			As		
	г	%	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Шихта	130,0	97,6	20,8	16,0	100,0	30,1	23,2	100,0	9,8	7,5	100,0	15,1	11,6	100,0	2,4	2,4	100,0
Көке	3,1	2,4															
Барлығы:	133,1	100,0	20,8		100,0	30,1		100,0	9,8		100,0	15,1		100,0	2,4		100,0
Алынды:																	
Қарағы қорғасын:	29,3	22,0	0,9	3,1	4,3	28,2	96,2	93,6									
Штейн	40,9	30,7	19,7	48,3	94,8	1,6	3,8	5,2	0,6	1,5	6,4	6,8	16,6	45,0	0,2	0,5	8,5
Шлак	51,8	38,9	0,1	0,3	0,7	0,3	0,5	0,9	9,1	17,5	92,7	8,2	15,8	54,5	0,01	0,02	0,5
Шаң, газдар	11,2	8,4	0,0	0,4	0,2	0,1	0,8	0,3	0,1	0,8	0,9	0,1	0,7	0,5	2,2	19,4	91,0
Барлығы:	133,1	100,0	20,8		100,0	30,1		100,0	9,8		93,6	15,1		55,0	2,4		100,0

Sb			S			O ₂			SiO ₂			CaO			C			Басқалары:		
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1,0	1,0	100,0	15,2	15,2	100,0	4,4	4,4	100,0	14,9	14,9	100,0	5,4	5,4	100,0				11,0	8,5	96,7
1,0		100,0	15,2		100,0	4,4		100,0	14,9		100,0	5,4		100,0	2,8	88,0	100,0	0,4	12,0	3,3
0,1	0,2	6,6																0,2	0,6	1,5
0,01	0,02	0,9	10,6	26,0	70,0													1,3	3,2	11,6
0,002	0,004	0,2				4,3	8,3	99,0	14,8	28,6	99,4	5,4	10,3	99,4				9,6	18,6	84,5
0,9	8,5	92,3	4,6	40,8	30,0	0,04	0,4	1,0	0,1	0,8	0,6	0,03	0,3	0,6	2,8	24,8	100,0	0,3	2,5	2,4
1,0		100,0	15,2		100,0	4,4		100,0	14,9		100,0	5,4		100,0	2,8		100,0	11,4		100,0

I – көлемі, г; II – мөлшері, %; III – бөлініп таралуы, %.

Нәтижелер және оларды талқылау. Шахталық немесе өзге қысқартып балқыту шихтасының құрамында мыс-мырыш кенінің орнына жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратының пайдаланылуы жеңіл балқығыштығын, және сәйкесінше шлақтың қолайлы сұйықтай аққыштығын қамтамасыз етуді талап етеді. Қорғасын балқыту шлактарының ерекшелігі

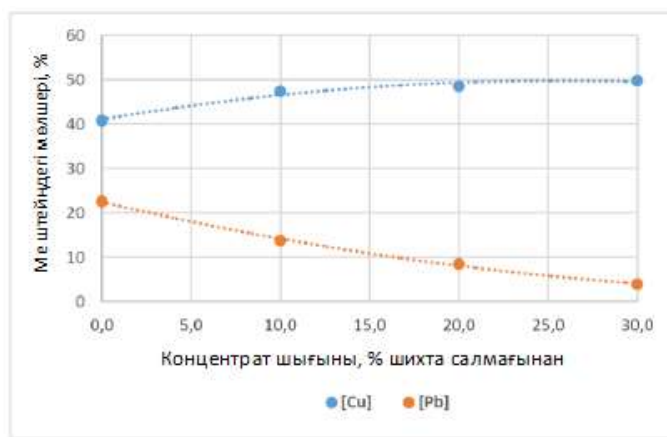
сұйықтай аққыш күйінің сақталуымен ауқымды мөлшерде ZnO еріту (шлакқа өткізу) қабілеттілігі болып табылады [124]. Шлактың гетерогенденуіне әкелетін, онда ZnO ауқымды жиналған жағдайда, шлак құрамына түзету жүргізу қажет. Мыс-мырыш концентратын қорғасынның жартылай өнімдерімен бірге балқыту шарттарында, шлак құрамының негізгі түзетілуі, $\text{FeO}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ берілген қатынасымен құрамы бойынша шлактың қажетті негізін қамтамасыз ететін, мыс-мырыш концентратының сәйкес шығынын таңдау жолымен жүргізіледі. $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ жүйесінің қажетті шлак құрамын таңдау ондағы мыс концентрациясын минимизациялау, және біруақытта қорытынды құрамды көпкомпонентті шлактың жеңіл балқығыштығын сақтай отырып, максималды мүмкін болатын ZnO ерігіштігін қамтамасыз ету тұрғысынан өте маңызды. Шлакта ZnO максималды шоғырландыру үшін, шлакта CaO мөлшері 16 %-дан жоғары болмау керек, кальций тотығының 24 % мөлшерінде шлакта ZnO айтарлықтай ерімейтін болады. SiO_2 мөлшерінің төмендеуі шлакта ZnO ерігіштігін арттырады [125, 126].

Мыс-мырыш кенінің жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратына алмастырылуы шахтада балқыту процесінің шарттарында оның бағытталған әрекеттесуін қамтамасыз ету қажеттілігіне байланысты. Ол үшін тәжірибеде кеңінен пайдаланылатын ұсақ дисперсті материалдарды жергілікті беру тәсілдері мен құрылғылары қолданылады (Inco процесі, эжекциялық құрылғылар және т.б.), олардың сан түрлілігі шахталы пешке концентратты тиеудің аса қолайлы тәсілін таңдауға мүмкіндік береді.

Балқыту өнімдері шығуының мыс-мырыш концентратының шығынына қатысты талдау көрсетуі бойынша, концентрат шығынының 20-дан 30 %-ға ұлғаюында шлак шығуы 37,9-дан 39,4 % дейін аз ғана өседі. Бұл принципіалды емес, себебі оның максималды деңгейі қолданыстағы технология бойынша түзілетін шлак шығуынан төмен болып қалуда – 46,1 %.

Концентрат шығынының өсуімен штейн шығуының орнатылған аз ғана ұлғаюы заңды болып келеді: шихтаға мыс-мырыш концентратының енгізілуі қосымша мыс мөлшерін енгізеді, оның штейнге өтуі оның шығуына әсер етеді. Екінші жағынан, штейн шығуына, мыс-мырыш концентратының шығыны жоғарылаған кезде, ондағы қорғасын мөлшерінің төмендеуі қарама-қарсы әсер ететін болады.

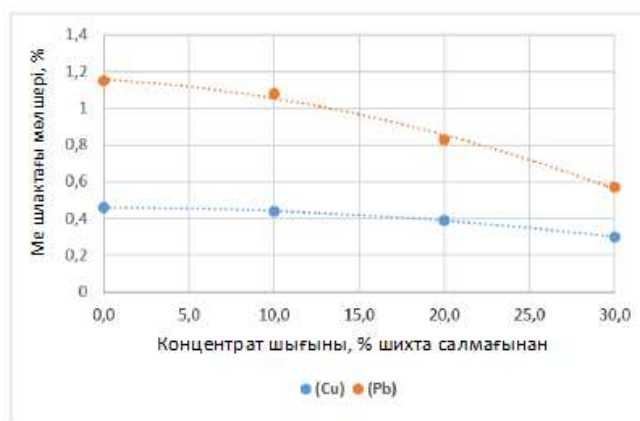
Осы екі қарқынның өзара өтелуі мыс-мырыш концентраты шығынының зерттелген аралығында штейннің айтарлықтай тұрақты шығуын қамтамасыз етеді. Бұл 50 суретте көрсетілген, мыс мөлшерінің өсуіне қарағанда, штейнде қорғасын мөлшерінің аса күрт төмендеуінің концентрат шығынына тәуелділігімен расталады.



Сурет 50 – Мыс-мырышты концентрат шығынынан мыстың және қорғасынның штейндегі мөлшерінен тәуелділігі

Мыс-мырышты концентратының әртүрлі шығынымен сынақтарда шихтаны балқыту кезінде алынған штейндер сынақтарының рентгенофазалық талдауы мен минералогиялық зерттеулерінің көрсетуі бойынша, қолданыстағы технологиялар штейндері үшін тән, құрамында мыс пен темір интерметаллидтері (Me_3As , Me_3Sb типті қосылыстар) және штейнде еріген металды мыс пен қорғасын кездеспейді. Бұл, мыс-мырыш концентратының тіпті минималды шығыны (шихтаның 10 %) металданған штейннің түзілу мүмкіндігін алдын алады деп тұжырымдауға мүмкіндік береді. 30 % мыс-мырыш концентратымен балқыту кезінде алынған штейнде қорғасынның төмен концентрациялары орнатылған. Ондағы қорғасын мөлшері ~8 % құрайды, ал қолданыстағы технология бойынша 22 %.

