

Казахский национальный исследовательский технический  
университет имени К.И. Сатпаева

УДК 669.2

На правах рукописи

**АРҒЫН АЙДАР ӘБДІЛМӘЛІКУЛЫ**

**Совершенствование технологии конвертирования медно-свинцовых  
штейнов сульфидированием**

8D07204 – Metallургическая инженерия

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

к.т.н., профессор  
Досмухамедов Н.К.

к.т.н., почётный металлург  
России  
Дитятковский Л.И.

Республика Казахстан  
Алматы, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	4
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ</b> .....	5
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	6
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ КОНВЕРТИРОВАНИЯ МЕДНЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ</b> .....	13
1.1 Краткий анализ теории и практики конвертирования штейнов .....	13
1.2 Термодинамика медных и полиметаллических штейнов.....	19
1.3 Выбор и обоснование направления исследований.....	23
1.4 Выводы по разделу.....	28
<b>2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ, СВИНЦА И СОПУТСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ-ПРИМЕСЕЙ ПРИ КОНВЕРТИРОВАНИИ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ В УСЛОВИЯХ ТОО «КАЗЦИНК»</b> .....	30
2.1 Общая технологическая схема производства черновой меди и черного свинца.....	30
2.2 Характеристика медно-свинцовых штейнов и продуктов конвертирования .....	36
2.2.1 Методы исследования.....	38
2.3 Изучение форм нахождения меди, свинца и металлов-примесей в медно-свинцовых штейнах и продуктах конвертирования.....	40
2.4 Поведение соединений цветных и сопутствующих металлов в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов.....	44
2.5 Выводы по главе.....	49
<b>3 ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ Cu–Pb–Fe–S–O В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ</b> .....	52
3.1 Краткий обзор исследований по растворимости кислорода в медных штейнах.....	52
3.2 Термодинамический анализ взаимодействия компонентов медно-свинцовых штейнов с газовой фазой.....	55
3.3 Растворимость кислорода в медно-свинцовых штейнах.....	56
3.3.1 Методы исследования.....	56
3.3.2 Схема установки и методика проведения экспериментов.....	58
3.3.3 Результаты и их обсуждение.....	59
3.4 Формы нахождения кислорода в медно-свинцовых штейнах.....	61
3.5 Выводы по главе.....	66
<b>4 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЕДНЕНИЯ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА СУЛЬФИДНЫМ МЕДНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ</b> .....	67
4.1 Характеристика исходных материалов.....	68
4.2 Механизм окисления высокосернистого медного концентрата при термической его обработке.....	71
4.3 Термодинамический анализ взаимодействия компонентов	

конвертерного шлака и высокосернистого медного концентрата.....	74
4.4 Обеднение конвертерного шлака высокосернистым медным концентратом.....	77
4.4.1 Схема установки и методика проведения опытов.....	78
4.4.2 Распределение меди, свинца, мышьяка и сурьмы между продуктами плавки.....	79
4.5 Выводы по главе.....	89
<b>5 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЧЕРНОВОЙ МЕДИ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ.....</b>	<b>90</b>
5.1 Основные принципы и подходы в решении поставленной задачи.....	90
5.2 Устройство для подачи пылевидных сульфидных концентратов в конвертер.....	91
5.3 Исследование влияния высокосернистого медного концентрата на качество продуктов 1-го периода конвертирования.....	93
5.3.1 Порядок проведения опытов.....	93
5.3.2 Результаты и их обсуждение.....	94
5.4 Материальный баланс процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом.....	101
5.5 Выводы по главе.....	103
<b>6 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРТИРОВАНИЯ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ СОВМЕСТНО С ВЫСОКОСЕРНИСТЫМ МЕДНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ.....</b>	<b>104</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>107</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>111</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>	<b>118</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....</b>	<b>121</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В.....</b>	<b>126</b>

## **НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

Правила присуждения ученых степеней, утвержденных приказом МОН РК от 31 марта 2011 года № 127.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСО РК 5.04.034-2011 – Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

**Конвертирование** – процесс продувки жидкого штейна для получения черновой меди.

**Штейн** – (на нем. Stein-камень) – смесь сульфидов железа, никеля, меди, кобальта и других элементов;

**Черновая медь** – продукт содержащий металлы примеси и получаемый после конвертирования штейна;

**Шлак** – многокомпонентный неметаллический сплав, покрывающий поверхность жидкого металла в процессе плавки (после затвердевания, камень или стекловидное вещество);

**Медный концентрат** – получаем путем обогащения медьсодержащих руд и предназначенная для добычи металлической меди и получения связанных с ними полезных компонентов;

**Окисление** – процесс извлечения и окисления серы из сульфидов и других соединений металлов, а также из руд с помощью кислорода;

**Стехиометрия** – элементное измерение, теоретическое измерение необходимой массы и объема реагентов;

**Шихта** – смешанная смесь исходных материалов;

**Сульфидирование** – перевод окислов или металлов в сульфидную форму для облегчения их последующего извлечения;

**Isasmelt** – окислительная плавка в жидкой ванне, плавка с высокоинтенсивной погружной фурмой.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ГОСТ – государственный стандарт;

$P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода;

$P_{S_2}$  – парциальное давление серы;

ПВ – процесс Ванюкова;

MeO – оксиды металлов;

RHТС 80 – 230/15 Controller В410 – лабораторная трубчатая печь;

$t$  – температура, °С;

$T, K$  — абсолютная температура, Кельвин;

Размеры физических величин, приведенные в настоящей работе, приняты в соответствии с государственным стандартом ГОСТ 8.417–81 «применение установок в различных зонах измерений». Определения, обозначения и сокращения, которые использовались более или менее один раз, объясняются в тексте работы.

## ВВЕДЕНИЕ

### **Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи).**

Независимо от способа получения штейна – из руды или концентрата, дальнейшая их переработка до черновой меди осуществляется в конвертерах. Теоретические аспекты и практика процесса конвертирования подробно изучены, и достаточно полно освещены в технической литературе [1-8].

Конвертирование штейнов осуществляется за счет теплоты, выделяемой от окисления сульфидов и сопровождается с получением богатых по содержанию  $SO_2$  (12–14 %) первичных газов. Процесс сопровождается интенсивным массо- и теплообменом, а также благоприятными условиями для протекания процесса коалесценции мелких сульфидных включений при перемешивании шлака со штейном.

Существующее конструктивное оформление и практика ведения процесса создают определенные трудности для реализации всех технологических его возможностей. Для получения бедных шлаков с низким содержанием магнетита необходимы более высокие температуры, которые не могут быть достигнуты вследствие быстрого износа футеровки. Даже в существующих условиях ведения процесса кампания конвертера сравнительно мала и составляет 1,5–3 месяца. По истечении этого срока требуется замена, по крайней мере, футеровки фурменного пояса [9, 10, 11].

В настоящее время по всему миру в комбинированных технологиях производства меди, никеля и металлов платиновой группы, в основном, эксплуатируются горизонтальные конвертера Пирса-Смитта (P-S). Конвертера P-S используются для конвертирования медных и полиметаллических (Cu-Ni, Cu-Pb) штейнов и составляют более 90 % конвертирования штейнов. В постсоветском пространстве конвертера P-S используют для конвертирования медных и медно-никелевых штейнов. Широкое распространение конвертеров связано с его простотой, высокой химической эффективностью и производительностью. Анализ современного состояния эксплуатации конвертеров и основных технологических показателей указывает на существенные их недостатки, к которым можно отнести:

- во время зарядки и заливки конвертера пропускают газ, содержащий  $SO_2$ , на рабочие места;
- за счет подсоса воздуха, попадающего в отходящие газы через пространство между горловиной и коллектором для сбора газа, получают относительно слабые по содержанию  $SO_2$  газы;
- конвертера работают в периодическом режиме, что приводит к неравномерному потоку  $SO_2$ -содержащих газов, поступающих в серноокислотную установку.

Особую актуальность вызывает использование их для переработки сложных по составу, содержащих высокие содержания вредных примесей (Pb, Zn, As, Sb и др.), медно-свинцовых штейнов.

### **Основание и исходные данные для разработки темы.**

Основанием для разработки темы стали результаты исследования поведения меди, свинца, мышьяка и сурьмы при конвертировании медно-свинцовых штейнов получаемые в условиях ТОО «Казцинк».

Проведенный научно-технический анализ существующей технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов показал невысокое извлечение меди в черновую медь ~80-85 % и перераспределение металлов между продуктами конвертирования в сторону ухудшения, что повлияло на снижение качества получаемых продуктов. В проведенных исследованиях [12, 13, 14] показано, что низкое извлечение меди обусловлено повышенным до 15 % распределением меди в конвертерный шлак, и незначительным, до 5 %, ее переходом в пыль. Распределение свинца в черновую медь ~1,5 %. При этом извлечение свинца в пыль находится на низком уровне и составляет 40 %. До 60 % свинца от общего его количества концентрируется в конвертерном шлаке. Цинк распределяется в основном между конвертерным шлаком и пылью. При этом основная его часть – до 80 %, концентрируется в конвертерном шлаке. Несколько иначе обстоит дело с распределением мышьяка и сурьмы. Основная часть мышьяка до 70 %, переходит в пыль. В конвертерном шлаке концентрируется 22 %, оставшаяся часть – 7 %, распределяется в черновую медь. В черновую медь переходит 26,2 % сурьмы, что в четыре раза превышает аналогичный показатель мышьяка. В результате низкой возгонки сурьмы ее распределение в пыль незначительно, и составляет всего лишь 40 %. Оставшаяся часть сурьмы - до 36 %, концентрируется в конвертерном шлаке.

### **Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.**

Установленные закономерности по перераспределению цветных и сопутствующих металлов-примесей (As, Sb и др.) при конвертировании указывают на необходимость изыскания дополнительных мер и проведения научных исследований, направленных на повышение извлечения меди в черновую медь; свинца, мышьяка, сурьмы – в пыль.

### **Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.**

В ходе проведения научно-исследовательской работы проведен аналитический обзор литературы и патентных исследований. Результаты обзора показали, что несмотря на широкую изученность процесса конвертирования штейнов, в настоящее время не предложено эффективного решения касательно конвертирования медно-свинцовых штейнов, обеспечивающего максимальное извлечение меди в черновую медь и глубокое извлечение свинца, мышьяка, сурьмы в пыль.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о востребованности результатов, полученных в ходе научно-исследовательской работы по разработке технологии переработки медно-свинцовых штейнов совместно с медным концентратом, направленных на решение поставленных задач.

### **Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.**

При проведении научно-исследовательских работ использованы комплексные методы исследования и анализа, с применением современных аналитических приборов и использованием сертифицированных и поверенных методик аккредитованной лаборатории КазНИТУ им. К.И.Сатпаева.

### **Актуальность темы.**

Современное состояние производства меди характеризуется тем, что в переработку вовлекается сырье с низким содержанием базовых и повышенным содержанием сопутствующих вредных металлов-примесей. Это привело к получению сложных по составу полиметаллических штейнов с высоким содержанием вредных примесей, дальнейшая переработка которых конвертированием привела к большим негативным последствиям – росту эмиссий вредных веществ в атмосферу, что увеличило нагрузку на окружающую среду и здоровье людей. С технологической точки зрения значительно снизилось качество продуктов конвертирования – черновой меди, конвертерных шлаков и пыли за счет концентрирования в них сопутствующих металлов-примесей. Особую актуальность данная проблема приобретает в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов на ТОО «Казцинк», где штейны характеризуются повышенным содержанием вредных металлов-примесей: до 25 % свинца, до 4 % мышьяка и до 1,0 % сурьмы. В результате конвертирования таких штейнов получают черновую медь низкого качества с низким содержанием меди (96-98 %) и высоким содержанием примесей (As, Sb, Pb и др.). Обратные конвертерные шлаки 1-го периода конвертирования содержат до 35 % свинца, до 3 % меди и до 1,5 % (в сумме) мышьяка и сурьмы. Несмотря на перечисленные недостатки и низкие технологические показатели процесса, ввиду отсутствия альтернативного способа переработки медно-свинцовых штейнов, конвертирование остается основным переделом получения черновой меди в общей технологической схеме свинцового производства.

**Научная новизна** заключается в совершенствовании технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов совместной плавкой и одновременным использованием высокосернистого сульфидного медного концентрата в качестве сульфидизатора для вывода мышьяка и сурьмы в конвертерную пыль. Установлен механизм взаимодействия компонентов высокосернистого сульфидного медного концентрата с конвертерным шлаком. Впервые определена растворимость кислорода и установлены количественные соотношения FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в медно-свинцовых штейнах в зависимости от их состава.

**Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами.**

Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, тесно связаны с научно-исследовательским проектом выполненному в рамках государственных грантов фонда науки МОН РК: № AP05130595 «Разработка новой высокотехнологичной барботажной технологии прямого извлечения

свинца, меди, цинка и редкоземельных металлов в товарные продукты из некондиционных полупродуктов и оборотных материалов свинцового производства» на 2018-2020 г.

**Целью диссертационной работы** является совершенствование технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов за счет глубокого извлечения меди в черновую медь, а сопутствующих металлов-примесей (свинца, мышьяка, сурьмы и др.) – в пыль, путем прямой переработки высокосернистого медного концентрата в конвертерах совместно со штейном и одновременного его использования в качестве сульфидизатора.

**Объект исследования** – процесс конвертирования медно-свинцовых штейнов производства ТОО «Казцинк».

**Предмет исследования** – процесс конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом с получением черновой меди, обедненного по цветным металлам и примесям конвертерного шлака 1-го периода и богатых по содержанию  $SO_2$  отходящих газов.

**Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.**

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

В первом разделе на основании системного анализа современного состояния конвертирования медных и полиметаллических штейнов проведено обоснование и выбор направления научных исследований. Установлены ключевые проблемы конвертирования медно-свинцовых штейнов в ТОО «Казцинк» снижающие качество получаемых продуктов.

Во втором разделе проведены исследования поведения меди, свинца и сопутствующих металлов-примесей при конвертировании медно-свинцовых штейнов в условиях ТОО «Казцинк». Полученные данные использованы в последующих разделах при изучении распределения металлов между продуктами конвертирования.

Результаты экспериментальных исследований по изучению термодинамики медно-свинцовых штейнов и равновесия системы медно-свинцовый штейн – газовая фаза показали необходимость учитывания влияния содержания растворенного в штейнах кислорода (третий раздел). Показано, что представление сложной многокомпонентной системы  $Cu-Pb-Fe-S-O$  в виде квазитройной системы  $Cu_2S - PbS - FeS$  является упрощенным и не совсем корректным.

В четвертом разделе показаны пути совершенствования процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов. Обоснована принципиальная возможность улучшения технико-экономических показателей процесса путем совместной переработки медно-свинцовых штейнов с высокосернистым медным концентратом. Наилучшие результаты, обеспечивающие высокое извлечение меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в целевые продукты плавки, достигаются при конвертировании штейнов с расходом концентрата 30 % от веса конвертерного шлака.

В пятом разделе показаны результаты металлургических расчетов по исследованию влияния высокосернистого медного концентрата на качество продуктов 1-го периода конвертирования. На основании полученных результатов рассчитан общий материальный и тепловой баланс технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с медным концентратом. На основании сравнительной оценки технологических показателей существующей и предложенной технологии показаны возможности существенного улучшения технико-экономических показателей, улучшения качества продуктов конвертирования и охраны окружающей среды. Разработана технология конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом. Предложенная технология легко интегрируется в заводскую структуру ТОО «Казцинк» без особых материальных затрат.

В шестом разделе приведены результаты технико-экономической оценки с расчетом экономической эффективности новой технологии, полученной от конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом.

#### **Методологическая база.**

В работе использован комплексный подход, объединивший использование современных методов термодинамических расчетов и новых методов исследования с применением технических средств и приборов высокой точности: атомно-абсорбционный анализ (спектрометр PinAAcle, фирмы PerkinElmer), оптический эмиссионный анализ (спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES), термогравиметрический анализ (анализатор фирмы Mettler Toledo), рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO производства компании PANalytical), структурный анализ (растровый электронный микроскоп JSM-6390LV производства компании «JEOL Ltd.»), ИК-спектроскопический анализ (ИК спектрометр FT-801 фирмы Simex).

#### **Основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследований по формам нахождения Cu, Pb, As и Sb в штейнах и в конвертерном шлаке 1-го периода.
2. Результаты исследований по растворимости кислорода в медно-свинцовых штейнах.
3. Результаты термодинамических расчетов взаимодействия компонентов конвертерного шлака и высокосернистого медного концентрата.
4. Результаты экспериментальных исследований сульфидирования конвертерного шлака высокосернистым медным концентратом и распределению Cu, Pb, As и Sb между продуктами.
5. Оптимальные технологические параметры и режимы конвертирования медно-свинцовых штейнов с высокосернистым медным концентратом.

Работа выполнена на кафедре «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» КазНИТУ им.К.И. Сатпаева, г. Алматы.

# 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ КОНВЕРТИРОВАНИЯ МЕДНЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ

## 1.1 Краткий анализ теории и практики конвертирования штейнов

Медеплавильные заводы мира, включая и заводы цветной металлургии Казахстана, широко используют горизонтальные конвертера Пирса-Смитта (P-S). Большинство таких конвертеров, выложенных из хромомагнезита и/или магнезита, широко эксплуатируются по всему миру. Типичная конструкция конвертера P-S показана на рисунке 1.

Конвертера P-S используются для конвертирования медных и полиметаллических (Cu-Ni, Cu-Pb) штейнов и составляют более 90 % конвертирования штейнов. В постсоветском пространстве конвертера P-S используют для конвертирования медных, медно-никелевых и медно-свинцовых штейнов (ТОО «Казцинк»). Широкое распространение конвертеров связано с его простотой, высокой химической эффективностью и производительностью. Анализ современного состояния эксплуатации конвертеров и основных их технологических показателей указывает и на существенные недостатки, к которым можно отнести:

- во время зарядки и заливки конвертера пропускают газ, содержащий  $SO_2$ , на рабочие места;
- за счет подсоса воздуха, попадающего в отходящие газы через пространство между горловиной и коллектором для сбора газа, получаются относительно слабые по содержанию  $SO_2$  газы;
- конвертера работают в периодическом режиме, что приводит к неравномерному потоку  $SO_2$ -содержащих газов, поступающих в сернокислотную установку.

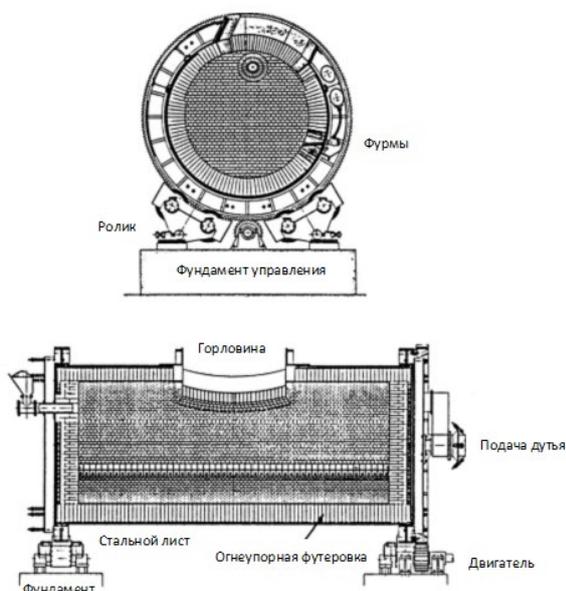
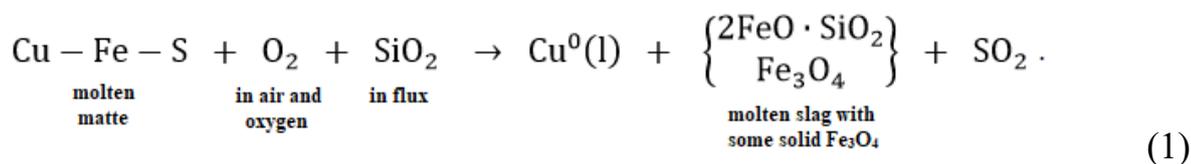


Рисунок 1 - Конвертер Пирс-Смитта (P-S)

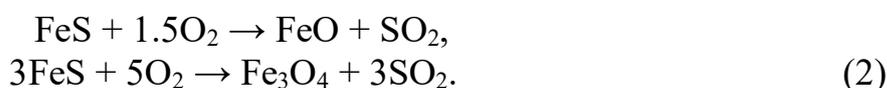
С целью устранения ряда основных недостатков в мировой практике разработаны и внедрены различные альтернативные варианты конвертеров, которые показали большую перспективу развития процесса конвертирования штейнов. Широкое применение в производстве меди получили конвертера «Хобокен», конвертеры P–S с улучшенной системой сбора газа, небольшие конвертера (печи) с быстрым плавлением и окислением штейна. К перспективным и эффективным разработкам можно отнести процесс непрерывного конвертирования штейнов Noranda с использованием погружных фурм для подачи воздуха, обогащенного кислородом, а также конвертера TBRC (Top blown rotary converter) и конвертера с боковым отводом газов (КБО) [2 с.15, 3, с.71].

Теоретические аспекты процесса конвертирования подробно изучены и представлены в достаточно полном объеме в технической литературе.

Появление в производстве меди автогенных процессов прямого получения меди из первичного сырья и новых типов (конструкций) модернизированных и высокоэффективных конвертеров внесло некоторые дополнения и расширило границы изложения механизма конвертирования на более высоком качественном теоретическом уровне. К примеру, теорию и практику процесса конвертирования в работе [3, с.55] авторы описывают схематической реакцией:



Конвертирование происходит в два этапа. Первая стадия представляет собой стадию образования шлака, когда железо и сера окисляются до FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и SO<sub>2</sub> в результате протекания реакций:



Температура плавления FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляет 1377 °С и 1597 °С, поэтому для образования жидкого шлака добавляется кварцевый флюс. Стадия образования шлака заканчивается, когда содержание железа в штейне снижено до 1 %. Основным продуктом стадии образования шлака является загрязненный примесями расплавленный Cu<sub>2</sub>S (белый металл) при температуре ~ 1200 °С.

Цель второй стадии – получение черновой меди путем окисления серы в Cu<sub>2</sub>S до SO<sub>2</sub>. Во второй стадии медь не окисляется до тех пор, пока не произойдет полного окисления серы. В результате получается черновая медь с низким содержанием серы и кислорода (0,001-0,03 % S, 0,1-0,8 % O). Если такую медь выпустить из конвертера, то сера и кислород образовали бы пузырьки SO<sub>2</sub> на поверхности кристаллизующейся меди, откуда и пошло название «черновая медь».

Составы промышленных продуктов конвертирования медных штейнов – штейна, белого матта и черновой меди показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Химические составы штейна, белого матта и черновой меди

Компоненты	Содержание, % (масс.)										
	Cu	Fe	S	O	As	Bi	Pb	Sb	Zn	Au	Ag
Штейн	45-75	3-30	20-23	1-3	0,5	0-0,1	0-1	0,5	1,0	0,003	0,3
Белый матт (Cu <sub>2</sub> S)	79	~1	~20	<1							
Черновая медь	~99		до 0,3	до 0,8	0,2	0,03	0,5	0-0,1		0-0,004	0-0,5

На практике загрузка штейна в конвертер осуществляется в несколько этапов, каждая из которых сопровождается окислением FeS. Шлак из конвертера выпускается по мере накопления после стадии окисления сульфида железа. После выпуска шлака заливается новая порция штейна, и процесс повторяется (рисунок 2).

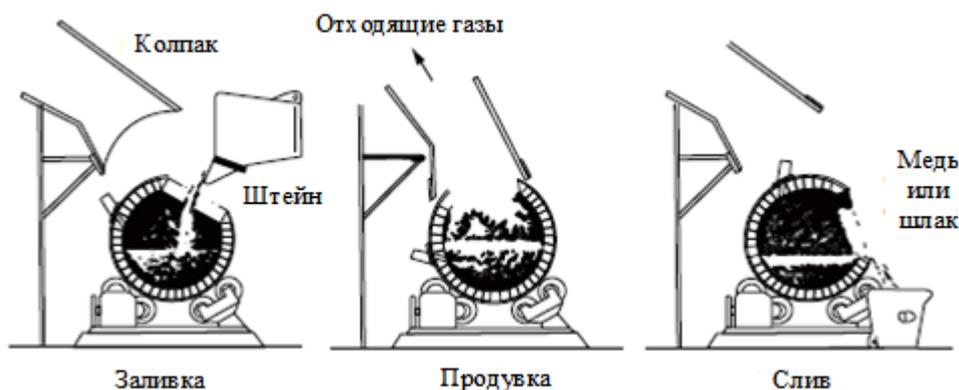
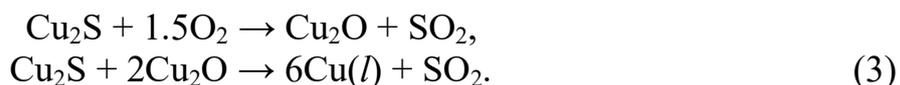


Рисунок 2 - Положения конвертера для зарядки, продувки и слива

Количество меди в конвертере постепенно увеличивается. Когда в конвертере набирается достаточное количество меди в Cu<sub>2</sub>S (100-250 т Cu в Cu<sub>2</sub>S) начинается процесс получения черновой меди. При этом содержание железа в штейне уменьшается путем его окисления примерно до 1 %. Конечный шлак выливается из конвертера, а полученный белый матт окисляется до получения черновой меди. Процесс конвертирования прекращается, когда в пробах расплавленной черновой меди начинает появляться оксид меди. Расплавленную медь выливают из конвертера в ковши и транспортируют краном в печь для рафинирования с целью удаления серы, кислорода и других примесей и отливки анодов. Весь цикл процесса конвертирования от начала до конца обычно длится 6-12 ч.

При продувке белого матта воздухом и кислородом образуется Cu<sub>2</sub>S–Cu. Продуктами окисления в этой смеси являются SO<sub>2</sub>, расплавленная медь и оксид меди. В виду того, что расплавленная медь густая она быстро опускается ниже фурм на дно конвертера.

Наиболее вероятные реакции производства меди:



хотя некоторое количество меди может быть получено напрямую по реакции:



Как показано на фазовой диаграмме Cu–S, можно выделить три последовательных стадии производства меди (рисунок 3).

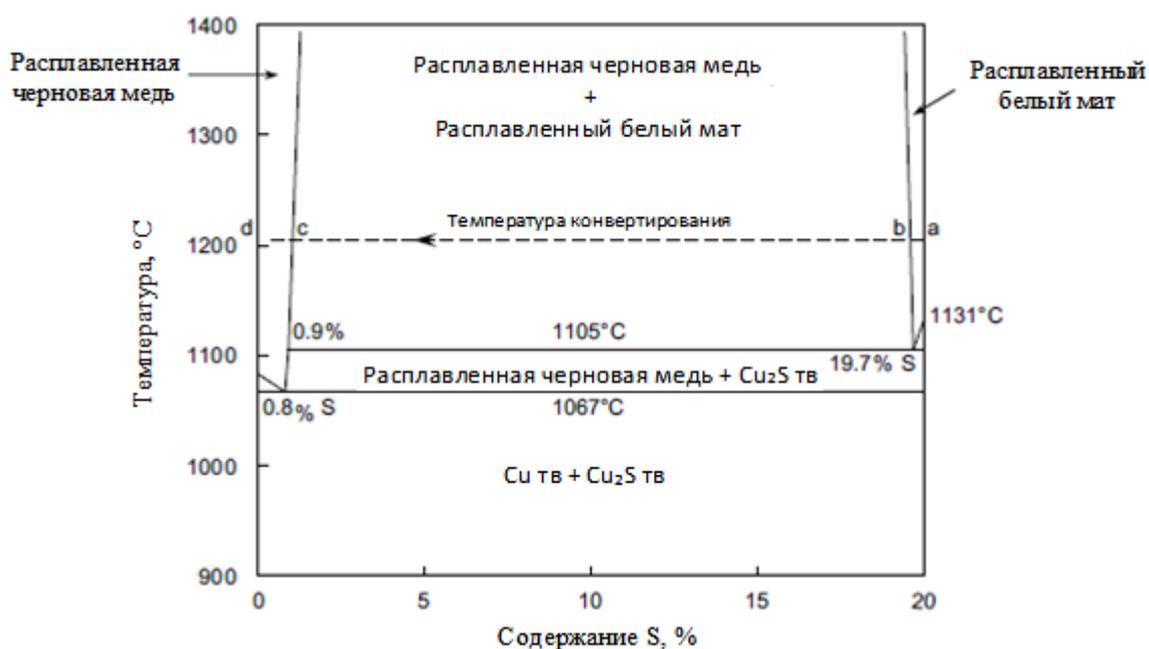


Рисунок 3 - Диаграмма состояния системы Cu–S

На первой стадии продувки белого матта воздухом происходит окисление серы из  $\text{Cu}_2\text{S}$  и удаление ее в виде  $\text{SO}_2$  с образованием белого матта с дефицитом серы. Это происходит до тех пор, пока содержание серы не снизится до 19,6 % (рисунок 3, точка б, 1200 °С). На этой стадии образование металлической меди исключено. Механизм данного процесса описывается реакцией:



На второй стадии дальнейшая продувка расплава ведет к появлению второй жидкой фазы, металлической меди (1 % S, точка с). Это объясняется тем, что средний состав жидкостей находится в области не смешиваемых фаз жидкость–жидкость. Образующаяся фаза расплавленной меди достаточно плотная, поэтому она опускается на дно конвертера (рисунок 4).

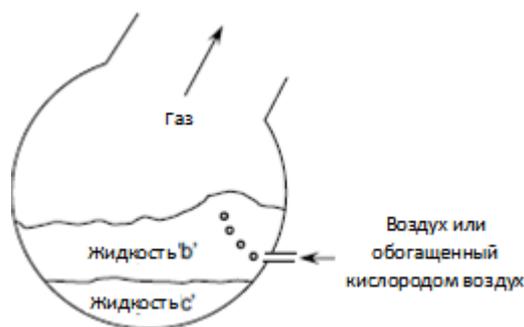


Рисунок 4 - Схема конвертера с двумя несмешивающимися жидкостями *b* и *c*

При дальнейшей продувке расплава воздухом происходит дополнительное окисление серы из  $\text{Cu}_2\text{S}$  по реакции (4), что увеличивает количество расплавленной меди. Пока совокупный средний состав системы находится в диапазоне несмешиваемости жидкостей, конвертер содержит как белый матт (19,7% S), так и расплавленную медь (1% S). Меняются только их пропорции.

На третьей стадии белый матт становится настолько дефицитным по сере, что сульфидная фаза исчезает, и остается только одна фаза расплавленной меди (1% S). Дальнейшая продувка сопровождается удалением большей части серы (рисунок 3, точка *d*). В этот период особое внимание уделяется тому, чтобы медь не окислялась до  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это необходимо потому, что в расплаве уже не будет необходимого количества  $\text{Cu}_2\text{S}$  для восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$  и получения меди по реакции (3).