Әртүрлі концентрат шығынымен балқыту кезінде алынған ұнтақталған сынақтардың рентгенофазалық талдауы мен қатты шлактар үлгілерінің минералогиялық зерттеулер нәтижелері де ондағы мыс пен темір интерметаллидтерінің кездеспейтінін растайды. Бұл қорғасын жартылай өнімдері мен қайтымды материалдарын мыс-мырыш концентратының әртүрлі мөлшерімен (10 - 30 %) балқыту, аталған түрде мыс пен қорғасын жоғалымдарының толық жойылуын растайды. Қолданылатын ШҚБ технологиясының шлактарында олар ауқымды кездесетіндіктен, ол металдардың қорытынды таралуын анықтайтын болады. Барлық шлақ сынақтарында мыс пен қорғасынның сульфидті қосындыларының анықталған үлестерін, концентрациялары минималды болатындықтан, ескермеуге болады. Демек, қорғасын шихтасын мыс-мырыш концентратымен бірге балқыту кезінде шлакта мыс пен қорғасын жоғалымдары, негізінен тотыққан түрде анықталады. 51 суретте келтірілген, шлакта мыс пен қорғасын мөлшерінің мыс-мырыш концентратының шығынына тәуелділігінің айқын көрінетін сипаты айтылған болжамды растайды.

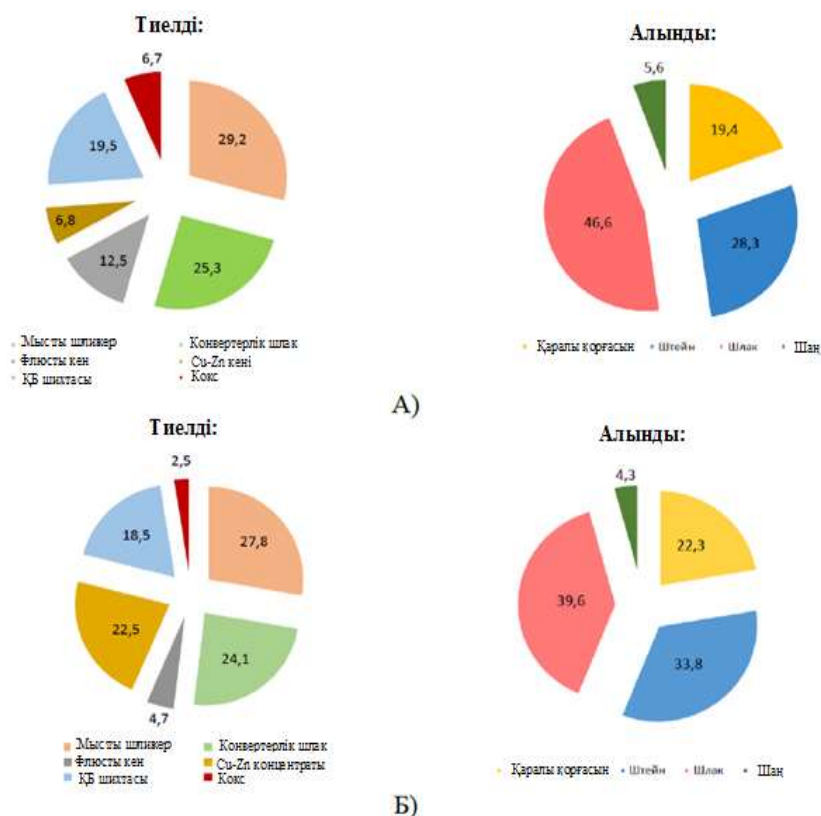


Сурет 51 – Мыс-мырышты концентрат шығынынан мыстың және қорғасынның шлактағы мөлшерінен тәуелділігі

Әрбір балқытудың шаң көлемін бастапқы шихтада металдар көлемі мен олардың балқыту өнімдерінде: шлакта, штейнде және қара қорғасында алынған көлемі арасындағы айырма бойынша анықтайды. Шаңдар, температура төмендегенде, бу-газ фазасынан ұшқыш металдар қосылыстарының конденсациясы нәтижесінде түзілетін ұсақ (1 мкм кем) қатты бөлшектер (возгондар) болып келеді. Мыс-мырыш концентраты шығынының ұлғаюында шаң шығуы аз ғана – қолданыстағы технология бойынша 6,7 %-дан концентраттың 30 % шығынымен балқыту кезінде 5,6 % дейін төмендейді.

Аса үздік технологиялық көрсеткіштерге мыс – мырыш концентратының 30 % шығынымен балқыту кезінде қол жеткізілді. 52 суретте көрсетілген, қолданыстағы ШҚБ технологиясы мен мыс-мырыш концентратының 30 % шығынымен сынақты балқытудың материалдық баланстарының салыстырмалы талдауы, негізгі технологиялық көрсеткіштердің негізделген жақсаруын айқын көрсетеді.

Бұл кезде кварцты флюс шығынының екі еседен артық - 12,5 %-дан (қолданыстағы технология бойынша) бастапқы шихтаны мыс-мырыш концентратымен балқыту кезінде 4,7 % дейін төмендеуі өзіне көңіл аударуда. Талап етілетін құрамды шлак алу үшін қажетті кварцты флюс шығынының егжей-тегжейлі талдауы [27, 18-21 б.] жұмыста қарастырылған. Кремнеземнің артық мөлшері зауыт шлактарындағы оның жалпы мөлшерінен ~40 % құрайтыны орнатылды. Зауыт шлактарының қатты сынамаларын минералогиялық зерттеу арқылы, фаялитпен қатар, бастапқы флюске жататын және берілген құрамды гомогенді шлак фазасының қалыптасу процесіне қатыспайтын, жұрнақты кварцтың айқын көрінетін қосындылары анықталды. Бұл, флюстің бір бөлігінің «игерілмегендігін» көрсетеді, ол шлак балқымасының гетерогенезациясына, тұтқырлықтың жоғарылауы мен оның сұйықтай аққыштығының ауқымды төмендеуіне әкеледі, оны қайта қалпына келтіру үшін, ШҚБ пешінің жұмысшы кеңістігінде температураны жоғарылату үшін, шихта салмағының 6,7 %-на жететін кокстың жоғары шығыны талап етіледі.



Сурет 52 – Ағымдардың материалдық салыстырмалы балансы:
(А) – қазіргі технология; (Б) – жаңа технология

6.3 Бастапқы шихтаны мыс-мырышты концентратымен бірге өңдеудің іріленген-зертханалық сынақтары

Жасақталып отырған технологияның негізі бастапқы шихтаны балқытудың оңтайлы көрсеткіштері мен технологиялық режимдерін орнату және оның жүзеге асыру үшін қажетті агрегатты таңдау болып табылады. Берілген бөлімде баламалы тиімді шешімдердің бірі ретінде жаңа құрамды шихтаны электр пешінде өңдеу мүмкіндігі сыналды (Қосымша Б).

Балқытулар 1250°C температурада бастапқы шихтаның жаңа құрамымен: мыс шликері – 27,8 %; кедей мыс-қорғасын штейні мен тотыққан материалдар қоспасы – 18,5 %; конвертерлі шлак – 24,0 %; кварцты кен – 4,7 %; мыс-мырыш концентраты – 22,5 %; кокс – 2,5 %; мыс штейні мен қара қорғасын ала отырып жүргізілді.

Үлкейтілген зертханалық балқытулар шихтасының орташаланған құрамы, % масс: 13,2 Cu, 25,3 Pb, 5,4 Zn, 8,5 Fe, 1,9 As, 0,8 Sb, басқалар.

Сынақтарды қуаты 100 кВт бір электродты электр пешінде жүргізеді. Электрод диаметрі – 100 мм. Пеш өлшемі: ені - 250 мм, ұзындығы - 410 мм, биіктігі - 440 мм.

Бастапқы шихта өлшендісі 5,0 кг құрайды. Шихта балқығаннан кейін, балқыманы оттекті түтікшелерді пайдалана отырып, ауамен 20 минут, одан кейін – табиғи газбен (20 мин.) үрлейді. Ауа мен табиғи газ шығыны тұрақты болды және 10 л/сағ құрайды. Балқыту ұзақтығы – 40 минут. Балқыманы

үрлеудің қажетті уақыты өткеннен кейін 20 минут тұндырады, одан кейін шпур саңылаулары арқылы шлак, штейн мен қара қорғасынды шығарады. Әрбір сынақ үш рет қайталанады. Нәтижелердің бір бірімен жақсы үйлесімі алынды.

Сынақтардың барлық мерзімінде үздіксіз режимде 12 балқыту жүргізілді. 60 кг бастапқы шихта өңделді. Пеш технологиялық балқыту режимдерінің қайсыбір бұзылуынсыз тұрақты жұмысты көрсетті. 13,5 кг қара қорғасын және 20,5 кг штейн алынды.

Жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратының 30 % шығынымен жаңа құрамды шихтаны балқытудың материалдық балансы келтірілген.

Жүргізілген сынақтар нәтижесінде қорғасынның қара қорғасынға – 92,0 %; мыстың тауарлы мыс штейніне – 96,0 %; мышьяк пен сурьманың шаңға – сәйкесінше 91 және 89 % жоғары бөлінуіне қол жеткізілді, бұл алынған деректердің зертханалық сынақтар нәтижелерімен жақсы сәйкес келуін көрсетеді.

Жүргізілген сынақтар қорғасын жартылай өнімдерін мыс-мырыш концентратымен бірге балқыту технологиясының оңтайлы технологиялық көрсеткіштерін ұсынуға мүмкіндік береді.

Ұсынылатын технологияның негізгі технологиялық көрсеткіштері:

– Балқу температурасы – 1250 °С;
– Шихта құрамы: мыс шликері – 27,8 %; кедей Cu-Pb штейні мен тотыққан материалдар қоспасы – 18,5 %; конвертерлі шлак – 24,0 %; кварцты флюс – 4,7 %; мыс-мырыш концентраты – 22,5 %; кокс – 2,5 %.