Первая стадия очень короткая, так как сопровождается незначительным окислением серы. Третья стадия тоже короткая. Она начинается с момента изменения цвета пламени, выходящего из конвертера с прозрачного на зеленый, то есть до момента окисления металлической меди перед фурмами. Данное явление свидетельствует о завершении процесса получения черновой меди.

В условиях конвертирования, наряду с удалением железа и серы, важным вопросом является **удаление и других сопутствующих металлов**, концентрация которых в медьсодержащих продуктах (шлак, черновая медь) оказывает существенное влияние на их качество и общие технико-экономические показатели конвертирования в целом.

Многие примеси при конвертировании частично удаляются в виде пара или со шлаком. Распределение сопутствующих металлов-примесей при конвертировании медных штейнов с различным содержанием в них меди показано в таблице 2.

Концентрирование примесей в продукте, содержащем медь, значительно увеличивается с повышением содержания меди в штейне. Это связано с тем, что штейны с высоким содержанием меди пропускают меньше дутья. При этом продувка штейнов с высоким содержанием меди сопровождается минимальным выходом шлака. Из данных, приведенных в таблице 2 видно, что значительное количество примесей переходят в пыль и отходящие газы.

Таблица 2 – Распределение металлов-примесей между продуктами конвертирования медных штейнов с различным содержанием меди

Элементы	Медный штейн – 54 % Cu			Медный штейн – 70 % Cu		
	Распределение, %			Распределение, %		
	Черновая медь	Конвертерный шлак	Пыль, газы	Черновая медь	Конвертерный шлак	Пыль, газы
As	28	13	58	50	32	18
Bi	13	17	67	55	23	22
Pb	4	48	46	5	49	46
Sb	29	7	64	59	26	15
Se	72	6	21	70	5	25
Zn	11	86	3	8	79	13

Конвертерные газы, полученные в 1-ом и 2-ом периодах конвертирования, до 15 об. % обогащены диоксидом серы. Периодичность работы конвертеров, большие подсосы воздуха, сильно разубоживают газы (особенно около напыльника), что затрудняет их использование для производства серной кислоты. С газами выносятся в виде пыли (частицы флюсов, штейна, меди и т.д.) до 5 % меди и благородных металлов.

Грубую пыль улавливают в осадительных камерах или циклонах. Частично пыль оседает в газоходах. В основном, это затвердевшие брызги меди, штейна и частицы флюса. Пыль возвращают в конвертер или в шихту плавки. Тонкую пыль, состоящую из возгонов оксидов свинца, цинка и редких металлов, улавливают электрофильтрами и направляют на отдельную переработку.

Ввиду значительного содержания меди в конвертерных шлаках первого периода их направляют в оборот для извлечения из них меди. Однако такая рециркуляция продуктов возвращает все примеси в контур основной технологической цепи, что ведет к увеличению их потерь в результате размазывания по продуктам плавки и конвертирования. Кроме того, рециркуляция указанных выше продуктов ведет к накоплению вредных примесей (Pb, Bi, As, Sb и др.) в общей технологической схеме. В результате значительно снижается качество получаемых продуктов. По этой причине некоторые металлургические заводы обрабатывают пыль и конвертерные шлаки отдельно с целью удаления и вывода примесей из технологической цепи «плавка–конвертирование». Однако принимаемые решения не всегда обеспечивают экономическую выгоду ввиду повышенных материальных и энергетических затрат на осуществление выбранной технологии.

Изыскание путей совершенствования процесса конвертирования представляет большой интерес с точки зрения разработки и внедрения технологий (способов), направленных на комплексное извлечение ценных металлов и максимального их извлечения в целевые продукты. Решения этих задач до сегодняшнего дня остаются открытыми и требуют проведения

дополнительных исследований как в части теории, так и практики процесса конвертирования.

### 1.2 Термодинамика медных и полиметаллических штейнов

По вопросу строения сульфидных сплавов в научной литературе нет единого мнения [4, с.5, 5, с.103, 7, с.16, 8, с.26, 9, с.387, 10, с.31, 11, с.313, 12, с.102, 14, с.108, 15]. Ряд вопросов по строению составов полиметаллических штейнов, содержащих сульфиды свинца и цинка, характерные для заводской практики, рассмотрены в работе [16].

Основу полиметаллических штейнов составляет диаграмма состояния  $\text{Cu-Pb-Fe-S}$ , ограниченная сечением  $\text{PbS-FeS-Cu}_2\text{S}$ , которая показана на рисунке 5.

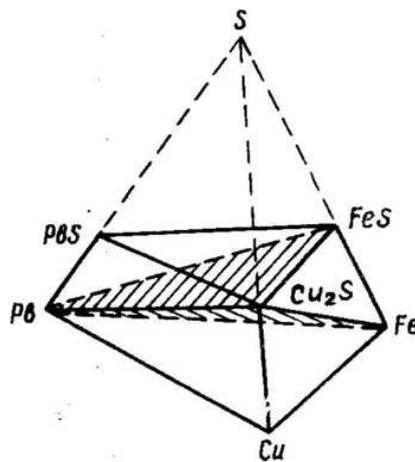


Рисунок 5 – Диаграмма  $\text{Cu-Pb-Fe-S}$

Характерная для медно-свинцовых штейнов диаграмма эвтектического типа  $\text{PbS-FeS-Cu}_2\text{S}$  с точкой тройной эвтектики  $560^\circ\text{C}$  представлена на рисунке 6. Псевдотройная система характеризуется полной взаимной растворимостью.

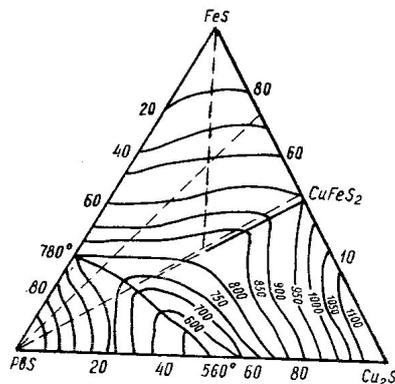


Рисунок 6 - Диаграмма состояния системы  $\text{PbS-FeS-Cu}_2\text{S}$

В многограннике  $\text{Pb-Cu-Cu}_2\text{S-FeS-Fe}$  свинец находится в металлической форме. В области  $\text{Pb-PbS-FeS-Cu}_2\text{S}$  свинец представлен

металлической и сульфидной формами. В заводских штейнах (область сечения Pb–PbS–FeS–Cu<sub>2</sub>S) свинец растворен в металлической форме, количество которого зависит от температуры и состава.

При восстановлении свинца из штейна, в первую очередь, из сульфида восстанавливается свинец, затем по мере снижения концентрации сульфида свинца начинают восстанавливаться железо и медь. По соображениям селективности разделения процесс ограничивают таким образом, чтобы медь оставалась в штейне в сульфидной форме, а железо – частично в металлической и сульфидной. Для этого в штейне оставляется небольшое количество сульфида свинца. При этом область заводских штейнов ограничивается линиями Cu<sub>2</sub>S–PbS–FeS–Fe–Pb [17].

Заводские полиметаллические штейны в различных количествах содержат сульфид цинка. Область цинксодержащих штейнов исследована в работе [13, с.108]. Для реальных штейнов характерен участок диаграммы, ограниченный сечениями Fe–FeS–Cu<sub>2</sub>S–Cu, Cu<sub>2</sub>S–FeS–ZnS и Fe–Cu–ZnS (рисунок 7).

Резкий рост содержания мышьяка в сульфидных рудах вызвал большой интерес по изучению двойных систем Me–As (Me – Cu, Pb, Zn и др.). Фазовые соотношения и термодинамика равновесных фаз указанных систем подробно изучены в работе [18]. Наличие мышьяка в сульфидных рудах явилось предпосылкой для образования в процессах плавки и конвертирования интерметаллидов (соединения металлов с мышьяком) и сульфосолей. Образование интерметаллидов в ярко выраженной форме наблюдается в сульфидных системах, где их составы отклонены от стехиометрии и сильно металлизированы. Полученные результаты имеют принципиальное значение для практики конвертирования медно-свинцовых штейнов, где наблюдается явный дефицит серы и штейны сильно металлизированы по меди и железу.

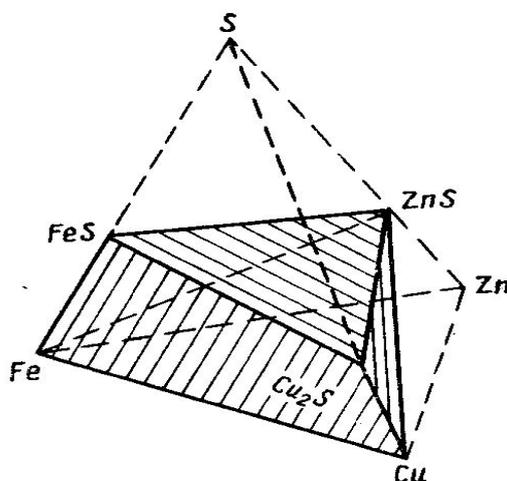


Рисунок 7 - Область штейнов в системе Cu–Fe–Zn–S

Расширение области применения автогенных процессов в цветной металлургии и их дальнейшее совершенствование, как в части технологии, так

и в аппаратурном оформлении, значительно сблизили показатели различных процессов. Это позволило рассматривать теоретические основы автогенных процессов, в том числе и конвертирования, с единых позиций. Так, для понимания термодинамических закономерностей, протекающих в автогенных процессах, принципиальное значение имеет потенциальная диаграмма фазовых ассоциаций Cu – Fe – S – O – SiO<sub>2</sub> в координатах lg P<sub>O2</sub>, lg P<sub>S2</sub>, построенная А. Язавой (рисунок 8) [19].

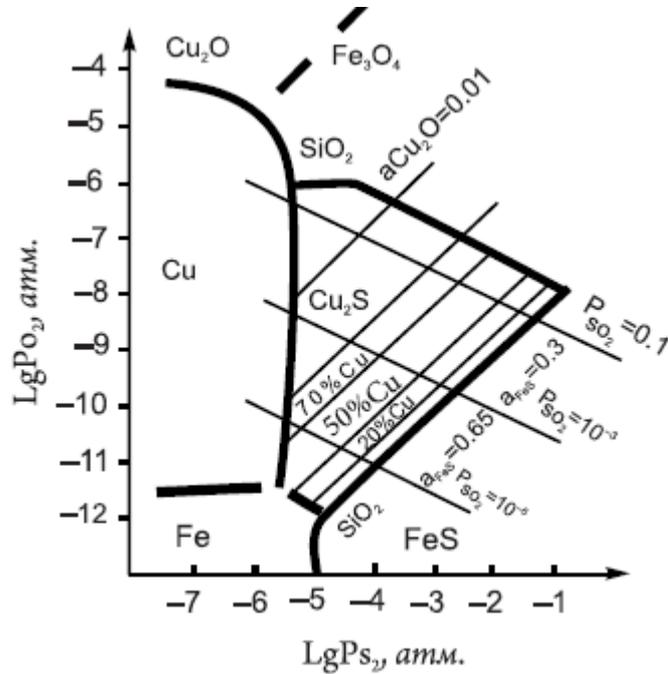


Рисунок 8 - Диаграмма фазовых равновесий в системе Cu – Fe – S – O – SiO<sub>2</sub> в координатах lg P<sub>O2</sub>, lg P<sub>S2</sub>. T = 1300 °C

Несмотря на ряд упрощающих положений: ограничение числа компонентов системы, условие насыщения SiO<sub>2</sub>, использование активностей компонентов штейна, полученных при низкой величине P<sub>O2</sub> – диаграмма позволяет определить области стабильности шлака, штейна и черновой меди при различных условиях плавки. Обогащение штейна медью вызывает рост окислительного и снижение сульфидирующего потенциала системы. При этом могут возникнуть условия для появления магнетита в качестве самостоятельной фазы.

При постоянной температуре число степеней свободы системы Cu–Fe–S–O–SiO<sub>2</sub> зависит от количества сосуществующих фаз. Для равновесия систем металл – шлак – газ и штейн – шлак – газ число степеней свободы равно трем. Если принять, a<sub>FeO</sub> = const, то область равновесия системы штейн – шлак – газ будет определяться двумя независимыми переменными - содержанием меди в штейне и парциальным давлением P<sub>SO2</sub>.

Для проведения окончательных термодинамических расчетов необходимо знание значений активностей шлаковых и штейновых составляющих. По

определению активностей шлаковых компонентов в технической литературе имеется достаточно материала, где представлены конечные значения активностей  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. в простых и сложных шлаковых системах.

Несколько сложнее обстоит дело с определением активностей компонентов медных и, в особенности, медно-свинцовых штейнов [19, с.241, 20, 21]. Для удобства расчетов активностей сульфидов, входящих в состав штейна, исследователи часто прибегают к различным допущениям и упрощениям. Так, в работах [3, с.122, 19, с.243], при расчете равновесия системы штейн – шлак – газ, медные штейны, для удобства, представлены в виде  $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$ . Состав штейна авторами описан в виде псевдодвойной системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$ . Такой упрощенный подход позволил авторам, интегрируя уравнение Гиббса – Дюгема, с использованием известных значений о давлении паров серы над штейнами, рассчитать значения активностей  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}$ . Результаты по активностям сульфидов меди и железа в псевдодвойной системе  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$  представлены на рисунке 9.

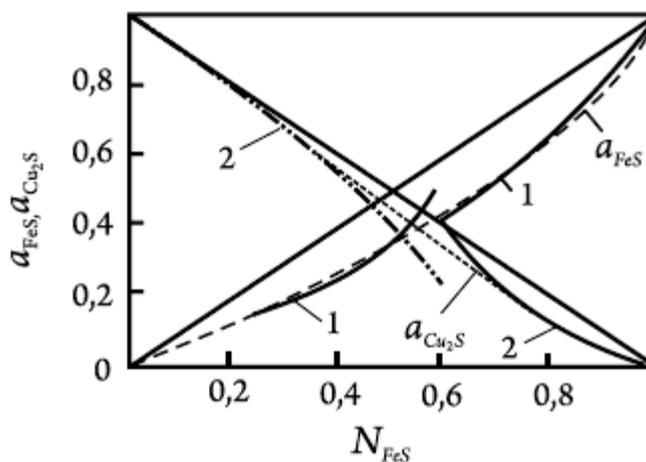


Рисунок 9 - Активность  $\text{FeS}$  (1) и  $\text{Cu}_2\text{S}$  (2) в псевдобинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$

Использование значений активности  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}$  в термодинамических расчетах имеет существенные преимущества: незначительное изменение этих величин при отклонении от линии псевдобинарного разреза представляет прямую их зависимость от содержания меди в штейне (рисунок 9).

Представленный авторами расчет активностей  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}$  является не совсем корректным, и не может быть использован для расчета равновесий системы штейн – шлак, характерных для конвертирования. Учитывая то, что все автогенные плавки и конвертирование являются окислительными процессами, медные штейны необходимо рассматривать в рамках системы  $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S} - \text{O}$ . В этом случае, при термодинамических расчетах необходимо учитывать влияние содержания кислорода на активность сульфидных компонентов штейна.

Результаты различных авторов по исследованию содержания кислорода в медных штейнах, имеющиеся в технической литературе, разноречивы и не согласуются в пределах соответствующих диаграмм состояния. Это требует проведения дополнительных экспериментальных исследований в этом направлении. При анализе равновесия системы медно-свинцовый штейн – шлак задача значительно усугубляется, и она должна рассматриваться в рамках более сложной системы:  $Cu - (Me) - Fe - S - O$ , где:  $Me - Pb, Ni, Zn$ .