– Балқыманың кезекпен үрлеу ұзақтығы:
ауамен – 20 мин., табиғи газбен – 20 минут;
– Үрлеуден кейін тұндыру уақыты – 20 мин;
– Шлак құрамы, % масс: Cu – 0,43; Pb – 0,84; Zn – 20,0; FeO – 22,0; SiO₂ – 28,0; CaO – 10,0.

– Металдардың мақсатты өнімдерге бөлінуі: қорғасынның қара қорғасынға – 92,0 %; мыстың тауарлы штейнге – 96,0 %; мышьяк, сурьманың шаңға – 91 және 89 %, сәйкесінше.

Нәтижелердің көрсетуі бойынша, қорғасынның жартылай өнімдері мен қайтымды материалдарын жалпы өңдеу технологиясының концепциясының негізінде үш өзара қисынды міндеттердің кешенді шешімі жатыр: (а) – жаңа құрамды бастапқы шихтаның электр пешінде рационалды балқуы; (б) – мыс-қорғасын штейнінің жеке агрегатта бөлек жетілдірілуі және (в) – мырышқұрамды шлактардың дербес өңделуі.

Тәжірибе үшін технологиялық ұсыныстар

1) Мақсатты өнімдерге мыс пен қорғасынның төмен бөлінуіне және алынатын штейн, қара қорғасын мен шлақтың төмен сапасына байланысты жартылай өнімдер мен қайтымды материалдарды өңдеудің жұмыс істеп тұрған мекемедегі шахтада қысқартылған балқытудың келешегі бар деп қарастыру мүмкін емес. Қорғасын (~25 %), мышьяк пен сурьма (қосындысы 1,5 % дейін) мөлшері жоғары штейндер мен мырышқұрамды шлактарды

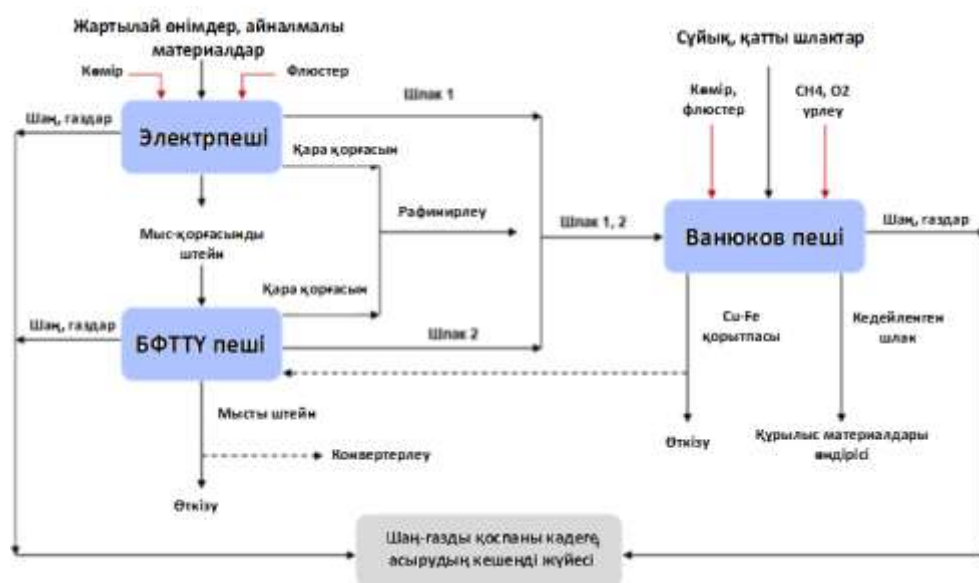
өңдеу тәуекелді, экологиялық «лас» сәйкесінше, конвертерлеу мен фьюмингтеу процестерінің қолданылуымен сипатталады.

2) Қорғасын өндірісінің жартылай өнімдерінен, қайтымды материалдарынан және жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратынан құрылған жаңа құрамды бастапқы шихтаны электрпешінде балқыту аса қолайлы болып келеді. Бұл процесті ықшамдатады және алынатын өнімдер сапасын ауқымды арттырады, ликвидус температуралары бойынша мыс мөлшері жоғары шлак балқымаларының құрамын оңтайландыруға және мыс тотығымен қаныққан тұрақты бір сұйық фазаның кездесуін қамтамасыз ететін $Cu_2O-FeO-CaO-SiO_2$ шлак жүйесінің оңтайлы композициясын орнатуға мүмкіндік береді.

3) Жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратын қосу арқылы шлак құрамын түзету жеңіл балқитын $FeO-ZnO-CaO-SiO_2$ мырыш құрамды шлақтың оңтайлы құрамын алуға мүмкіндік береді. Мұнда шлакта ZnO максималды ерігіштігі мен ондағы мыс пен қорғасынның минималды концентрациясы қамтамасыз етілетін болады. Алдын ала есептеулердің көрсетуі бойынша, мұндай мырышқұрамды шлактардың фьюмингтеумен емес, тиімділігі жоғары Ванюков барботаждау процесімен ары қарай өңделуі аса тиімді болып келеді. Бұл ағымдағы мырышқұрамды шлактармен қатар, жиналған тұрып қалған шлактарды да өңдеуге мүмкіндік береді.

6.4 Қорғасын жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын жоғары күкіртті мыс-мырышты концентратымен бірге тотықсыздандырып балқыту процесінің технологиялық сұлбасы

Кондициялық емес жартылай өнімдерді, қайтымды материалдарды, ағындағы және жиналған қатты шлактарды өңдеудің жаңа жоғары технологиялық барботаждау технологиясының концептуалдық сұлбасы 53 суретте келтірілген.



Сурет 53 – Жаңа кешенді технологияның концептуалды сұлбасы

Алтыншы тарау бойынша қорытындылар

1. Қолданыстағы шахталық қысқартып балқыту технологиясын, жартылай өнімдер мен қайтымды материалдарды жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратымен бірге өңдеу арқылы жетілдірудің принципіалды мүмкіндігі көрсетілді. Мақсатты балқыту өнімдеріне мыс, қорғасын, мырыш, мышьяк пен сурьманың жоғары бөлінуін қамтамасыз ететін үздік нәтижелерге, концентраттың шихта салмағынан 30 % шығынында қол жеткізіледі.

2. Біріккен балқыту кезінде, мыс-мырыш концентратынан мыстың – штейнге, ал мырыштың – шлакқа бір сатыда жоғары селективті бөлінуі қамтамасыз етіледі. Бұл кезде мыс-мырыш концентратының сульфидизатор ретінде біруақытта қолданылуы шлакта мыс пен қорғасын мөлшерін төмендетеді, шаңға мышьяк пен сурьманың бөлінуін арттырады. Қолданыстағы технологиямен салыстырғанда кокс (6,7-дан 2,5 % дейін) пен кварцты флюс (шихта салмағынан 12,5-дан 4,7 % дейін) шығыны төмендейді, бұл процесс шығындарын ауқымды азайтады.

3. Жартылай өнімдер, айналмалы материалдар мен мыс-мырышты концентратын бірге балқытудың қолайлы технологиялық көрсеткіштері анықталды, олар жаңа технологиялық процестің жасалуында негіз бола алады.

7 ҚОРҒАСЫНДЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨНІМДЕРІН ЖӘНЕ АЙНАЛМАЛЫ МАТЕРИАЛДАРДЫ ЖОҒАРЫ КҮКІРТТІ МЫС-МЫРЫШТЫ КОНЦЕНТРАТЫМЕН БІРГЕ ҚАЙТА КЕШЕНДІ ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ТЕХНИКАЛЫҚ-ЭКОНОМИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІН БАҒАЛАУ

Жасақталған инновациялық технология қорғасын өндірісінің құрамы бойынша күрделі жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды қиын өңделетін мыс-мырышты концентратымен бірге өңдеуге және қолданыстағы технологияға қарағанда аз материалдық және энергетикалық шығындарды қажет ететін сапалы балқыту өнімдерін алуға мүмкіндік береді.

Теориялық және эксперименттік зерттеулердің нәтижелері, сондай-ақ жасақталған жаңа технология бойынша оптималды шихтаны таңдау және металлургиялық өңдеуден сапалы балқыту өнімдерін алуға мүмкіндік берді. Алынған технологиялық көрсеткіштер халықаралық (импакт-факторлық) басылымдарда ғылыми жұмыстардың жариялануымен және екі патентпен бекітілді.

Бұл жасақталған технология бойынша қорғасынды жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды қиын өңделетін мыс-мырышты концентратпен бірлесіп өңдеудің техникалық-экономикалық көрсеткіштерін бағалаудың орындылығын білдіреді.

Қорғасынды жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын қиын өңделетін мыс-мырыш концентратымен бірге қайта өңдеу бойынша жобаның құны.

Қолданыстағы технология бойынша материалдық шығындар 24-кестеде келтірілген.

Кесте 24 – Қолданыстағы технология бойынша материалдық шығындар

№	Атауы	Өлшем бірлігі	Бағасы, тг	Мөлшері	Сомасы, тг
1.	Бастапқы шихта	т/т	120300	1	120300
2.	Флюстер	т/т	130000	0,15	19500
3.	Кокс	т/т	170500	0,14	23870
4.	Су	т/т	62,4	0,31	18,78
5.	Электр энергиясы	кВт·сағ/т	62,71	121	7526
Материалдық шығындардың жиынтығы					171122,73
6.	Жалақы қоры				18362
7.	Ағымдағы жөндеу				10301
8.	Көлік жұмысы				12384,8
9.	Негізгі құралдарды автоматтандыру				18523,6
10.	Әлеуметтік сақтандыруға есептеу				1744,7
Зауыттың өзіндік құны					232434,93

Жаңа технология бойынша материалдық шығындар 25-кестеде келтірілген.