В связи с повышением содержания меди в свинцовом сырье изучение термодинамики медно-свинцовых штейнов, получаемых при автогенных плавках переработки свинцового сырья, становится весьма актуальной. Ввиду отсутствия данных по содержанию кислорода в медно-свинцовых штейнах вопрос исследования растворимости кислорода в этих штейнах приобретает особую актуальность, как с точки зрения теории, так и практики конвертирования штейнов.

### **1.3 Выбор и обоснование направления исследований**

Инновационные решения в области производства цветных и редких металлов весьма консервативны и больше склоняются к совершенствованию существующих процессов или их применению в новых условиях, ситуациях, совмещениях в виде нескольких процессов, а также их комбинациях.

Понятия *«получение металла в одном агрегате»*, *«одностадийный процесс»*, *«единый комплекс»* всегда подразумевают совмещение процессов, разделение реакционных зон, усложнение аппаратного оформления и обслуживания, повышение технологического и материального риска. В производстве меди эти особенности, связанные с аппаратным оформлением и интенсификацией технологического процесса (разряжение-давление, применение кислорода и других газов, раскрытие микроструктуры минералов, замедление-ускорение физико-химических процессов) неизменно наталкиваются на стандартные блоки проблем, которые требуют необходимости их разрешения при комплексном системном подходе.

Для металлургических предприятий актуализируется задача технического их перевооружения с переходом на автогенную технологию переработки сульфидного сырья, о чем было подробно изложено выше.

Одними из вариантов, позволяющих минимизировать затраты и модернизацию производства, являются совмещенные процессы по схеме: «плавка – конвертирование», которые проводятся в реконструированных горизонтальных конвертерах с использованием элементов технологии Noranda, El Teniente, Outotec. Несомненные преимущества таких процессов – уменьшение количества пиromеталлургических переделов и энергозатрат. Несмотря на широкое их внедрение (независимо от аппаратного оформления и конечной цели) необходимо учитывать, что все они, в основном, пока замыкаются обязательной стандартной технологией конвертирования медных штейнов с получением конвертерных шлаков или, в случае плавки на черновую медь – получением богатых по меди шлаков. При этом и в том, и в другом

случае решение проблемы дальнейшей переработки шлаков, характеризующихся большим выходом и повышенным содержанием в них меди и других ценных металлов, при организации любой новой технологии, остается главенствующей. По данным практики, выход конвертерных шлаков колеблется в пределах 40-70 % от массы загружаемых материалов. Содержание меди в них варьирует в пределах от 2 до 5 %, свинца - 5-9 %, цинка - 4-10 %, мышьяка и сурьмы - от 0,5 до 1,2 %, соответственно. Циркуляция конвертерного шлака в цепи «плавка – конвертирование» ведет к значительному накоплению примесей (Pb, As и Sb), которые в свою очередь, снижают качество черновой меди и технологические показатели последующих операций.

В научной литературе имеется достаточное количество работ, посвященных совершенствованию процесса конвертирования, в том числе, и решению вопроса переработки конвертерных шлаков [22, 23]. Тем не менее, внедрение их в производство остается без должного внимания. Большинство заводов продолжают использовать отлаженные стандартные способы их переработки по существующим схемам. Однако как показывают результаты практики, на сегодняшний день, вследствие вовлечения на переработку первичного сырья, имеющего сложный химический и минералогический состав, технологические показатели существующих процессов и качество получаемых продуктов плавки претерпевают значительные изменения в сторону ухудшения.

Усложнение составов конвертерных шлаков и снижение их качества указывает на то, что изыскание рациональных способов их переработки становится более очевидным и представляет большой интерес для практики. С другой стороны, имеющийся положительный практический опыт прямой переработки медных концентратов в конвертерах показывает, что не следует пренебрегать и тем, что уже при ведении самой технологии конвертирования можно найти пути улучшения качества получаемых продуктов плавки. Причем такой подход, на наш взгляд, представляется одним из наиболее перспективных направлений совершенствования переработки медьсодержащего сырья, как с технологической, так и с экономической точки зрения.

Результаты обширных исследований по переработке медных концентратов в конвертерах [24-31] открыли широкие возможности использования конвертера в качестве плавильного агрегата для твердых материалов, особенно в первом периоде конвертирования медного штейна, приводящие, в конечном счете, к значительному сокращению общих затрат и повышению комплексности использования сырья.

Учитывая, что в процессе конвертирования штейна выделяется значительное количество избыточного тепла, на практике широко начали использовать плавильные возможности действующих конвертеров для прямой переработки концентратов. Так, на заводе БОР (Сербия) из конвертера размером 3,96 x 9,14 м. выдают за плавку 94 т меди, из них 66,3 т – за счет

переработки в конвертере 650 кг шихты на 1 т штейна, содержащим 20 % меди и холодных присадок.

Завод Копперхилл (США), в конвертерах с использованием воздушного дутья, одновременно со штейном, содержащим 13,7 % меди, перерабатывал сульфидный медный концентрат с содержанием меди 17,13 %. Расход концентрата составлял 750 кг на 1 т штейна [24, с.33].

Представляет интерес опыт работы непрерывно действующего конвертера на заводе Калетонес в Чили [25, с.712], где наряду с переработкой медного штейна (46 % Cu), одновременно плавил концентрат, содержащий до 40 % меди. Установлено, что при подаче в конвертер 550 м<sup>3</sup>/мин воздуха, без уменьшения количества перерабатываемого штейна, можно одновременно на 1 т штейна переработать более 1 т концентрата

Конструктивная особенность этих конвертеров заключается в том, что заливку горячего штейна и подачу концентрата, а также выпуск шлака из конвертера осуществляют через горловину, расположенную на левом торце конвертера, в то время как горловина для выпуска белого матта, предусмотрена с противоположной стороны - на правом торце. Концентрат и флюс в конвертер загружают через свод пушкой Гарра. В конвертерах за сутки перерабатывают 635 т штейна, 655 т концентрата и 123 т флюса. При этом получают 721 т белого матта, 542 т шлака и 13 т пыли.

В усовершенствованных конвертерах непрерывного действия получают белый матт с содержанием 75-78 % меди. Дальнейшую доводку белого матта до черновой меди высокого качества осуществляют в обычных конвертерах. Такой режим работы оказался оптимальным, поэтому заводы отказались от используемого ранее процесса получения меди в одном агрегате [31, с.29].

В работе [30, с.38] показано, что при конвертировании штейна (32 % Cu) на воздушном дутье можно перерабатывать 0,157 т концентрата на 1 т горячего штейна. При повышенной концентрации кислорода в дутье до 30 % это соотношение довели до 4,23 т на одну тонну штейна, а при повышении содержания кислорода в дутье до 33 % переработка концентрата переходила в автогенный режим, т.е. концентрат плавил непосредственно на медь без заливки штейна. Извлечение меди в черновую медь составило 90 %, серы в газы – 97 %, индия в пыль – 79,5 %.

Преимуществом такой плавки, помимо использования вторичного тепла, является снижение температуры отходящих газов, улучшение условий работы для кладки конвертера и экологический эффект.

В вышеописанных исследованиях основная цель заключалась в использовании конвертера исключительно в качестве плавильного агрегата и получения дополнительного количества меди за счет прямой плавки концентрата в конвертерах. Несмотря на достигнутые положительные результаты, разработанные способы имели и ряд серьезных недостатков. В частности, загрузка концентрата в конвертер требовала тщательной специальной подготовки (сушка, измельчение, использование сложной установки загрузки). При загрузке концентрата в конвертер не удавалось

обеспечить низкого пылевыхноса. Кроме того, получаемые конвертерные шлаки характеризовались повышенным содержанием меди, свинца, мышьяка и сурьмы. Указанные недостатки явились причиной низкого извлечения меди в черновую медь. Авторами не рассматривалась принципиальная возможность одновременного использования высокосернистых компонентов концентрата (пирит, халькопирит и др.) в качестве реагентов для улучшения качества получаемых продуктов – конверторного шлака и черновой меди.

Прямой перенос опыта зарубежных заводов, как по конструкции агрегатов, так и режимам процесса, применительно к сульфидным концентратам Казахстана осложнен, ввиду полиметаллического их характера, низкого содержания меди и более высоких содержаний примесей – Pb, As, Sb. Тем не менее, изыскание и разработка технологий комплексной переработки трудно перерабатываемых полиметаллических медно-цинковых, медно-свинцово-цинковых концентратов в конвертерах могло бы быть для металлургических предприятий значительным резервом в части дополнительного извлечения Cu, Au, Ag и сопутствующих – Zn, Pb и др. металлов в целевые товарные продукты.

Как показывает проведенный анализ процесса конвертирования медных и полиметаллических штейнов, многие проблемы, касающиеся комплексности использования сырья, до сих пор не решены. Особую актуальность данная проблема приобретает в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов свинцового производства (ТОО «Казцинк»), где штейны характеризуются повышенным содержанием вредных металлов-примесей: до 25 % свинца, до 4 % мышьяка и до 1,0 % сурьмы. В результате конвертирования таких штейнов получают черновую медь низкого качества с низким содержанием меди (96-98 %). Обратные конвертерные шлаки содержат до 35 % свинца, до 3 % меди и до 1,5 % в сумме мышьяка и сурьмы. Несмотря на перечисленные недостатки и низкие технологические показатели процесса, ввиду отсутствия альтернативного способа переработки медно-свинцовых штейнов, конвертирование остается основным переделом получения черновой меди в общей технологической схеме свинцового производства.

Как было показано выше, одним из путей улучшения технико-экономических показателей переработки полиметаллического сырья сложного состава, является прямая их переработка в конвертерах совместно со штейном. Данное направление представляется весьма актуальным, как с точки зрения развития физико-химических основ пирометаллургических процессов, так и совершенствования технологических режимов работы агрегатов и их сопряжения со смежными переделами.

Важность проблемы прямой переработки сульфидных медных и полиметаллических материалов в конвертерах усугубляется и тем, что нельзя рассматривать ее решение односторонне, исключительно для извлечения меди. Большинство авторов не рассматривается принципиальная возможность одновременного использования высокосернистых компонентов концентрата (пирит, халькопирит и др.) в качестве реагентов для улучшения качества

получаемых продуктов – конвертерного шлака и черновой меди. Попытка улучшения качества черновой меди путем прямой переработки пиритных концентратов в конвертерах была предпринята на Жезказганском медеплавильном заводе. Было достигнуто значительное снижение содержания свинца в черновой меди за счет его возгонки в пылегазовую смесь, однако, процесс сопровождался резким ростом выхода конвертерных шлаков. Это стало одним из основных сдерживающих факторов для использования технологии на практике.

Разработка и внедрение технологий совместной переработки медных, а также трудно перерабатываемых медно-цинковых и медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов со штейном в конвертерах могли бы стать значительным прорывом и резервом улучшения общих показателей металлургических предприятий.

В научной литературе решению этой проблемы уделено большое внимание [32, 33, 34]. Некоторые из предложенных технологий испытаны в полупромышленном масштабе, но до промышленного внедрения, по разным причинам, не дошли [34, с.98]. К системным исследованиям можно отнести изучение взаимодействия нестехиометрических сульфидов (халькопиритный концентрат) со шлаковым расплавом, выполненные в работах [35, 36, 37]. Авторами установлено, что избыточная сера высших сульфидов вступает во взаимодействие со шлаком и расходуется либо на восстановление магнетита, либо на сульфидирование шлака. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [38]. На основании изучения взаимодействий отдельных оксидов и сульфидов цветных металлов с соединениями железа (сульфид, оксид) методом дифференциально-термического анализа установлен механизм восстановления магнетита и сульфидирования оксидов цветных металлов. Пожалуй, это единичное исследование, где изучена возможность использования высокосернистого медного концентрата в качестве сульфидизатора для обеднения конвертерных шлаков.

Системные исследования по разработке способов прямой переработки сульфидных медных и медно-цинковых концентратов в конвертерах совместно со штейном проведены под руководством профессора И.А. Онаева [39]. В проведенных исследованиях основное внимание было уделено на возможность использования перерабатываемых концентратов в качестве сульфидирующего реагента для обеднения шлакового расплава и улучшения качества получаемых продуктов. Технология была внедрена на Иртышском медеплавильном заводе для прямой переработки высокосернистого медного и медно-цинкового концентрата в конвертерах совместно со штейном. Положительный опыт эксплуатации технологии открывает большие возможности для улучшения технологических показателей конвертирования медно-свинцовых штейнов в условиях ТОО «Казцинк».

При переработке высокосернистых полиметаллических концентратов в конвертерах необходимо учитывать специфику сырья, где взаимное влияние сульфидных составляющих, входящих в состав концентрата, в значительной

мере определяют равновесное распределение металлов между продуктами плавки. Эта задача актуальна и требует, в первую очередь, изучения взаимодействия между компонентами сульфидного медного и медно-цинкового концентрата и конвертерного шлака, получаемого в процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов.

Представляется целесообразным, если воздействовать на сложную многокомпонентную систему  $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Fe} - \text{S} - \text{O} - \text{SiO}_2$  сульфидизатором после образования конвертерного шлака, что позволит достичь синергетического эффекта. В этом случае необходимо решение ряда вопросов: как, в какой момент и в каком количестве подавать сульфидизатор. Решение этих вопросов имеет принципиальное значение и приобретает особую важность при разработке технологии, направленной на высокое извлечение цветных и сопутствующих металлов-примесей в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с сульфидизаторами.

Прямая переработка сульфидных медных и трудно перерабатываемых полиметаллических концентратов в конвертерах совместно с медно-свинцовым штейном должна быть направлена на решение комплекса конкретных задач, а именно [40]:

- а) вовлечение на переработку полиметаллического сырья и комплексное извлечение всех ценных металлов в целевые продукты;
- б) обеспечение вывода мышьяка и сурьмы из технологического производства меди за счет глубокой их возгонки в пыль путем одновременного использования высокосернистого материала в качестве сульфидизатора;
- в) максимальный перевод некондиционного, трудно перерабатываемого мелкодисперсного полиметаллического материала, содержащего медь, свинец, цинк, в компактный богатый по свинцу и цинку свинцово-цинковый полупродукт (пыль), пригодный для производства свинца и цинка на свинцовых и цинковых предприятиях.

Ограниченность работ в научной литературе по строению медно-свинцовых штейнов, поведению и формам нахождения цветных металлов в продуктах конвертирования, а также практическое отсутствие теоретических знаний по содержанию кислорода в медно-свинцовых штейнах и ряда других вопросов требуют проведения комплексных исследований и научных данных, необходимых для совершенствования процесса.

#### **1.4 Выводы по разделу**

– Проведен литературный анализ современного состояния конвертирования медных и полиметаллических штейнов. В настоящее время по всему миру в комбинированных технологиях в металлургии меди, никеля и металлов платиновой группы эксплуатируются ~250 конвертеров P-S. Конвертера P-S используются для конвертирования медных и полиметаллических (Cu-Ni, Cu-Pb) штейнов и составляют более 90 % конвертирования штейнов.

– Теоретические аспекты процесса конвертирования подробно изучены и представлены в достаточно полном объеме в технической литературе. Появление в производстве меди автогенных процессов прямого получения меди из первичного сырья и новых типов (конструкций) модернизированных и высокоэффективных конвертеров внесло некоторые дополнения и расширило границы изложения механизма конвертирования на более высоком качественном теоретическом уровне.

– Изучены термодинамические системы медных и полиметаллических штейнов. В связи с повышением содержания меди в свинцовом сырье изучение термодинамики медно-свинцовых штейнов, получаемых при автогенных плавках переработки свинцового сырья, становится весьма актуальной. Ввиду отсутствия данных по содержанию кислорода в медно-свинцовых штейнах вопрос исследования растворимости кислорода в этих штейнах приобретает особую актуальность, как с точки зрения теории, так и практики конвертирования штейнов.

– Выбрано и обосновано направление исследования. Установлено, что прямая переработка сульфидных медных и трудно перерабатываемых полиметаллических концентратов в конвертерах совместно с медно-свинцовым штейном должна быть направлена на решение комплекса конкретных задач.

## 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ, СВИНЦА И СОПУТСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ-ПРИМЕСЕЙ ПРИ КОНВЕРТИРОВАНИИ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ В УСЛОВИЯХ ТОО «КАЗЦИНК»

### 2.1 Общая технологическая схема производства черновой меди и черного свинца

Существовавшие на предприятии до 2012 года технологические схемы медного и свинцового производств предполагали вывод мышьяка из пылей первичных пирометаллургических агрегатов, щелочных плавов в арсенит-арсенатные кеки в соответствии с рисунком 10.

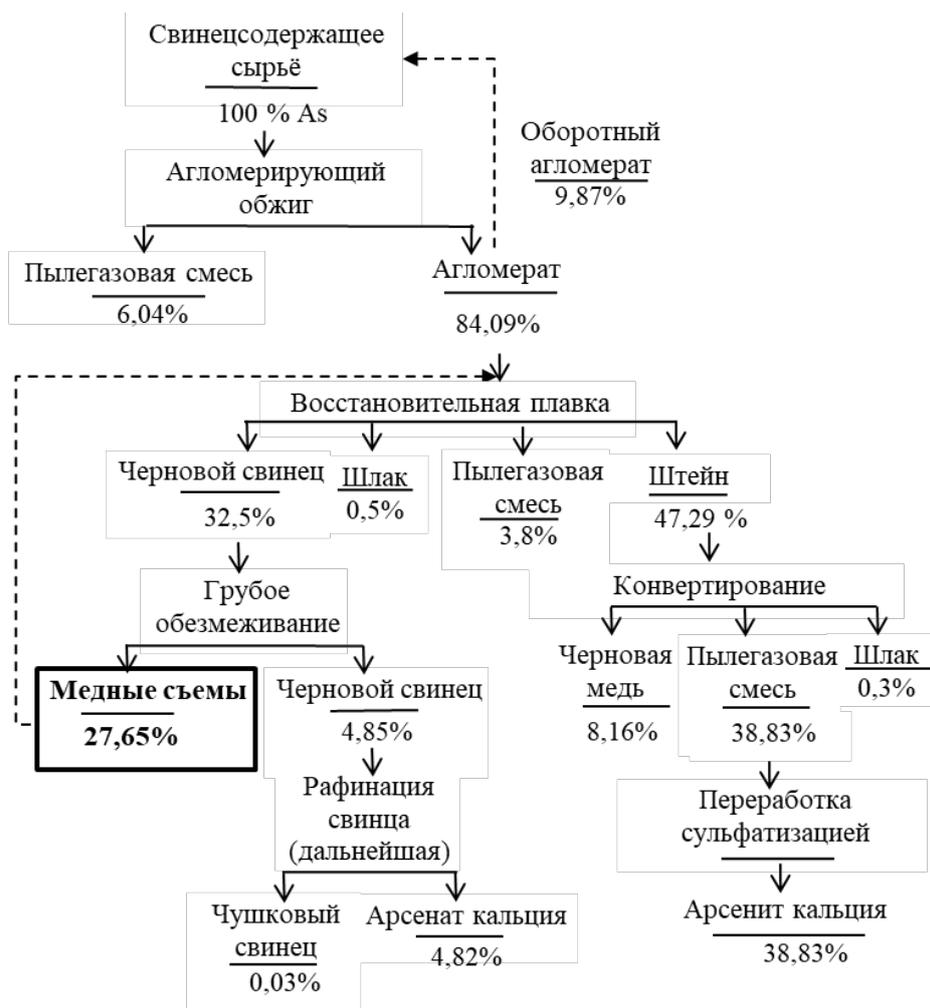


Рисунок 10 – Технологическая схема производства с указанием циркуляции мышьяка до 2012 г.

Переработка агломерата, свинцовых полупродуктов и оборотных материалов осуществлялась в плавильном отделении свинцового производства Усть-Каменогорского Metallургического комплекса (УК МК), согласно принципиальной схеме, показанной на рисунке 11.

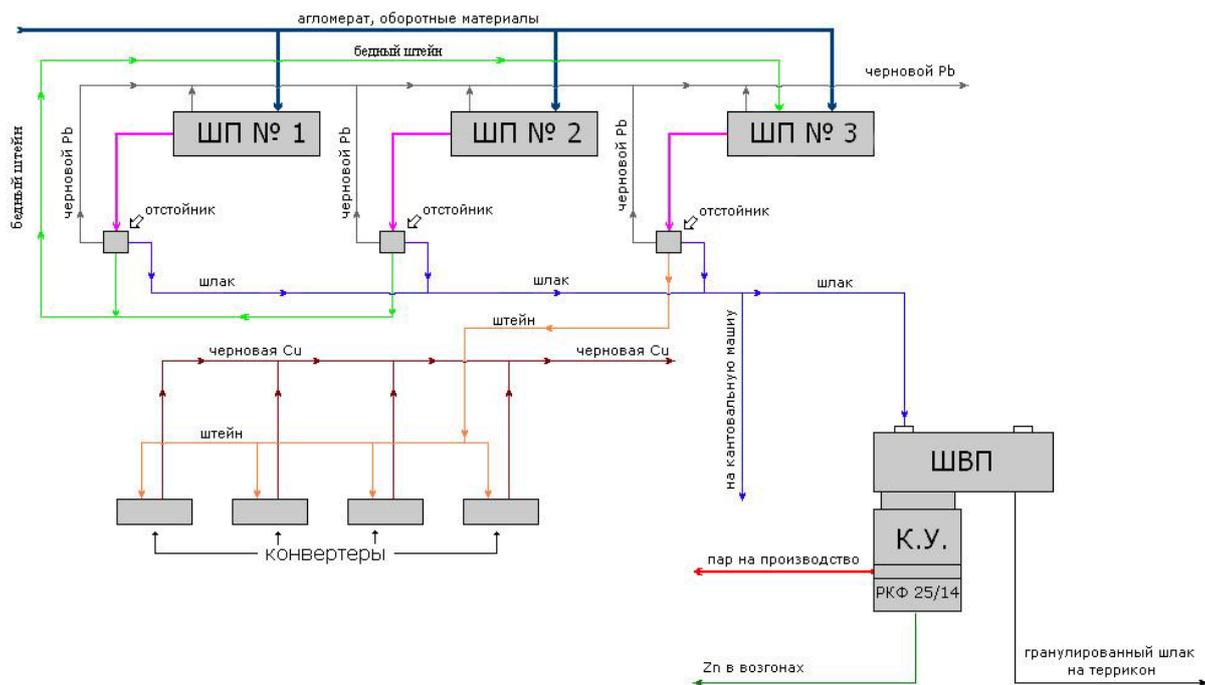


Рисунок 11 - Принципиальная схема плавильного отделения УК МК

По технологии были предусмотрены три действующие шахтные печи (ШП). На двух из них (ШП №1, №2) проводили классическую восстановительную плавку агломерата (рудная плавка), на третьей (ШП №3) – сократительную плавку (ШСП) – с выводом всех свинцовых полупродуктов и оборотных материалов на отдельную переработку с получением медно-свинцовых штейнов. Переработка медно-свинцовых штейнов осуществлялась в четырех горизонтальных конвертерах Р-С, предназначенных для получения черновой меди.

Несмотря на хорошо отработанную технологию процесса конвертирования, вопросы повышения извлечения меди в черновую медь и улучшения качества получаемых продуктов все же остаются открытыми и представляют большой интерес [41, 42]. Специфика получения медно-свинцовых штейнов и их сложный химический состав, обусловленный значительным содержанием в них свинца (до 25 %), вызывает необходимость проведения анализа теоретических и технологических особенностей процесса конвертирования, осуществляемого на УК МК ТОО «Казцинк».

В связи с запуском производства меди и изменением технологии производства свинца на УК МК ТОО «Казцинк» (2011-2012 гг.) произошло изменение распределения сопутствующих примесей в сравнении с ранее действующей технологией получения свинца «агломерация - шахтная плавка – рафинация». Актуальная на сегодня технологическая схема производства показана на рисунке 12.

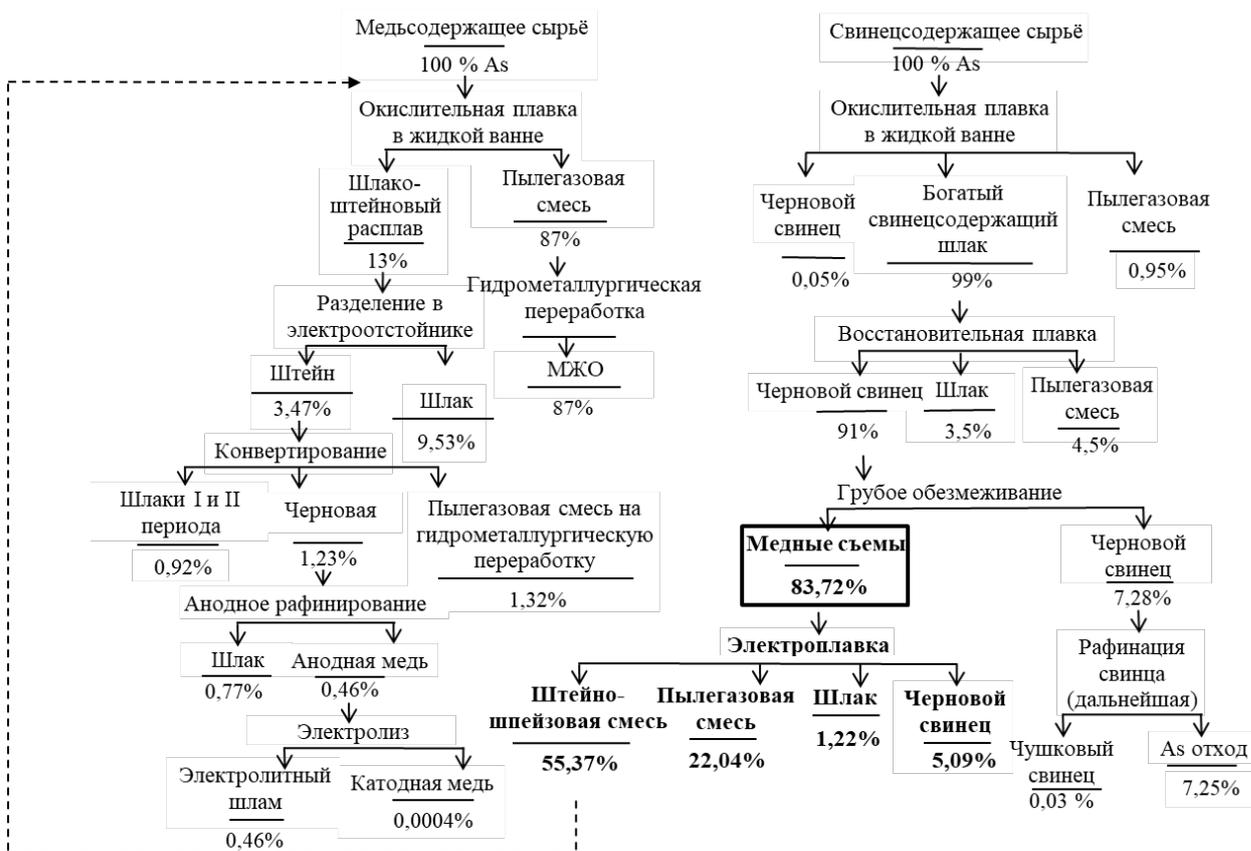


Рисунок 12 - Технологическая схема производства с указанием циркуляции мышьяка на сегодняшний день

По новой схеме при высоком окислительном потенциале в печи (Isasmelt) свинцовой ветки, мышьяк окисляется до высших окислов ( $Me_2O_5$ ), и практически полностью переходит в богатый свинцовый шлак (рисунок 12).

Богатый по свинцу шлак, перерабатывается в шахтной печи с получением черного свинца, в который переходит значительная часть мышьяка (до 91%).

При грубом обезмеживании черного свинца шахтной плавки, образуются медные сьемы, содержащие до 84% мышьяка от загрузки на свинцовый завод, что в три раза выше распределения мышьяка в медные сьемы (27,65%), получаемые по классической технологии (рисунок 10) [43].

Несмотря на богатый опыт УК МК в плавке металлов, ранее медь не являлась основным продуктом производства. Черновая медь производилась в качестве побочного продукта на свинцовом заводе. Для медеплавильного цеха и цеха электролиза понадобился абсолютно новый завод. Концепция нового медного завода заключалась в том, что номинальная производительность должна составлять 70 000 т/г катодной меди, завод должен перерабатывать полиметаллические медные концентраты и ряд побочных продуктов от рафинации цинка и свинца.

Медеплавильный завод УК МК имеет традиционную технологическую схему, которая показана на рисунке 13.

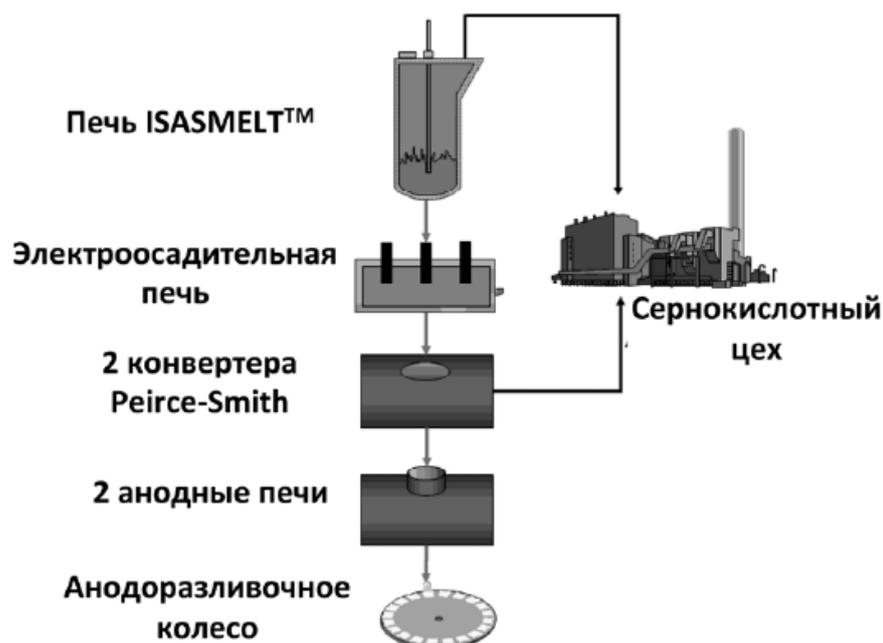


Рисунок 13 - Принципиальная технологическая схема медеплавильного завода ТОО «Казцинк»

Плавка сульфидных медных концентратов осуществляется в печи Isasmelt. Полученный медный штейн конвертируется в одном из двух P-S конвертеров. Далее полученная черновая медь подвергается огневому рафинированию с последующим розливом медных анодов. Сернокислотный завод принимает газы от печи ISASMELT и от одного из P-S конвертера, находящегося под дутьем.

Медеплавильный завод на УК МК включает подачу шихты в медеплавильную печь Isasmelt и транспортировку отходящих газов и расплавленных продуктов, получаемых в печи. Технологическая схема, показанная на рисунке 14, схожа со схемами, используемыми в мировой практике.