Кесте 25 – Жаңа технология бойынша материалдық шығындар

№	Атауы	Өлшем бірлігі	Бағасы, тг	Мөлшері	Сомасы, тг
1.	Бастапқы шихта	т/т	120300	0,8	96240
2.	Мыс-мырышты концентрат	т/т	80500	0,2	16100
3.	Флюстер	т/т	130000	0,05	6500
4.	Кокс	т/т	170500	0,05	8525
5.	Су	т/т	62,45	0,3	18,73
6.	Электр энергиясы	кВт·сағ/т	62,71	120	7524
Материалдық шығындардың жиынтығы					131497,73
7.	Жалақы қоры				18361
8.	Ағымдағы жөндеу				10302
9.	Көлік жұмысы				12384,6
10.	Негізгі құралдарды автоматтандыру				18523,7
11.	Әлеуметтік сақтандыруға есептеу				1744,3
Зауыттың өзіндік құны					196219,93

Өнімді сатудан түскен пайда 99 формула бойынша есептеледі:

$$P_{ед} = C_{бір} - C_{бір}, \quad (99)$$

мұндағы, $C_{бір}$ – өнім бірлігінің бағасы, тг./ т;

$C_{бір}$ – өнім бірлігінің өзіндік құны, тг./ т.

Қорғасын бойынша 1 т шихтаны сатудан түскен пайда. Қорғасынның қаралы қорғасынға шығымы 60% (дәстүрлі технология бойынша):

$$P_{к} = (M_{к} * 60%) * B_{к} = 15,14 * 931560 = 14103818,4 \text{ тг}$$

$$P_{к} = (14103818,4 / 15,14) - 232434,93 = 699125,07 \text{ тг./ т}$$

Мыс бойынша 1 т шихтаны сатудан түскен пайда. Мыстың штейнге шығымы 87% (дәстүрлі технология бойынша):

$$P_{м} = (M_{м} * 87%) * B_{м} = 11,51 * 4183620 = 48153466,2 \text{ тг}$$

$$P_{м} = (48153466,2 / 11,51) - 232434,93 = 3951185,07 \text{ тг./ т}$$

Мырыш бойынша 1 т шихтаны сатудан түскен пайда. Мырштың шлакқа шығымы 83% (дәстүрлі технология бойынша):

$$\begin{aligned} \Pi_M &= (M_M * 83\%) * B_M = 4,48 * 1248860 = 5593996,8 \text{ тг} \\ \Pi_M &= (5593996,8/4,48) - 232434,93 = 1016225,07 \text{ тг./т} \end{aligned}$$

Қорғасын бойынша 1 т шихтаны сатудан түскен пайда. Қорғасынның қаралы қорғасынға шығымы 92% (жаңа технология бойынша):

$$\Pi_K = (M_K * 92\%) * B_K = 23,52 * 931560 = 21910291,2 \text{ тг.}$$

$$\Pi_K = (21910291,2/23,52) - 196219,93 = 735340,07 \text{ тг./т}$$

Мыс бойынша 1 т шихтаны сатудан түскен пайда. Мыстың штейнге шығымы 96% (жаңа технология бойынша):

$$\Pi_M = (M_M * 96\%) * B_M = 16,08 * 4183620 = 67272609,6 \text{ тг}$$

$$\Pi_M = (67272609,6/16,08) - 196219,93 = 3987400,07 \text{ тг./т}$$

Мырыш бойынша 1 т шихтаны сатудан түскен пайда. Мырштың шлаққа шығымы 95% (жаңа технология бойынша):

$$\Pi_M = (M_M * 95\%) * B_M = 7,29 * 1248860 = 9104189,4 \text{ тг}$$

$$\Pi_M = (9104189,4/7,29) - 196219,93 = 1052640,07 \text{ тг./т}$$

Өнімнің рентабельділігі 100 формула бойынша анықталады:

$$R_{\text{өнім}} = \Pi_{\text{бір}} / C_{\text{бір}}, \quad (100)$$

мұндағы, $\Pi_{\text{бір}}$ – өнім бірлігін сатудан түскен пайда, тг./ т;
 $C_{\text{бір}}$ – өнім бірлігінің өзіндік құны, тг./ т

Содан кейін дәстүрлі технология бойынша өнімнің рентабельділігі:

$$R_{\text{өнім}} = (699125,07 + 3951185,07 + 1016225,07) / 232434,93 = 24,37 \%$$

Жаңа технология бойынша өнімнің рентабельділігі:

$$R_{\text{өнім}} = (735340,07 + 3987400,07 + 1052640,07) / 196219,93 = 29,43 \%$$

Сатылған өнімнің 1 теңгесіне арналған шығындарды 101 формула бойынша анықтауға болады:

$$З = C_{\text{бір}} / Ц_{\text{бір}}, \quad (101)$$

мұндағы, $C_{\text{бір}}$ – өнім бірлігінің өзіндік құны, тг.т.;
 $\Pi_{\text{бір}}$ – өнім бірлігінің бағасы, тг./ т

Дәстүрлі технология бойынша 1 теңгеге шығындар құрайды:

$$Z_{\text{д}} = 232434,93 / (931560 + 4183620 + 1248660) = 0,04 \text{ тг.}$$

Жаңа технология бойынша 1 теңгеге шығындар құрайды:

$$Z_{\text{ж}} = 196219,93 / (931560 + 4183620 + 1248660) = 0,03 \text{ тг.}$$

Көрсетілген іс-шаралардың өтелу мерзімі:

$$T = 49143545,1 / 98287090,2 = 5 \text{ ай.}$$

Салыстырмалы техникалық-экономикалық көрсеткіштер 26-кестеде келтірілген.

Кесте 26 –Техникалық-экономикалық көрсеткіштер

Көрсеткіштер	Мәндер		Өзгерісі	
	Дәстүрлі технология бойынша	Жаңа технология бойынша	абсолютті	салыстырмалы, %
Өзіндік құны, тг/т	232434,93	196219,93	-39215	-5,95
Өнімді сатудан түсетін пайда, тг/т	5666535,21	5775380,21	108845	9,8
Өнімнің рентабельділігі, %	24,37	29,43	5,06	17,19
Сатылған өнімнің 1 теңгеге шығындар, тг.	0,04	0,03	- 0,01	- 75

Өнеркәсіптік кәсіпорынды құруға, өнімді сатуға, тауарлық өнімді сатудан пайда мен пайда алуға кететін шығындар өндірістің жоғары рентабельділігін көрсетеді. Жоғары техникалық-экономикалық көрсеткіштер инновациялық технология мен жаңа оптималды шихта құрамын тиімді өңдеу есебінен анықталды. Қорғасынды жартылай өнімдері, айналмалы материалдарын және қиын өңделетін мыс-мырышты концентратын бірге өңдеу технологиясы жасақталды. Сондай-ақ, жасақталған технология мыс-мырышты концентратын сульфидизатор ретінде пайдалану есебінен қымбат тұратын кокс пен флюстер шығынын қысқартуды қамтамасыз етеді және

олардағы металл қоспалары төмен сапалы балқыту өнімдерін алуға мүмкіндік береді.

Орнатылған техникалық-экономикалық көрсеткіштер балқыту өнімдерінің сапасын жақсарту және қиын өңделетін мыс-мырышты концентратын тікелей қайта өңдеу мақсатында осы инновациялық технологияны пайдалану мүмкіндігін ғана емес, қажеттілігін де көрсетеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыс нәтижелері бойынша қысқаша қорытынды:

1) Түсті металдардың, мышьяк мен сурьманың шлактар мен штейндерде табылу түрлері бойынша жаңа деректер алынды. Балқыту кезінде мыс тотығының жоғалуының үлесі сульфидті шығындардан басым болатындығы және ~78% болатындығы көрсетілген. Шлактағы қорғасынның жоғары үлесі оның сульфидті түрінде (~50%) анықталды, бұл қорғасын сульфидінің толық тотықсызданбауына және балқыту кезінде штейн мен шлақтың арасында бөлінуін көрсетеді. Шлактарда металл түріндегі қорғасынның еріген түрінің болуы штейндердегі қорғасынның ерігіштігін төмендету жөнінде шаралар қабылдау қажеттігін көрсетеді. Қорғасынның штейнмен едәуір жоғалуы (25%-ға дейін) оның қаралы қорғасынға бөліп алуын төмендетуге және штейнмен де, шлакпен де асыл металдардың жоғалуына айтарлықтай әсер етеді.

2) Мыс, қорғасын, мырыш, мышьяк және сурьманың мыс-қорғасынды штейн – шлак – газ фазасы жүйесінде бөлініп таралуы бойынша жаңа деректер алынды. Жаңа құрамдағы шихтаны балқыту кезінде шлактағы SiO_2 құрамын ~28 % (масс.) $\text{FeO/SiO}_2=0.8\div 0,9$ қатынасында және $\text{CaO}=10\%$ ұстаған жөн.

3) Бастапқы шихта компоненттерінің тотықты балқымамен өзара әрекеттесуі зерттелген. Шлак компоненттерінің мыс-мырышты концентратымен өзара әрекеттесу реакцияларына термодинамикалық талдау жүргізілді. Мыс-мырышты концентратын бастапқы шихтаға қосу қорғасынның максималды бөліп алуна қажетті $\text{PbS:PbO}=1:2$ оңтайлы қатынасын сақтауға жағдай жасайтыны анықталды.