Технологическая схема конвертирования медно-свинцовых штейнов которая применялась до 2012 г. (рисунок 10) в целом не отличается от процесса конвертирования который используется на предприятии сегодня на медеплавильном заводе. Основное отличие это размеры и производительность конвертеров, а также незначительно меньшее содержание свинца в штейнах в связи со смешиванием штейно-шпейзовой смеси с исходным серьем медной ветки с более низким содержанием свинца.

Технологическая схема конвертирования медно-свинцовых штейнов показана на рисунке 15.

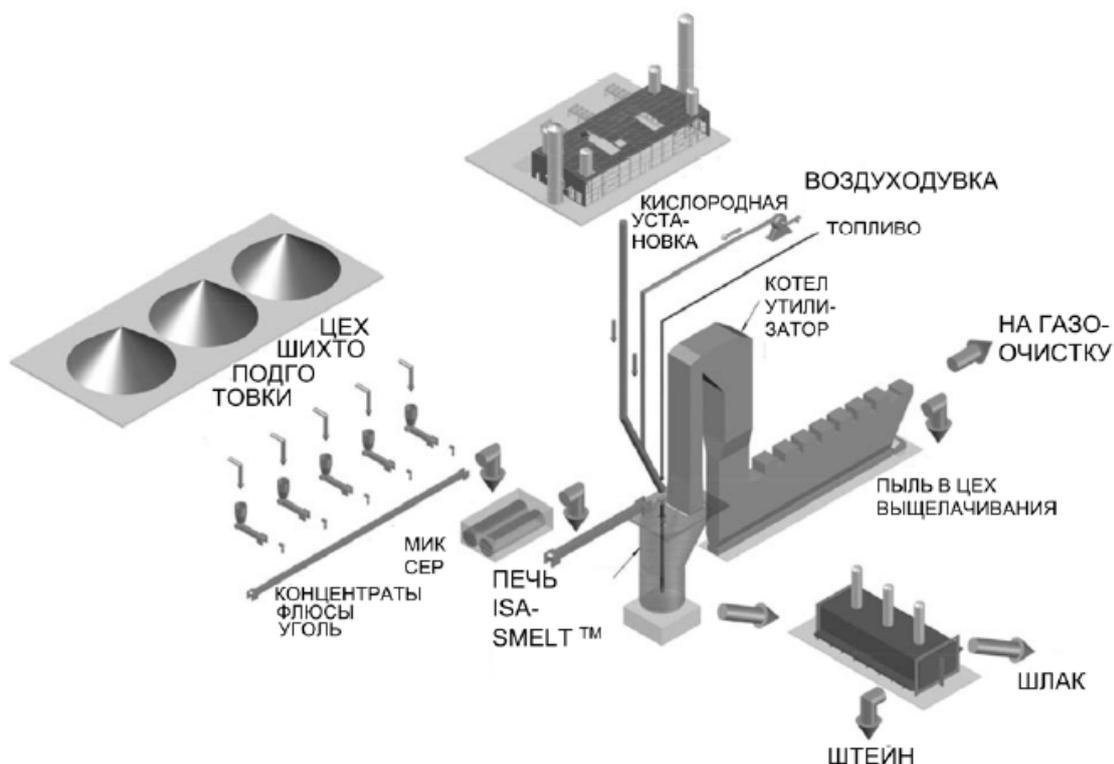


Рисунок 14 - Схема участка плавильной печи Isasmelt

Медно-свинцовые штейны выпускаются из электроотстойника окислительной плавки в ковши. Далее ковш со штейном с помощью мостового крана транспортируется и заливается в конвертер.

1-й период конвертирования включает заправку конвертера; подачу дутья; набор штейна и загрузку флюса; продувку штейна; слив шлака и обработку «белого матта».

Перед началом работы горловина конвертера тщательно обмазывается огнеупорной глиной и производится «обмотка», затем заливается дополнительная порция штейна для конвертирования. После этого конвертер ставится под дутье и с помощью лоткового питателя подается кварц в необходимом количестве. Расход кварцевого флюса составляет 1,5–2,5 т на тонну черновой меди. В качестве флюса используется окисленная руда состава, % масс: 60-75 SiO<sub>2</sub>; 2-4 FeO; 2-4 CaO.

Химизм 1-го периода конвертирования, как и в случае с медными штейнами, характеризуется реакциями окисления сульфидов железа, цинка, свинца и частично сульфида меди согласно общей реакции:



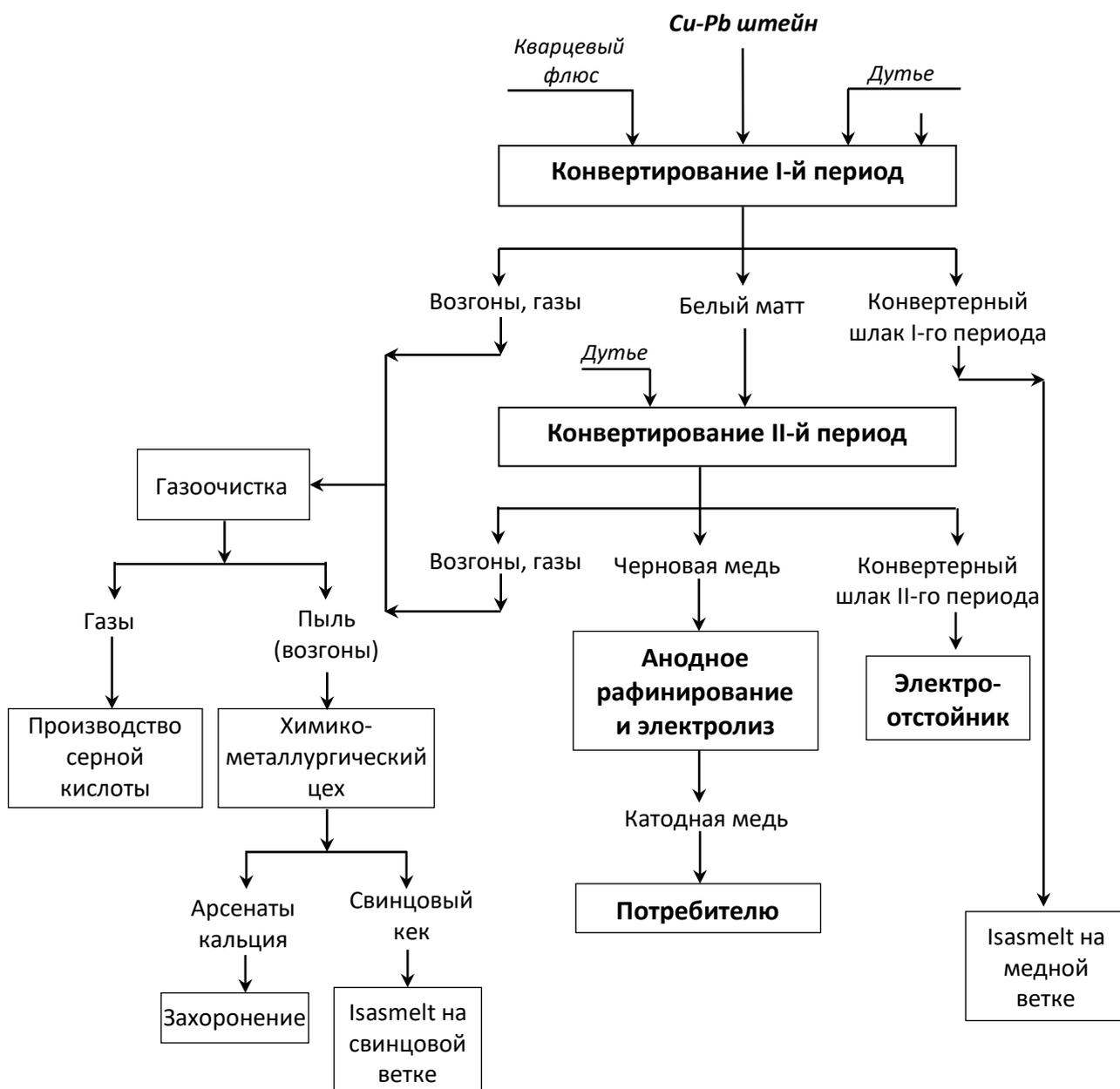


Рисунок 15 - Технологическая схема конвертирования медно-свинцовых штейнов

Образующиеся по реакции (6) оксиды металлов, взаимодействуя с кремнеземом, переходят в шлак в виде силикатов, либо, вступая во взаимодействие с сульфидами, восстанавливаются до металла:



После окисления сульфида железа и формирования шлака конвертер отворачивается, после чего снимается дутье и производится слив шлака. Далее заливается свежая порция штейна и процесс повторяется. После набора

достаточного количества массы производится загрузка кварца и продувка расплава до «белого матта».

1-й период конвертирования заканчивается полным шлакованием железа и образованием фаялита –  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ . По данным заводской практики в шлаки переходит до 85 % цинка и 10-15 % свинца. Полученные шлаки возвращают на плавку или гранулируют и задают в шихту агломерации, либо в шихту плавки.

Большая часть свинца возгоняется и концентрируется в конвертерной пыли состава, % масс: 40-60 Pb; 4-7 Cu; 3,5-5 Zn; 7-15 As. Пыль с высоким содержанием свинца и меди является оборотным материалом.

Результатом 1-го периода конвертирования является обогащенный сульфидом меди расплав – «белый матт», с содержанием до 65% меди, который подвергается 2-му периоду продувки без дозировки кварцевого флюса.

Особенностью 2-го периода конвертирования является большая растворимость свинца в металлической меди. Во 2-ом периоде отгоняется ~20-30 % свинца от общего его содержания в исходном штейне, поэтому значительная его часть (до 4 %) остается в черновой меди. Продолжительность 2-го периода составляет 60-120 мин. Время продувки зависит от объема «белого матта» и количества примесей в нем (в основном свинца и мышьяка). Контроль продувки «белого матта» и получение черновой меди осуществляется визуально. Готовность меди определяют по цвету и излому застывшей пробы с дальнейшим проведением экспресс-анализа на химический состав. После получения удовлетворительного экспресс-анализа вначале сливают шлак 2-го периода, затем черновую медь. Шлак 2-го периода заливается обратно в конвертер или электроотстойник, а черновая медь направляется на процесс рафинирования.

## 2.2 Характеристика медно-свинцовых штейнов и продуктов конвертирования

Продуктами конвертирования являются *черновая медь, конвертерные шлаки 1-го и 2-го периода, конвертерная пыль, газы.*

Составы медно-свинцовых штейнов и продуктов конвертирования представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав продуктов конвертирования

Наименование продуктов	Содержание металлов, % масс.				
	Cu	Pb	Zn	As	Sb
Медно-свинцовый штейн	30-65	5-28	1-5	1-4	0,2-0,8
Черновая медь	96-99	0,3-1,3	0,01-0,06	0,3-1	0,05-0,6
Конвертерный шлак 1-го периода	3-10	8-35	2,5-5,0	0,8-2,5	0,5-2
Конвертерный шлак 2-го периода	20-45	8-25	0,5-1,5	1-7	0,5-3,5
Конвертерная пыль	6-10	40-60	2-5	10-15	1-2

**Черновая медь.** Выход черновой меди составляет 25 % от общего количества загружаемых материалов. Черновая медь характеризуется значительным содержанием металлов-примесей – Pb, As, Sb.

На практике стремление отогнать примеси в процессе конвертирования с целью улучшения качества черновой меди, часто приводит к «пережиганию» меди. В результате значительного перехода меди в конвертерный шлак и пыль содержание меди в черновой меди снижается. Об этом свидетельствует состав конвертерных шлаков 2-го периода, в которых содержание меди доходит до 35%.

Высокие содержания Pb, As, Sb в исходных штейнах затрудняют получение черновой меди высокого качества.

**Конвертерные шлаки 1-го периода.** Выход конвертерного шлака значителен и составляет ~ 60 % от общей загрузки. Основные потери меди в процессе конвертирования приходятся на конвертерные шлаки, которые являются оборотным материалом. Для извлечения меди шлаки направляют на окислительную плавку. В результате циркуляции в цепи «плавка–конвертирование» происходит «размазывание» меди между продуктами окислительной плавки и конвертирования. Кроме того, конвертерные шлаки, содержащие повышенные концентрации примесей, являются основным источником накопления свинца, мышьяка и сурьмы в общей технологической схеме.

Повышенное содержание примесей (таблица 3) в конвертерном шлаке, который циркулирует в цепи «плавка–конвертирование», указывает на то, что решение вопроса вывода примесей, влияющих на качество получаемых продуктов из постоянной циркуляции, а также снижения потерь меди с конвертерным шлаком, является одним из основных резервов для предприятия.

**Конвертерные шлаки 2-го периода.** Несмотря на незначительный выход, конвертерные шлаки 2-го периода характеризуются повышенным содержанием цветных и сопутствующих металлов-примесей: до 35 % меди; до 20 % свинца; 6 и 3 % мышьяка и сурьмы, соответственно (таблица 3). Циркуляция шлаков 2-го периода в конвертерном переделе ведет к накоплению примесей, что оказывает существенное влияние на качество черновой меди. Повышенное содержание As, Sb в шлаках 2-го периода свидетельствует о том, что в системе металл (черновая медь) – шлак – газовая фаза механизм распределения примесей между продуктами достаточно сложен и зависит от ряда факторов (состава окисдно-металлической фазы, расхода дутья, температуры и др.), которые требуют проведения дополнительных исследований.

**Конвертерная пыль.** Процесс конвертирования медно-свинцовых штейнов сопровождается большим выходом пыли. Содержание меди в них доходит до 8%, что свидетельствует о потерях меди не только в виде механической взвеси, но и уносом брызг расплава. Высокое содержание свинца в пыли (до 60%) предполагает ее использование в качестве оборотного материала для дальнейшей переработки. Несмотря на высокое содержание свинца качество пыли низкое, ввиду значительного содержания в ней меди,

цинка, мышьяка и сурьмы.

**Конвертерные газы.** Температура отходящих газов варьирует в пределах 850-900 °С. Содержание SO<sub>2</sub> в газах 4-6%. После очистки газов от пыли газы направляются на производство серной кислоты.

По данным таблицы 3 нетрудно видеть специфику составов исходных штейнов и продуктов конвертирования. В отличие от составов конвертерных шлаков, получаемых после конвертирования медных штейнов, конвертерные шлаки 1-го и 2-го периода конвертирования медно-свинцовых штейнов характеризуются высоким содержанием свинца – до 35 % и до 20 %, соответственно. Повышенное содержание мышьяка и сурьмы в оборотных конвертерных шлаках 1-го периода – главный источник их накопления в цепи «плавка – конвертирование», и, как следствие, в общей технологической схеме производства.

Значительное концентрирование меди, мышьяка и сурьмы в конвертерной пыли обуславливает, с одной стороны, потери меди при конвертировании, с другой – рост материальных и энергетических затрат при дальнейшей переработке свинцовой пыли, вследствие высоких содержаний в ней мышьяка и сурьмы.

Приведенные результаты и первичный их анализ показывают, что низкое извлечение меди в черновую медь, прежде всего, обусловлено спецификой составов и формой нахождения цветных и сопутствующих металлов в получаемых продуктах, их перераспределением между продуктами, а также количественным соотношением и поведением каждой из форм нахождения металлов в продуктах.

### **2.2.1 Методы исследования**

Исследования формы нахождения металлов в твердых пробах промышленных штейнов и продуктов конвертирования проведены с использованием элементного, рентгенофазового методов анализа и минералогических исследований.

Элементный анализ проб проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700 Series ICP-MS (США).

Дополнительный рентгеноспектральный микроанализ проб исходных штейнов и шлаков проводили с использованием электронно-зондового микроанализатора марки Superprobe 733 фирмы JEOL (Япония).

Анализы элементного состава образцов и фотосъёмка в различных видах излучений выполнены с использованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy фирмы Oxford Instruments (Англия), установленного на электронно-зондовый микроанализатор марки Superprobe 733, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА. Фото выполнены во вторичных электронах.

Минералогические исследования направленные на изучение структуры поверхности твердых проб штейнов и шлаков проведены с использованием микроскопа Neofot (Carl Zeiss AG, Germany). Микро- и морфологический

анализ поверхности отдельных проб шлаков проведены с использованием электронного растрового микроскопа JEOL EDS System (USA).

Исследование фазового состава проб штейнов и шлаков проведены с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с  $Cu_{K\alpha}$  – излучением,  $\beta$ -фильтр. Условия съемки дифрактограмм:  $U=35$  кВ;  $I=20$  мА; съемка  $\theta-2\theta$ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб шлаков и штейнов с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания.

Комплексным исследованиям были подвергнуты 12 твердых проб медно-свинцовых штейнов, конвертерных шлаков 1-го, 2-го периодов конвертирования и белого матта. Установлено, что строение и составы всех исследованных твердых проб шлаков и штейнов, за исключением незначительных количественных изменений фазовых ассоциаций (при изменении содержания железа в штейне), составляющих их основу, оставались постоянными.

В основу изучения поведения соединений цветных и сопутствующих металлов-примесей положен термодинамический анализ, включающий изменение термодинамических величин системы в условиях конвертирования [44].

Термодинамический анализ проведен с учетом зависимости изобарно-изотермических потенциалов (свободная энергия Гиббса) реакций от температуры. Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_T$ ) рассчитывали по формуле:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \cdot \Delta S^{\circ}_T, \quad (9)$$

где:  $\Delta H^{\circ}_T$ ,  $\Delta S^{\circ}_T$  – стандартные значения энтальпии и энтропии системы, соответственно;

$T$  – абсолютная температура, К.

При расчетах энергии Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_T$ ) искомым реакциям за стандартное состояние соединений, присутствующих в медно-свинцовых штейнах, а также кварца и оксидов железа приняты жидкие их состояния. Для газообразных соединений, получаемых в результате реакций окисления сульфидов и растворенных металлов, за стандартное состояние приняты газы. Исходные данные для расчетов получены из работы [45] и веб-сайта NIST-JANAF Thermochemical Tables (<http://kinetics.nist.gov/janaf>).

Термодинамические расчеты реакций, принятые к анализу, проведены с использованием специальной программы, разработанной авторами.

Изменение константы равновесия реакции ( $K_p$ ) в зависимости от температуры определяли исходя из выражения:

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \cdot \ln K_p = -19,155T \cdot \lg K_p, \quad (10)$$

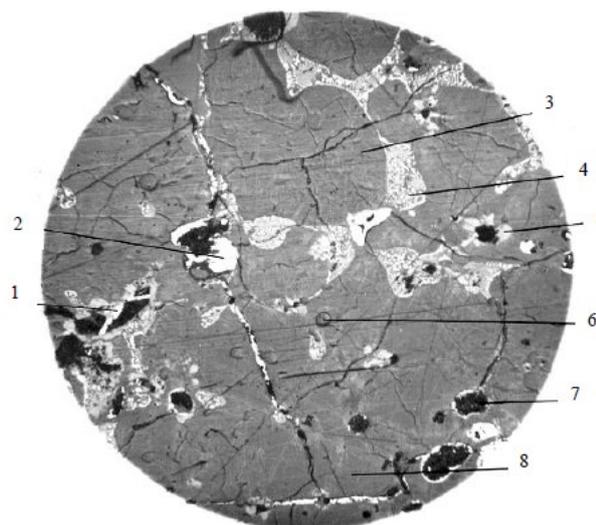
где:  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж/град·моль).

### 2.3 Изучение форм нахождения меди, свинца и металлов-примесей в медно-свинцовых штейнах и продуктах конвертирования

Анализ усредненного элементного состава проб медно-свинцовых штейнов, установленный с использованием масс-спектрометра Agilent и рентгеноспектрального микроанализа показал хорошую их сходимость по основным металлам, % (масс): 40,5 Cu; 21,97 Pb; 12,3 Fe; 1,95 Zn; 3,3 As; 0,53 Sb.

Результаты минералогических исследований шлифов твердых проб штейнов под микроскопом показали, что в своей основе они представлены твердым пирротиновым раствором, твердыми моно сульфидными растворами свинца, цинка и металлическими включениями (рисунок 16).

Во всех исследованных пробах штейнов медь, в основном, обнаружена в форме сульфида ( $Cu_2S$ ). Обнаружены соединения меди с мышьяком ( $Cu_3As$ ) и в незначительных количествах с сурьмой ( $Cu_3Sb$ ) с четко выраженными очертаниями.



Рисинок 16 - Микроструктура медно-свинцового штейна, **x500**

1 – интерметаллиды меди ( $Cu_xAs_y$ ,  $Cu_xSb_y$ ); 2 – металлическая медь;  
3 – борнит  $Cu_5FeS_4$ ; 4 – галенит  $PbS$ ; 5 – троилит  $FeS$ ; 6 – магнетит  $Fe_3O_4$ ;  
7 – металлический свинец; 8 – сфалерит  $ZnS$ .

В штейнах обнаружены незначительные включения соединений мышьяка и сурьмы с железом и ферритов меди. Отличительной особенностью строения штейнов является то, что доли установленных различных форм меди во всех

пробах штейнов примерно равны, и находятся на уровне: в форме сульфида – 80 %, в металлической форме (доля интерметаллидов) – около 15 %, и в форме ферритов меди – около 5% от общего содержания меди в штейнах.

Свинец в штейнах представлен двумя формами: сульфидной (PbS) и растворенной формой, представленной в виде оксида (PbO) и растворенного металла (Pb<sub>Me</sub>). Доля растворенной и сульфидной формы свинца в штейне одинакова. Подтверждено наличие в штейнах сростков и отдельных зерен магнетита. Установлены крупные и мелкие включения металлической меди и значительное количество включений металлического свинца.

Также в штейнах присутствуют и диспергированные друг в друге фазы: очень крупные включения шлакового состава, содержащие делафоссит (CuFeO<sub>2</sub>), магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), фаялит (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Это свидетельствует о том, что одни и те же структурные составляющие могут иметь различное происхождение: кристаллизоваться из расплава, либо, образовываться в результате превращений в твердом состоянии. Поэтому для определения конечных объемных соотношений и количественного состава штейнов необходимо исходить не только из состава расплава, но и учитывать условия кристаллизации образующихся конечных фаз.

Данные минералогических исследований составов медно-свинцовых штейнов подтверждены результатами рентгенофазового анализа (рисунок 17), который показал в них наличие основных соединений – Cu<sub>2</sub>S, PbS, ZnS, FeS, PbO, Cu<sub>2</sub>O и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

На основании результатов элементного и фазового состава медно-свинцовых штейнов рассчитан его рациональный состав, который приведен в таблице 4.

Наличие форм меди и железа с мышьяком и сурьмой в виде интерметаллидов свидетельствует о сильной металлизации медно-свинцовых штейнов. Присутствие интерметаллидов в штейнах, безусловно, как это показано в работе [46], окажет существенное влияние на распределение меди между продуктами конвертирования.

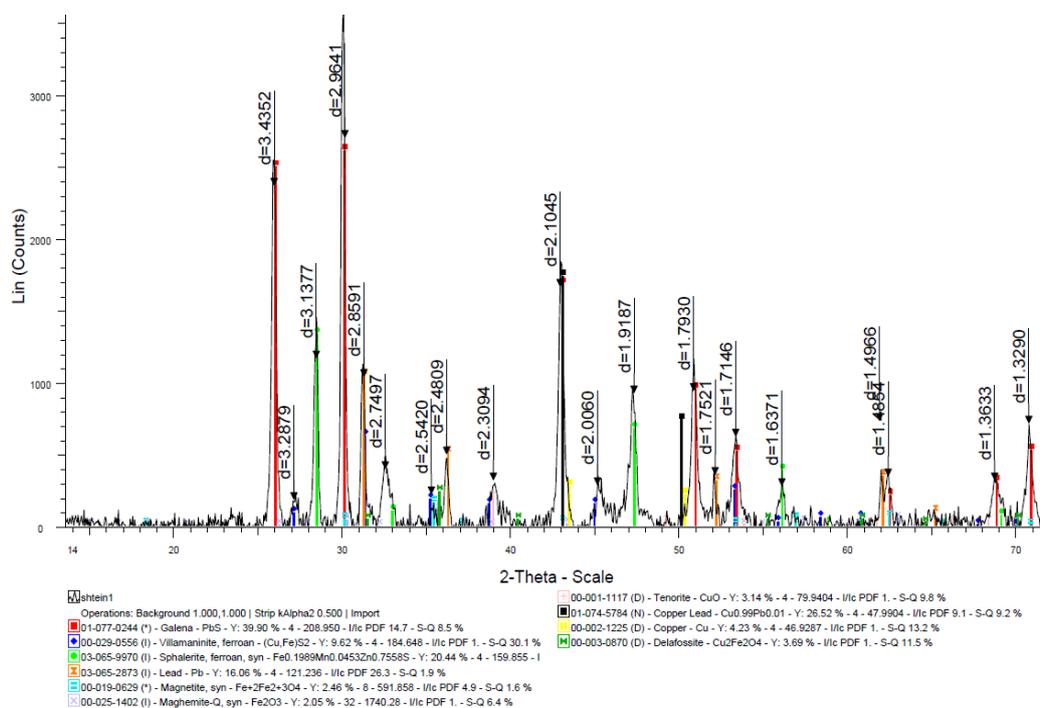


Рисунок 17 - Дифрактограммы порошковой пробы медно-свинцового штейна

Таблица 4 – Рациональный состав медно-свинцовых штейнов

Компоненты	Химический состав, % масс.								
	Cu	Pb	Fe	Zn	S	As	Sb	Прочие	Итого:
Cu <sub>2</sub> S	33,71				8,18				<b>41,89</b>
Cu <sub>3</sub> As	3,97					1,56			<b>5,52</b>
Cu <sub>3</sub> Sb	0,91						0,58		<b>1,49</b>
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,03		3,58					2,05	<b>7,65</b>
ZnS				2,10	1,03				<b>3,13</b>
PbS		11,14			1,72				<b>12,85</b>
Pb		11,14							<b>11,14</b>
FeS			7,19		4,11				<b>11,29</b>
Fe <sub>3</sub> As <sub>2</sub>			2,05			1,83			<b>3,89</b>
Прочие					1,05			0,09	<b>1,14</b>
<b>Всего:</b>	<b>40,61</b>	<b>22,27</b>	<b>12,82</b>	<b>2,10</b>	<b>16,09</b>	<b>3,39</b>	<b>0,58</b>	<b>2,14</b>	<b>100,00</b>

Не менее сложным представлен фазовый состав конвертерного шлака 1-го периода, о чем свидетельствуют фрагменты их микрошлифов под микроскопом, представленные на рисунок 18.

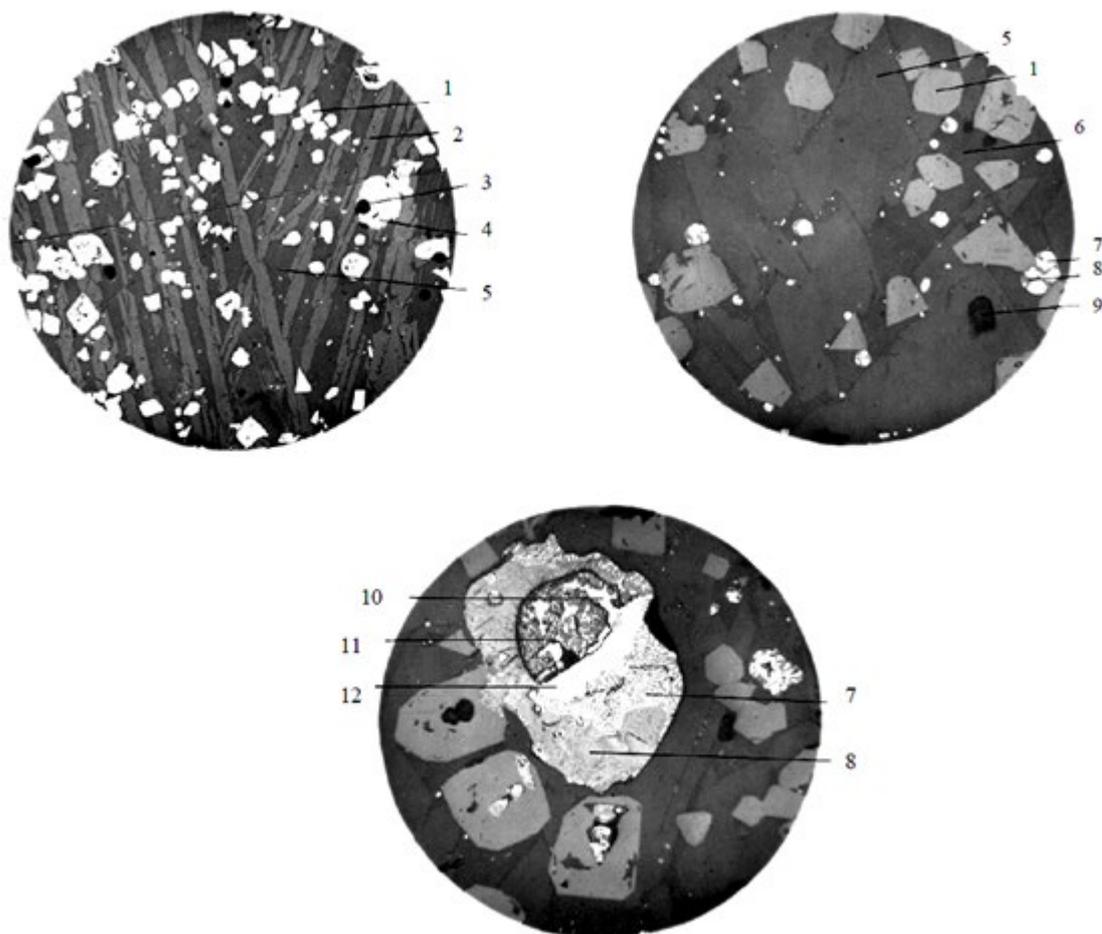


Рисунок 18 - Фрагменты шлифов конвертерного шлака 1-го периода, **x500**.

- 1 – магнетит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 – феррит, цинковые силикаты,  $(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ ;  
 3 – металлический свинец,  $\text{Pb}_{\text{Me}}$ ; 4 – интерметаллиды меди,  $\text{Cu}_x\text{As}_y$ ,  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y$ ;  
 5 – фаялит,  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ; 6 – силикат свинца,  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ; 7 – сульфид свинца,  $\text{PbS}$ ;  
 8 – сульфид меди,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; 9 – поры; 10 – арсенид меди,  $\text{Cu}_3\text{As}$ ;  
 11 – антимониды меди и железа,  $(\text{Cu}, \text{Fe})_x\text{Sb}$ ; 12 – арсенид железа,  $\text{FeAs}$ .

В основном фаялитовом фоне конвертерных шлаков 1-го периода обнаружено множество от мелких до крупных зерен магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Медь, в основном, обнаружена в растворенной форме и представлена оксидом ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Также обнаружены ярко выраженные соединения сульфида меди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и интерметаллидов меди с мышьяком и сурьмой ( $\text{Cu}_x\text{As}_y$ ,  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y$ ).