4) Шахталық қысқартып балқыту процесінде жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды жоғары күкіртті мыс-мырышты концентратымен бірлесіп қайта өңдеу арқылы технологияын жетілдіру мүмкіндігі көрсетілді. Мақсатты өнімдерге мышьяк пен сурьманың түсті металдарын бөліп алу бойынша ең жақсы нәтижелерге шихта салмағының 30% концентраты шығыны кезінде жететіні анықталды. Қиын өңделетін мыс-мырышты концентратын балқыту кезінде олардан мысты – штейнге және мырышты – шлакқа бір сатыда жоғары селективті бөліп алу қамтамасыз етілетіні анықталды.

5) Зертханалық тәжірибелер нәтижесінде жаңа оңтайлы шихта құрамы таңдалды. Жаңа шихтаны балқыту кезінде алынатын өнімдер арасында металдардың бөлініп таралуы анықталды. Мақсатты өнімдерге металдарды бөліп алу бойынша жоғары нәтижелерге қол жеткізілді: мысты штейнге – 94,8 %, қолданыстағы технология бойынша 88,9% қарсы; қорғасынды қаралы қорғасынға – 93,6 %, 70,8% қарсы; мырышты шлакқа – 94,7 %, 83,7% қарсы; мышьякты шаңға – 91 %, 69,5% қарсы және сурьманы шаңға – 92,3 %, қолданыстағы технология бойынша 59,8% қарсы.

6) Мыс-мырышты концентратын сульфидизатор ретінде бір мезгілде пайдалану процестің технологиялық көрсеткіштерін жақсартады: шлактағы мыс пен қорғасынның мөлшерін төмендетеді, мышьяк пен сурьманың шаңға ұшуын арттырады. Қолданыстағы технологиямен салыстырғанда кокс пен кварц шығыны шихта салмағынан 6,7-ден 2,5%-ға дейін және 12,5-тен 4,7%-ға дейін азаяды, бұл процестің материалдық және энергия шығынын айтарлықтай төмендетеді.

7) Зертханалық және ірілендірілген-зертханалық зерттеулер нәтижелерінің негізінде ұсынылатын технологияның негізгі технологиялық параметрлері белгіленген (Қосымша А):

- Балқыту температурасы-1250 °С;

- Шихта құрамы: мыс шликерлері – 27,8 %; кедей Cu-Pb-штейн мен тотыққан материалдардың қоспасы – 18,5 %; Конвертерлік шлак-24,0 %; кварц флюсі-4,7 %; мыс – мырыш концентраты – 22,5 %; кокс-2,5 %;

- Шлақтың құрамы, % массасы: Cu – 0,43; Pb – 0,84; Zn – 20,0; FeO – 21-23,0; SiO₂ – 26-28,0; CaO – 9-11,0.

- Мақсатты өнімдерге металдарды бөліп алу: қаралы қорғасынға қорғасын 92,0 %; тауарлық штейнге мыс – 96,0 %; мышьяк, шаңға сурьма – тиісінше 91 және 89%.

8) Практикаға арналған технологиялық ұсыныстар берілді және қорғасын өндірісінің кондициялық емес жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын жоғары күкіртті мыс-мырыш концентратымен бірге қайта өңдеудің жаңа жоғары технологиялық барботаждық технологиясының жаңа сұлбасы ұсынылды.

Қойылған міндеттердің толыққанды шешілуін бағалау.

Диссертациялық жұмыста қойылған міндеттер толық көлемде шешілді.

Нәтижелерді нақты пайдалану бойынша ұсыныстар және бастапқы деректер.

Қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын қайта өңдеудің жасақталған технологиясын өндіріске ендіру, мәселен Казцинк ЖШС жағдайында алынатын жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды өңдеу үшін ұсынылуы әбден мүмкін.

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелерден ҚР 2 патенті алынды:

1) **Мысқа бай шлактарды екі сатылы кедейлендіру әдісі** // Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б., Аргын А.А. ҚР патенті № 34545 19.04.2019. 2) **Балқыманы үрлеуге арналған батпалы фурма** // Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б., Аргын А.А. ҚР патенті № 35012 24.02.2020.

Енгізудің техника-экономикалық бағасы.

Қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын қиын өңделетін сульфидті мыс-мырышты концентратымен бірге қайта өңдеу бойынша өткізілген іріленген зертханалық зерттеу нәтижелері мен өндірістегі дәстүрлі әдіспен өңдеу технологиясының өзіндік құндарының салыстырмалы талдауы өткізілді. Жаңа технология бойынша

жартылай өнімдер мен айналмалы материалдарды қиын өңделетін сульфидті мыс-мырышты концентратымен бірге өңдеу кезінде шығындардың екі есе азаюын және технологияның жоғары рентабельдігіне қол жеткізіледі.

Берілген салада үздік жетістіктермен салыстырғанда жасалған жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау.

– Күрделі көпкомпонентті жүйелердің: P_{O_2} , P_{S_2} берілген мәндеріндегі штейн-шлак, металл-шлак тепе-теңдігін зерттеу бойынша жаңа қондырғы мен әдістеме жасақталды. Мыс пен қорғасынның күрделі мыс-қорғасынды штейннен шлакқа өту механизмі анықталды.

– Алғаш рет $Cu_2O-FeO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ жүйесінде мыс оксидінің ерігіштігі, тұтқырлығы және ликвидус температурасы бойынша жаңа деректер алынды. Шлактың оңтайлы құрамы таңдалды: $SiO_2 = 26-28\%$ (масса.), $CaO=8-10,0\%$, $FeO/SiO_2=0.8\div 0.9$ қатынасы, шлакқа мырыштың (93% дейін) жоғары бөліп алуын және шлактағы Cu (0,3%) және Pb (0,5%) төмен мөлшерлерін қамтамасыз етеді.

– Жаңа шихтаның оңтайлы құрамы анықталды. Жаңа шихтаға 30% жоғары күкіртті қиын өңделетін мыс-мырышты концентратын қосу арқылы балқыту кезінде мақсатты өнімдерге металдардың жоғары селективті бөліп алынуы қамтамасыз етілетіні көрсетілген: мысты штейнге –96% – ға дейін, 88,9% – ға қолданыстағы технология қарсы; қорғасынды қаралы қорғасынға – 94% – ға дейін, 60,8% - ға қарсы; мырышты шлакқа – 94,7% - ға, 80,7% - ға қарсы; мышьяк пен сурьманы шаңға – 92,3%, 69,5% және 91%, 59,8% сәйкесінше қолданыстағы технологияға қарсы.

– Іріленген-зертханалық сынақтар негізінде технологияның негізгі оңтайлы параметрлері белгіленді және практикаға арналған технологиялық ұсынымдар берілді. Қаралы қорғасынға қорғасынды бөліп алу бойынша жоғары көрсеткіштер алынды – 92,0 %; тауарлық штейнге мыс – 96,0 %; мышьяк, сурьма шаңға – 91%, 89 % (Қосымша Б).

Қорғасын өндірісінің жартылай өнімдері мен айналмалы материалдарын қайта өңдеу бойынша ғылыми зерттеулерді ұйымдастыру және әдістемесі диссертанттың ғылыми кеңесшімен бірігіп жасаған қайта өңдеу технологиясы жаңа деректермен, қағидаларды қамтиды.

Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша 21 баспа жұмысы жарияланды, оның ішінде Web of Science деректер базасына кіретін ғылыми журналдарда 3 мақала, Scopus деректер базасына кіретін ғылыми журналдарда 2 мақала, РИНЦ деректер базасына кіретін ғылыми журналдарда 2 мақала, ҚР БҒМ БҒСБК ұсынған ғылыми журналдарда 5 мақала жарияланды және ҚР 2 патенті алынды.

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері 5 халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда жарияланды.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Biswas A.K., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. Pergamon Press, New York, 2003.
- 2 Habashi F. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. – 2007. – 43(1) B.
- 3 Coursol P., Valencia N.C., Mackey Ph., Bell S., and Davis B. Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment. JOM. September 2012.
- 4 Demetrio S., Ahumada J., Duran M.A. et all. Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. – JOM. – August 2000. – P. 20-25.
- 5 Mihajlovic, I., Sitrbac, N., Dordevic P., Ivanovic, A., and Zivkovic Z. Technological process modeling aiming to improve its operations management. // Serbian Journal of Management. –2011. –№ 6. – P.135–144.
- 6 Такежанов С.Т., Ерофеев И.Е. Концепция «Комплекс» технико-технологического развития цветной металлургии Казахстана. – Алматы. Изд-во «Кітап». – 2011. 136 с.
- 7 Досмухамедов Н.К. Переработка промпродуктов, оборотных материалов и шлаков // Промышленность Казахстана. – 2006. – № 8. – С. 38-41.
- 8 Даукеев С.Ж. Минерально-сырьевые ресурсы Казахстана – возможности научно-технического развития. Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана: Тр. Первой Международной конференции. – Астана. – 2003. – С.8-12.
- 9 Толепбаева А. К. Оценка и анализ экологического состояния атмосферного воздуха Восточно-Казахстанской области // Вестник КазНИТУ. 2016, № 2, С.23-29.
- 10 Досмухамедов Н.К., Меркулова В.П., Сатимова Е.Г. и др. Переработка промышленных отходов и повышение экологической безопасности производства. // Промышленность Казахстана. 2009, № 6(57), – С.30-33.
- 11 Муканов Д. Инновационное развитие металлургического комплекса // Промышленность Казахстана. – 2005. – № 2. – С.38-40.
- 12 Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Быстров В.П. и др. О направлении совершенствования переработки полиметаллических руд и повышении комплексности использования сырья // Цветные металлы. – 1966. –№ 4. – С.29-32.
- 13 Нурахмет Г. Новые реалии, новая роль... Политика государства в горнорудном секторе. – Промышленность Казахстана. – 2006. – №4 (37). – С.26-32
- 14 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. Қорғасын жартылай өнімдері және қайтарма материалдарын шахталық қысқартып балқыту процесінен алынатын өнімдерінің сапасын бағалау // Горный Журнал Казахстана. – №1. – 2019. – С. 45-51

15 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A. Zheldibay M.A. Technological experiments of joint smelting of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate // Complex Use of Mineral Resources. – 2020. – №2. – P.5-13.

16 Жолдасбай Е.Е., Досмухамедов Н.К. Влияние состава шлака на потери меди, свинца при плавке медь-, свинец содержащего сырья // Тр. Международной научной конференции «Наука и инновации – современные концепции». 21 февраля, 2019. Москва. – С. 139-154.

17 Зайцев В.Я., Маргулис Е. В. Metallurgy свинца и цинка. - М.: Metallurgy. -1985. -262 с.

18 Шиврин Г.Н. Metallurgy свинца и цинка. - М: Metallurgy, - 1982. -352с.

19 Романтеев Ю. П., Быстров В. П. Metallurgy тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий. - М.: Издательский Дом МИСиС. 2010. - 575 с.

20 Мечев В.В. Автогенный процесс для переработки полиметаллического сырья // Известия ВУЗов. Цветная metallurgy. – 2003. – № 2. – С. 4-7.

21 Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В. Автогенные процессы в цветной metallurgy. – М.: Metallurgy. – 1991. – 413 с.

22 Уткин Н.И. Цветная metallurgy (технология отрасли). - М.: Metallurgy. -1990,- 448с.

23 Орлов А.К. Metallurgy свинца и цинка: учеб. пособие - СПб. : С.-Петербург. гос. горный ин-т (техн. ун-т), 2004. - 71 с.

24 Лоскутов Ф.М. Metallurgy свинца. - М.: Metallurgy. -1965. -528 с.

25 Чижиков Д.М. Metallurgy свинца. - М: Metallurgizdat, -1944. - 398 с.

26 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Кабылбеков Ж.Ж., Курмансейтов М.Б. Состав исходной шихты процесса шахтной сократительной плавки. - Горный журнал, 2013, № 9, С.32-34.

27 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Кабылбеков Ж.Ж., Курмансейтов М.Б. К вопросу состава исходной шихты шахтной сократительной плавки. - Горный журнал, 2013, № 8, С.18-21.

28 Досмухамедов Н.К. Теоретические и технологические особенности переработки промпродуктов и оборотных материалов цветной metallurgy // – Алматы, 2008. – С. 360.

29 Досмухамедов Н. К., Жаканов К. Ш., Меркулова В. П., Шатанов Р. А. Переработка свинецсодержащих сульфидных полиметаллических материалов // Цветные металлы. 2004. № 3. С. 30–33.

30 Романтеев Ю.П. Metallurgy свинца. – Алма-Ата, 1998. – 154 с.

31 Романтеев Ю.П., Федоров А.Н., Быстров С.В., Комков А.А. Metallurgy свинца. Учебное пособие: Издательский Дом МИСиС. 2005. - 261 с.

- 32 Жолдасбай Е.Е., Досмухамедов Н.К. Мыс, қорғасын және ілеспелі металдардың шахталық қысқартып балқыту өнімдерінде табылу түрлері // Горный Журнал Казахстана. – №1. – 2019. – С. 35-43
- 33 Досмухамедов Н.К., Айтенов К.Д., Жолдасбай Е.Е. О составах и строении медно-свинцовых штейнов свинцового производства. Вестник КазНТУ им.К.И.Сатпаева, 2012, №5(93), С.157-163.
- 34 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. Степень металлизации медно-свинцовых штейнов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2019. – № 1. – С. 9-17.
- 35 Польшиванный И.Р., Лата В.А. Металлургия сурьмы. –Алма-Ата: Ғылым. 1991. – 207 с.
- 36 Софра Дж., Хьюз Р.А. Применение технологического процесса Ausmelt на плавильных предприятиях. Свинец-Цинк 2005, Киото, Япония, 17-19 октября, 2005.
- 37 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. Қорғасын жартылай өнімдері мен қайтарма материалдарын шахталық қысқартып балқыту процесінен алынатын өнімдерінің сапасын бағалау // Горный Журнал Казахстана. – №2. – 2019. – Б. 31-36
- 38 Досмухамедов Н. К. Исследование распределения меди и сопутствующих металлов при переработке медьсодержащего свинцового сырья // Цветные металлы. 2006. № 3. С. 30–33.
- 39 Ванюков А. В., Одинец З. К. К вопросу о распределении металлов между штейном и шлаком // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1960. №1.
- 40 Володченко С. Н. Распределение свинца и сопутствующих металлов при плавке свинцовых концентратов в жидкой ванне: Дис. канд. техн. наук. М., 1983.
- 41 Djordjevic P. et al. Effect of the slag basicity on the coefficient of distribution between copper matte and the slag for certain metals // Mineral Processing & Extractive Metall. Rev. 2014. 35. P. 202-207.
- 42 Kellog H. H. A computer model of the slag-fuming process for recovery of Zinc oxide // Trans.AIME. 1967. V. 239. –P. 1439-1449.
- 43 Sridhar R. et al. Copper Losses and Thermodynamic Considerations in Copper Smelting // Metallurgical and Materials Transactions. 1997. Vol. 28 B. P. 191-200.
- 44 Kameda M., Yazawa A. Effect of Partial Pressure of Oxygen and Sulfur on the Oxygen in Copper Matte Studies in Metallurgy / Tohoku Univ, 1969. P.159-166.
- 45 Jak E., Zhao B., Nikolic S., Hayes P. C. Experimental measurement and prediction of complex phase equilibria in industrial non-ferrous slag systems // Proceedings of EMC 2007. — Dusseldorf, Germany, June 11–14, 2007. P. 1789–1818.
- 46 Lynch D.C., Akagi S., and Davenport W.G. Thermochemical Nature of Minor Elements in Copper Smelting Mattes // Metallurgical Transactions. – 1991. – Vol.22B. – P. 677-688.

- 47 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A. Phase equilibrium systems copper-lead matte – slag saturated with silica // *Gornyj Zhurnal Kazahstana*. – 2020. – № 1. – P.35-42.
- 48 Афифи А., Эйзен С. Статистический анализ: Подход с использованием ЭВМ. М.: Мир, 1982. 448 с.
- 49 Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. –М.: Изд-во Московского университета, 1988,–192 с.
- 50 Сорокин М. Л., Досмухамедов Н. К., Васкевич А. Д. Равновесное давление кислорода и серы в газовых смесях // *Компл. исп. минер. сырья*. 1983. № 5. С. 79-81.
- 51 Ball C.W., Melanson J., Pinto A. High Temperature Gaseous Equilibria Computation and Graphical Representation // *Can. Met. Quart.* 1981. Vol. 19. № 4. P. 363-371.
- 52 Goto S. Equilibrium calculations between matte slag and gaseous phases in copper smelting.// London: IMM, 1975. –P. 23-34.
- 53 Shigaki I., Sawada M., Yoshioka K., Takahashi T. Improvement of Productivity and Reduction Disintegration of Iron Ore Sinter by Increasing Size of Limestone Particles // *Tetsu to Hagane*. 1985. Vol. 71, No. 16. P. 1880–1887.
- 54 Chibwe D. K., Akdogan G., Aldrich C., Taskinen P. Modelling of mixing, mass transfer and phase distribution in Peirce-Smith converter model // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2013. Vol. 52, No. 2. P. 176–189.
- 55 Hidayat T., Henaou H.M., Hayes P.C., Jak E. Phase Equilibria Studies of Cu-O-Si Systems in Equilibrium with Air and Metallic Copper and Cu-Me-O-Si Systems (Me = Ca, Mg, Al, and Fe) in Equilibrium with Metallic Copper // *Metallurgical and Materials Transactions*. –2012. –Vol.43, № 6. – P.1127-1139.
- 56 Валиев Х.Х., Романтеев Ю.П. *Металлургия свинца, цинка и сопутствующих металлов*. Учебник. – Алматы: 2000, 441 с.
- 57 Ванюков А. В., Зайцев В. Я. *Теория пирометаллургических процессов*. М.: *Металлургия*, 1973.
- 58 Курманseitov M., Федоров А.Н., Досмухамедов Н.К. Особенности поведения цветных металлов и примесей при конвертировании медно-свинцовых штейнов // *Цветные металлы*. 2015, №12, С.25-30.
- 59 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. Қара мыс металлургиясы / Оқу құралы. – Алматы. ҚазҰТЗУ. – 2020. – 167 б.
- 60 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. *Металлургия черновой меди / Учебное пособие*. – Алматы. КазННТУ. – 2020. – С.175.
- 61 Kotykhov M. I., Fedorov A. N. Investigation of copper distribution between slag and lead in bubbling reduction process // *Non-ferrous Metals*. 2014. No. 2. P. 21–24.
- 62 Prince S., Young J., Ma G., Young C. Characterization and Recovery of Valuables from Waste Copper Smelting Slag // *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016. P. 889–898.

- 63 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.
- 64 Dosmukhamedov N., Kaplan V., Zholdasbay E. Cu, Pb, Zn And As Distribution in the Slag Treatment Process // 11th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. 21-25 February 2021, Seoul, Korea.
- 65 Гуриев А.Е. О потерях свинца со шлаками шахтной плавки свинцового агломерата // Цветные металлы. –1984. –№ 5. – С.22-26.
- 66 Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – М.: Metallurgia. Ч.2. – 1965. – 703 с.
- 67 Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Metallurgia, 1969.
- 68 Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A. Efficient Removal of Arsenic and Antimony During Blast Furnace Smelting of Lead-Containing Materials // JOM. – 2017. – Vol.69. – № 2. – P.381-387.
- 69 Жолдасбай Е.Е., Кабылбеков Ж., Федоров А.Н., Досмухамедов Н.К. Особенности перехода меди, мышьяка и сурьмы из медно-свинцового штейна в черновой свинец // Цветные металлы. 2015, № 3, С.48-52.
- 70 N. Dosmukhamedov, E. Zholdasbay, V. Kaplan Partitioning of Cu, Pb, Zn and As following high temperature treatment of smelter slag // IX International science conference The latest research in modern science: experience, traditions and innovations. 20-21 June, 2019, Morrisville, North Caroline, USA. – P. 34-42
- 71 Swinbourne D.R. and Kho T.S.. Computational Thermodynamics Modeling of Minor Element Distributions During Copper Flash Converting // Metallurgical and materials Transactions. – 2012. – Vol.43B. – P. 823-829.
- 72 Nagamori M., Mackey P. J., Tarassoff P. Copper Solubility in FeO–Fe₂O₃–SiO₂–Al₂O₃ Slag and Distribution Equilibria of Pb, Bi, Sd, and As Between Slag and Metallic Copper // Met. Trans. 1975. v.68. P. 295-301.
- 73 Yazawa A., Kongoli F. Liquidus Surface of Newly Defined «Ferrous Calcium Silicate Slag» and its Metallurgical Implications // High Temperature Materials and Processes. 2001. Vol. 20, No. 3–4. P. 201–207.
- 74 Dosmukhamedov N.K. The mine contractile melting material balance: The silicon dioxide content analysis in slag // International Journal of Experimental Education. – 2013. – № 12. – P.52-56.
- 75 Takeda Y. Thermodynamic Evaluation of Copper Loss in Slag Equilibrated With Matte (Keynote) // Proceeding of Yazawa International Symposium. — San Diego, California, USA, 2003. Vol. 1. P. 341–357.
- 76 Nolic S., Hayes P. S., Jak E. Phase Equilibria in Ferrous Calcium Silicate Slags: Part IV. Liquidus Temperatures and Solubility of Copper in “Cu₂O” – FeO – Fe₂O₃ – CaO – SiO₂ Slags at 1250 C and 1300 C at an Oxygen Partial Pressure of 10⁻⁶ atm // Metallurgical and Materials Transactions. 2008. Vol. 39B. P. 210–217.

77 Yazawa A., Nakazawa S., Takeda Y. Distribution behavior of various elements in copper smelting systems. *Advances in Sulfide Smelting*. — Warrendale, PA : TSM-AIME, 1983. P. 99–117.

78 Fedorov A. N., Lukavyi S. L Physicochemical properties of the copper oxide-wustite-silica-calcium oxide system // *Proceedings of International Scientific Conference SWORLD*. 2011. Vol. 7. P. 19–22.

79 Chen Ch., Zhang L. and Jahanshahi Sh. Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2010. – Vol. 41B. – P. 1175–1185.

80 Dosmukhamedov N., Zholdasbay E. Model of oxide solubility of copper and lead in slag of reduction smelting of copper -, lead-containing raw materials // *The 5th International scientific and practical conference Dynamics of the development of world science*. January 22-24, 2020. Vancouver, Canada. –P.78-90

81 Hongquan Liu, Zhixiang Cui, Mao Chen, Baojun Zhao. Phase Equilibria Study of the ZnO-“FeO”-SiO₂-Al₂O₃ System at P_{O₂} 10⁻⁸ atm // *Metallurgical and Materials Transactions B*. –2016. –Vol.47, № 2. – P.1113-1123.

82 Смирнов М. П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: *Металлургия*, 1977. С. 39-47.

83 Федоров А. Н., Досмухамедов Н. К., Жолдасбай Е. Е., Лукавый С. Л. Температура ликвидус высокомедистых шлаков и растворимость оксида меди в системе Cu₂O – FeO – CaO – SiO₂ // *Цветные металлы*. 2018. № 9. С. 33–38.

84 Pownceby M. I., Clout J. M. F., Fisher-White M. J. Phase equilibria for the Fe₂O₃-rich part of the system Fe₂O₃ – CaO – SiO₂ in air at 1240–1300 degrees C // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy IMM Transactions: C*. 1998. Vol. 107. P. C1–C10.

85 Perez-Labra M., Romero-Serrano A., Hernandez-Ramirez A.R. Effect of CaO/SiO₂ and Fe/SiO₂ ratios on phase equilibria in PbO-ZnO-CaO- SiO₂-“Fe₂O₃” system in air // *Transactions of Non-ferrous Metal Society of Chine*. – 2012. – № 22(3). – P.665-674.

86 Takeda Y. Thermodynamic Evaluation Of Copper Loss In Slag Equilibrated With Matte (Keynote) // *Proceeding of Yazawa International Symposium*. — San Diego, California, USA. 2003. Vol. 1. P. 341–357.

87 Henao H. M., Kongoli F. and Itagaki K. High Temperature Phase Relations in FeO_x(X.1 and 1.33)–CaO–SiO₂ Systems under Various Oxygen Partial Pressure. // *Materials Transactions*. –2005. –Vol. 46, No. 4. –P.812–819.

88 Kimura H., Endo S., Yajima K., Tsukihashi F. Effect of Oxygen Partial Pressure on Liquidus for the CaO–SiO₂–FeO_x System at 1573 K // *ISIJ International*. 2004. Vol. 44, No. 12. P. 2040–2045.

89 Jak E., Zhao B., Hayes P. Phase equilibria in the system FeO –Fe₂O₃ – Al₂O₃ – CaO – SiO₂, with applications to non-ferrous smelting slags // *Proceedings of the 6th International Conference on Slags, Fluxes and Molten Salts*. — Stockholm – Helsinki, June 12–17, 2000. P. 239–247.

- 90 Васкевич А. Д., Сорокин М. Л. Общая термодинамическая модель растворимости меди в шлаках // Цветные металлы. 1982. № 10. –С. 22-26.
- 91 N. Dosmukhamedov, A. Argyn, E. Zholdasbay, G. Moldabayeva. Forms of oxygen presence in copper–lead matte // JMR&T. – 2020. – Vol.9 (5). – P.11826-11833.
- 92 Васкевич А. Д., Сорокин М. Л. Модель растворимости меди в шлаках // Цветные металлы. 1982. № 10. С. 22-26.
- 93 Федоров А. Н., Досмухамедов Н. К., Жолдасбай Е. Е. Особенности формирования жидких фаз и вязкость шлаковой системы $\text{Cu}_2\text{O} - \text{FeO}_x - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, насыщенной оксидом меди // Цветные металлы. – 2019. – №1. – С. 19-25.
- 94 Kongoli F., McBow I., Yazawa A., Takeda Y., Yamaguchi K., Budd R., Llubani S. Liquidus relations of calcium ferrite and ferrous calcium silicate slag in continuous copper converting // Proceeding of Yazawa International Symposium. — San Diego, California, USA. 2003. Vol. 2. P. 227–238.
- 95 Chen M., Cui Zh., Contreras L., Zhao B. Development of Reliable Viscosity Model for Iron Silicate Slags // 7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. 2016. P. 535–542
- 96 Chen L., Bin W., Yang T., Liu W., Bin Sh. Research and industrial application of Oxygen-rich Side-blow bath smelting technology // The Minerals, Metals & Materials Society. –2013. –P.49-55.
- 97 Liu J-h. et al. Dynamic modeling of copper flash smelting process at a Smelter in China // Applied Mathematical Modelling. 2013.
- 98 Chen M., Zhao B. Viscosity Measurements of $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{CaO}$ System in Equilibrium with Metallic Fe // Metallurgical and Materials Transactions: B. 2015. Vol. 46, Iss. 2. P. 577–584.
- 99 Min D. J., Tsukihashi F. Recent advances in understanding physical properties of metallurgical slags // Metals and Materials International. 2017. Vol. 23, Iss. 1. P. 1–19.
- 100 Jalkanen H. et al. Copper in solidified copper smelter slags // Scandinavian Journal of Metallurgy 2003. 32. P. 65-70.
- 101 Shi, C., Meyer, C., and Behnood, A. Utilization of copper slag in cement and concrete // Resources, Conservation and Recycling. – 2008. – №52. – P.1115-1120.
- 102 Жолдасбай Е.Е., Досмухамедов Н.К. Шахталық қысқартып балқыту процесінің математикалық моделі // «Индустрия 4.0 жағдайында минералды және техногенді шикізатты тиімді пайдалану» Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының Еңбектер жинағы. 14-15 наурыз, 2019. Алматы. – 478-493 б.
- 103 Демиденко Е.З. Линейная и нелинейная регрессия. – М.: Финансы и статистика. –1981. – 304 с.
- 104 Федоров А. Н., Досмухамедов Н. К., Жолдасбай Е. Е. Особенности формирования жидких фаз и вязкость шлаковой системы Cu_2O

- FeO_x – SiO_2 – CaO – Al_2O_3 , насыщенной оксидом меди // Цветные металлы. – 2019. – №1. – С. 19-25.
- 105 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E. Solubility of Cu, Pb, As, Sb from copper-lead mattes to slag // Complex Use of Mineral Resources. – 2020. – №1 (312). – P.31-40.
- 106 Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. М.: Metallurgy. 1969. 187 с.
- 107 Kotykhov M. I., Fedorov A. N. Copper distribution in condensation products of lead concentrate melting using Vanyukov's process // Non-ferrous Metals. 2015. No. 1. P. 9–12.
- 108 Леон Р., Тагути Г. и др. Управление качеством. Робастное проектирование. Метод Тагути. М.: Сейфи, 2002, - 228 с.
- 109 Ho, R. Handbook of Univariate and Multivariate Data Analysis and Interpretation with SPSS, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC.–2006. –394 p.
- 110 Моисеев Н. П., Иванюков Ю.П., Столярова Е.М. Методы оптимизации. –М.: 1978, –352 с.
- 111 Карманов В. Г. Математическое программирование. – М.: Наука, 1980, - 256 с.
- 112 Досмухамедов Н.К., Федоров А.Н., Жолдасбай Е.Е. Термодинамика системы $\text{Cu} - \text{Me} - \text{Fe} - \text{S} - \text{O}$: Особенности поведения Cu , Pb , Zn , Fe , As и Sb при совместной переработке свинцовых полупродуктов, оборотных материалов и медно-цинкового концентрата // Цветные металлы. 2016. № 8. С. 45-52.
- 113 Володченко С. Н., Васкевич А.Д., Ванюков А.В. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{S}$ при 1473 К // РЖ Metallurgy, 1982, № 8, реф. 8Г 233.
- 114 Досмухамедов Н.К., Федоров А.Н., Жолдасбай Е.Е. Термодинамика восстановительного обеднения системы Cu-Me-Fe-O-SiO_2 ($\text{Me} - \text{Pb}, \text{Zn}, \text{As}$) природным газом // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2019. – № 9. – С. 62-68.
- 115 Досмухамедов Н.К. К вопросу теории и практики переработки полупродуктов и оборотных материалов свинцового производства. Материалы Международной конференции «Перспективные разработки науки и техники», Прага, 2009, 7-15 ноября. – С.3-18.
- 116 Способ двух стадийной переработки высокомедистых шлаков. Патент KZ № 34545 19.04.2019 / Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б., Аргын А.А.
- 117 Dosmukhamedov N., Egizekov M., Zholdasbay E., Kaplan V. Metal Recovery from Converter Slags Using a Sulfiding Agent // JOM. – 2018. – Vol. 70 (10). –P. 2400-2406.
- 118 Погружная фурма для продувки расплава. Патент KZ № 35012 24.02.2020 / Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Курмансейтов М.Б., Аргын А.А.

- 119 Jovanovic I. et al. Environmental and economic criteria in ranking of copper concentrates // Environ. Model. Assess 2013. 18. P. 73-83.
- 120 Han J., Liu W., Wang D., Jiao F., Qin W. Selective Sulfidation of Lead Smelter Slag with Sulfur // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2015. –Vol.47, № 1. – P.344-354.
- 121 Розловский А.А. Поведение мышьяка при производстве цветных металлов // Цветные металлы. –1975. – № 11. – С.17-19.
- 122 Voisin L. and Itagaki K. Phase Relations, Activities and Minor Element Distribution in Cu-Fe-S and Cu-Fe-S-As Systems Saturated with Carbon at 1473 K. // Materials Transactions B. –2006. –Vol.47, No. 12. –P.2963–2971.
- 123 Dosmukhamedov, N.K., Fedorov, A.N., Zholdasbay, E.E., Argyn, A.A. Investigation of Cu, Pb, Zn, As, Sb distribution during the lead semiproducts and copper-zinc concentrate comelting // Non-ferrous Metals. – 2020. – Vol. 48(1). – P. 8-14.
- 124 Павлов Р. А., Павлов А. В., Федоров А. Н. Исследования вязкости шлаковых систем вюстит – кремнезем и вюстит – кремнезем – оксид кальция // Цветные металлы. 2000. № 4. С. 76–79.
- 125 Колосов А. Г., Ступин А. В., Федоров А. Н., Ванюков А. В. Вязкость железо-силикатных шлаков // Цветные металлы. 1987. № 3. С. 44-47.

ҚОСЫМША А



УТВЕРЖДАЮ:

Директор по производству
ТОО «Шымкент Сметлинг»

Базарбаев К.Б.

« _____ » 2019 г.

АКТ

технологических опытов по переработке медь-, свинец
содержащих полупродуктов и оборотных материалов

Технологические опыты проводились в период с 10 июня по 9 августа 2019 года на шахтной печи плавильного цеха ТОО «Шымкент Сметлинг».

Цель испытаний:

- исследование распределения меди, свинца и сопутствующих элементов между продуктами плавки при совместной плавке свинцового кека и пыли с сульфидным полупродуктом;

- выбор и обоснование оптимального состава шлака, обеспечивающего минимальные потери цветных металлов при окислительно-восстановительной обработке оксидно-сульфидного расплава.

Отработаны технологические режимы переработки медь-, свинец содержащих полупродуктов и оборотных материалов свинцового производства при отношении 1:1 в условиях окислительно-восстановительного барботажа расплава кислородом и природным газом. В качестве флюсов использовался кварц и известняк. Расход флюсов ~3% от веса шихты.

Продувка расплава проводилась последовательно – кислородом и природным газом. Расход природного газа и кислорода – 25-30 м³/ч. Продолжительность продувки расплава – кислородом 20 минут, природным газом – 30 минут. Температура в печи поддерживалась на уровне 1573 К. В период испытаний переработано 2200 тонн шихты. Получено ~800 тонн черного свинца, ~300 тонн штейна, ~1420 тонн шлака.

Результаты испытаний:

- оптимальный состав шлака, % масс: 22-25 SiO₂, FeO/SiO₂=0,9+1,2, 15-18 CaO;
- содержание меди и свинца в шлаках – до 0,5 и 0,8 %, соответственно;
- расход кокса снижен до 3% (15% по существующей технологии).

Извлечение металлов в целевые продукты: свинца в черновой свинец ~ 96,7 %; меди в штейн – 97,8 %; мышьяка и сурьмы в пыль – до 95 %.

От ТОО «Шымкент Сметлинг»:

Начальник
плавильного участка

_____ Ахатаев Н.С.

Мастер плавильного участка

_____ Парманов Ж.

От КазНИТУ им.К.И. Сатпаева:

Научный руководитель темы,
канд. техн. наук, с.н.с.

_____ Досмухамедов Н.К.

Старший научный сотрудник

_____ Жолдасбай Е.Е.

ҚОСЫМША Б

«УТВЕРЖДАЮ»:
Директор ТОО «Рудно-Алтайское
Опытно-Экспериментальное Предприятие»



Лещенко И.В.

2020 г.

А К Т

испытаний по переработке медь-, свинец содержащих сульфидных полупродуктов и окисленных оборотных материалов свинцового производства совместно с высокосернистым медно-цинковым концентратом

В период с 8 июня по 19 июня 2020 года на электропечи РАОЭП проведены укрупненно-лабораторные испытания по переработке исходной шихты состава: медные шликеры – 27,8%; смесь бедного медно-свинцового штейна и окисленных материалов – 18,5%; конвертерный шлак – 24,0%; кварцевая руда – 4,7%; медно-цинковый концентрат – 22,5%; кокс – 2,5% с получением медного штейна и черного свинца.

Усредненный состав шихты укрупненно-лабораторных плавов, % масс: 13,2 Cu, 25,3 Pb, 5,4 Zn, 8,5 Fe, 1,9 As, 0,8 Sb, прочие.

Опыты проводили в электропечи мощностью 100 кВт. Диаметр электрода – 100 мм. Размеры печи: ширина - 250 мм, длина - 410 мм, высота - 440 мм.

Навеска исходной шихты – 5,0 кг. Температура опытных плавов – 1250°C. Продолжительность плавки – 40 минут. Каждый опыт повторялся трижды на воспроизводимость. Получена хорошая сходимость результатов.

По результатам испытаний установлены предпочтительные технологические параметры совместной плавки полупродуктов, оборотных материалов и медно-цинкового концентрата при температуре 1250°C в восстановительных условиях:

– расход высокосернистого медно-цинкового концентрата – 30% от веса шихты, включающей сульфидные полупродукты, окисленные оборотные материалы свинцового производства и кварцевый флюс;

– расход кокса – 2,5% от веса шихты.

За весь период испытаний переработано – 60 кг исходной шихты.

Получено 13,5 кг черного свинца и 20,5 кг штейна.


Извлечение свинца в черновой свинец – 92,0%.

Извлечение меди в товарный медный штейн – 96,0%.

Извлечение мышьяка и сурьмы в пыль – 91% и 89%, соответственно.

**От Рудно-Алтайское Опытно-
Экспериментальное Предприятие:**

Главный инженер проектов

 Парцалиди Н.Г.

Главный научный сотрудник,
к.т.н., академик МАИН

 Егизеков М.Г.

От Satbayev University:

Научный руководитель темы,
к.т.н., ассоциированный профессор

 Досмухамедов Н.К.

Старший научный сотрудник,
PhD докторант

 Жолдасбай Е.Е.