Свинец в шлаке обнаружен в форме оксида, связанного в силикат ( $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ), а также в виде растворенного металла. Обнаружены и сульфидные включения свинца ( $\text{PbS}$ ), свидетельствующие о неполном его окислении в условиях конвертирования.

Цинк в шлаке обнаружен в виде оксида, связанного с кремнеземом в силикат. Железо обнаружено, в основном, в двух соединениях: в виде магнетита и фаялита.

Незначительными количествами арсенида железа ( $\text{FeAs}$ ) и ферритами ( $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) можно пренебречь.

Мышьяк и сурьма, наряду с интерметаллидами меди и железа, обнаружены в виде нелетучих своих оксидов –  $As_2O_5$  и  $Sb_2O_5$ , которые преимущественно связаны в силикаты  $As_2O_5 \cdot SiO_2$  и  $Sb_2O_5 \cdot SiO_2$ . Также сурьма в шлаке обнаружена в растворенной форме в виде свободного металла. Конвертерные шлаки 2-го периода характеризуются незначительным количеством магнетита. Основные фазы представлены в виде оксида и металлической меди, ферритами меди и силикатом свинца (рисунок 19).

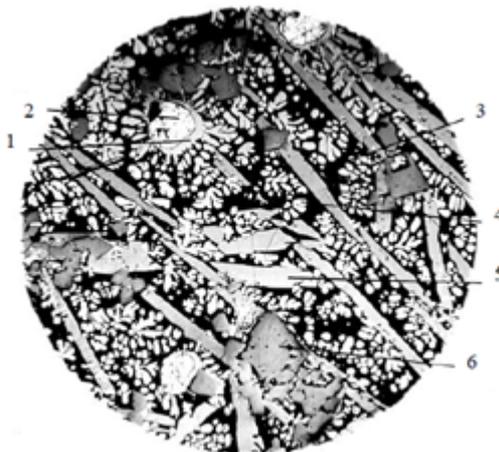


Рисунок 19 - Шлиф конвертерного шлака 2-го периода под микроскопом, **x500**

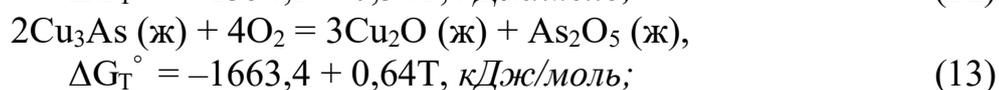
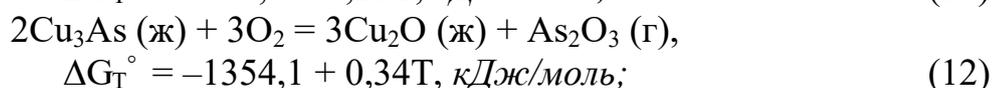
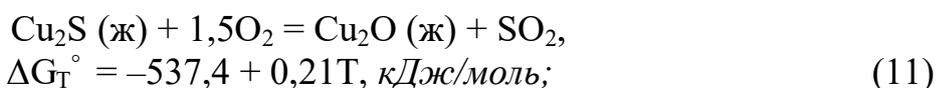
1 – оксид меди,  $Cu_2O$ ; 2 – металлическая медь,  $Cu_m$ ; 3 – фаялит,  $2FeO \cdot SiO_2$ ;  
4 – силикат свинца,  $PbO \cdot SiO_2$ ; 5 – ферриты меди,  $Cu_2O \cdot Fe_2O_3$ ; 6 – магнетит,  $Fe_3O_4$ .

Полученные сведения по формам нахождения цветных и сопутствующих металлов-примесей в продуктах конвертирования имеют принципиальное значение для понимания теоретических особенностей их поведения в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов.

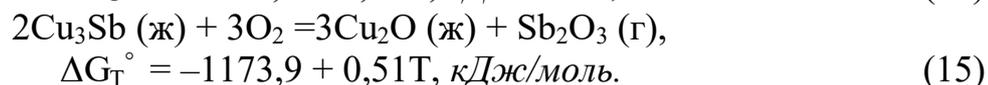
#### **2.4 Поведение соединений цветных и сопутствующих металлов в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов**

Для проведения термодинамических расчетов использованы результаты по формам нахождения металлов в исходном штейне, полученные в предыдущем разделе.

Поведение соединений меди в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов можно описать системой реакций:



$$\Delta G_T^\circ = -1430,9 + 0,70T, \text{ кДж/моль}; \quad (14)$$



$$\Delta G_T^\circ = -1173,9 + 0,51T, \text{ кДж/моль}. \quad (15)$$

Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) и константы реакций (11), (12), (15) во всем исследованном температурном интервале 1373...1573 К, представленные на рисунок 20, показывают высокую вероятность их протекания.

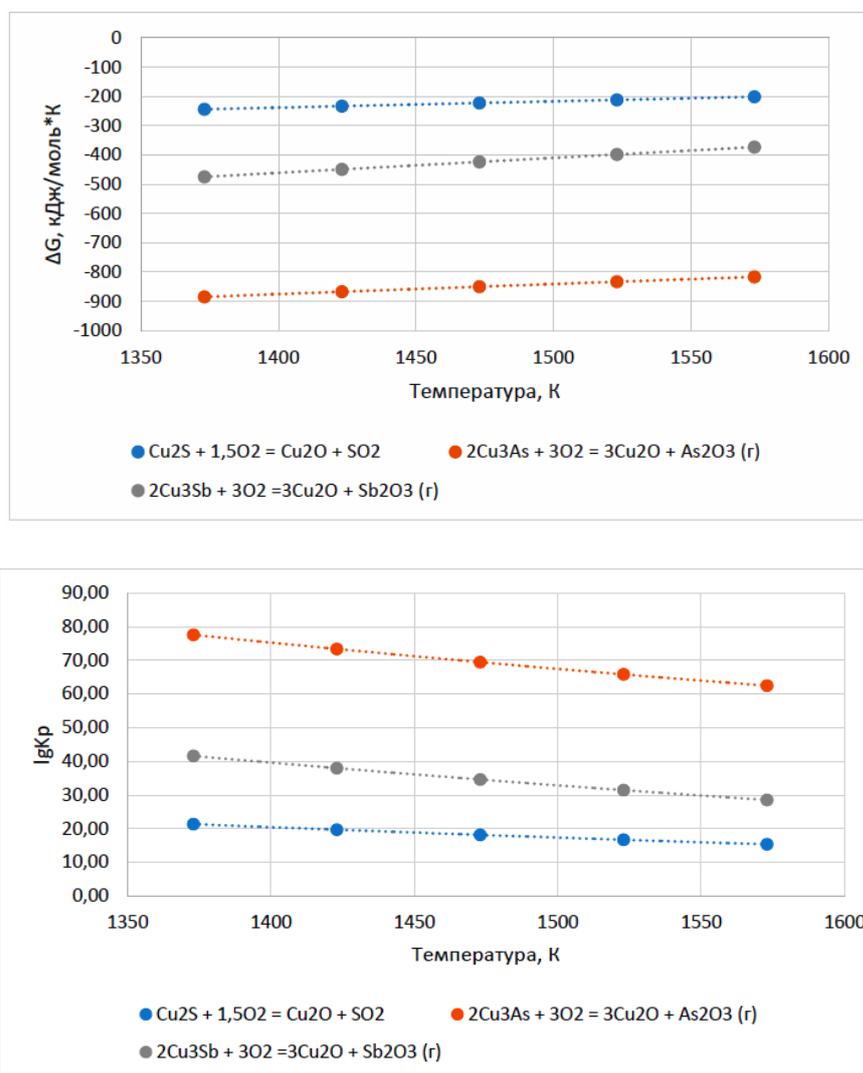


Рисунок 20 - Зависимость свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) и константы реакций (11), (12), (15) от температуры

Как показывают термодинамические расчеты протекание реакции (12) выглядит наиболее предпочтительней, чем протекание реакции (15): в температурных условиях ведения процесса конвертирования (~1300 °С) значение свободной энергии Гиббса реакции (12), равная  $\Delta G_{1573\text{K}}^\circ = -819,3$  кДж/моль, более чем в два раза превышает аналогичное значение для реакции (15), для которой значение свободной энергии Гиббса составляет,  $\Delta G_{1573\text{K}}^\circ = -371,7$  кДж/моль.

В условиях большого избытка воздуха и малых объемов перерабатываемого медно-свинцового штейна возможно окисление интерметаллидов меди с образованием нелетучих пятивалентных оксидов мышьяка и сурьмы по реакциям (13) и (14). Результаты изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) и константы реакций (13), (14), представленные на рисунок 21, показывают высокую вероятность их протекания с ростом температуры.

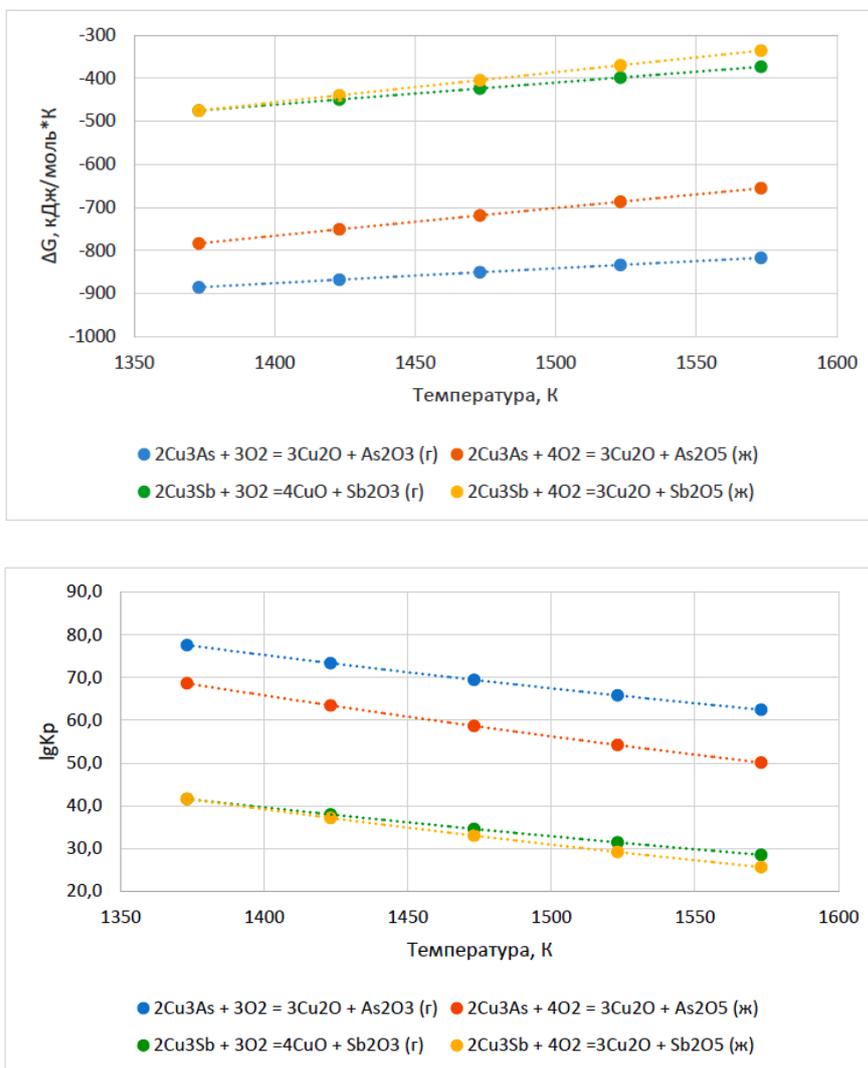
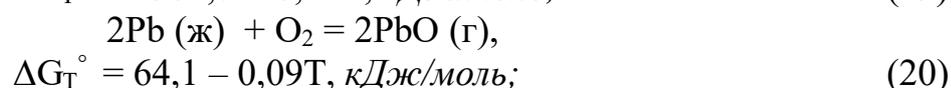
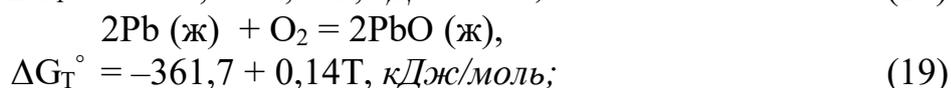
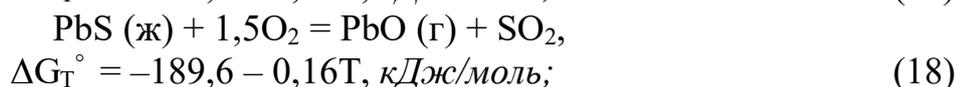
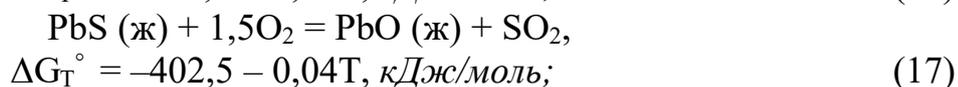
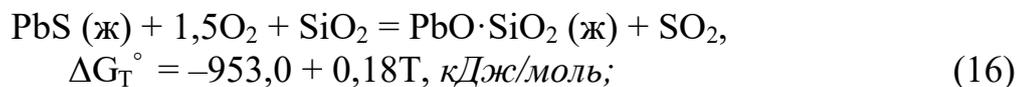


Рисунок 21 - Зависимость свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) и константы реакций (12) – (15) от температуры

Видно, что вероятность образования трех- и пятивалентных оксидов сурьмы по реакциям (14) и (15), соответственно, практически равнозначны. Для случая с мышьяком, образование пятивалентного его оксида по реакции (13) несколько ниже, чем трехвалентного оксида мышьяка по реакции (12). Это свидетельствует о том, что в процессе конвертирования возгонка сурьмы затруднена, и значительная ее часть концентрируется в конвертерном шлаке в виде его нелетучего оксида  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

При конвертировании медно-свинцовых штейнов, в отличие от традиционных медных штейнов, механизм процесса несколько усложняется, ввиду наличия в них высокого содержания сульфида свинца и растворенного металлического свинца. Поведение последних безусловно окажет большое влияние на распределение металлов между продуктами конвертирования.

Механизм поведения соединений свинца можно описать протеканием реакций:



Изменение свободной энергии Гиббса и константы реакций (16) – (20) от температуры показаны на рисунке 22.

Наибольшая вероятность окисления сульфида свинца наблюдается по реакции (16) в присутствии кварца. При температуре ведения процесса конвертирования энергия Гиббса данной реакции составляет  $\Delta G^\circ_{1573\text{K}} = -665 \text{ кДж/моль}$ . Протекание реакции (16) нежелательно, ввиду концентрирования свинца в шлаке в форме силиката, что уменьшает его извлечение в пыль и снижает качество получаемого шлака.

Прямое окисление сульфида свинца протекает по реакциям (17) и (18) с образованием жидкого и газообразного оксида свинца и сернистого газа. Высокие значения свободной энергии Гиббса для реакций (17), (18) во всем исследованном температурном интервале 1373...1573 К свидетельствуют о предпочтительности окисления сульфида свинца.

Значения энергии Гиббса, как для реакции (17), так и для реакции (18) монотонно убывают с ростом температуры. При температуре ведения процесса конвертирования значение энергии Гиббса для реакции (17) составляет  $\Delta G^\circ_{1573\text{K}} = -471,6 \text{ кДж/моль}$ , а для реакции (18) –  $\Delta G^\circ_{1573\text{K}} = -441,8 \text{ кДж/моль}$ . Полнота протекания реакции (18) способствует возгонке оксида свинца в пыль, что благоприятно сказывается на качестве черновой меди и конвертерного шлака. Тем не менее, в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов предпочтительным представляется окисление сульфида свинца по реакциям (16) и (17).

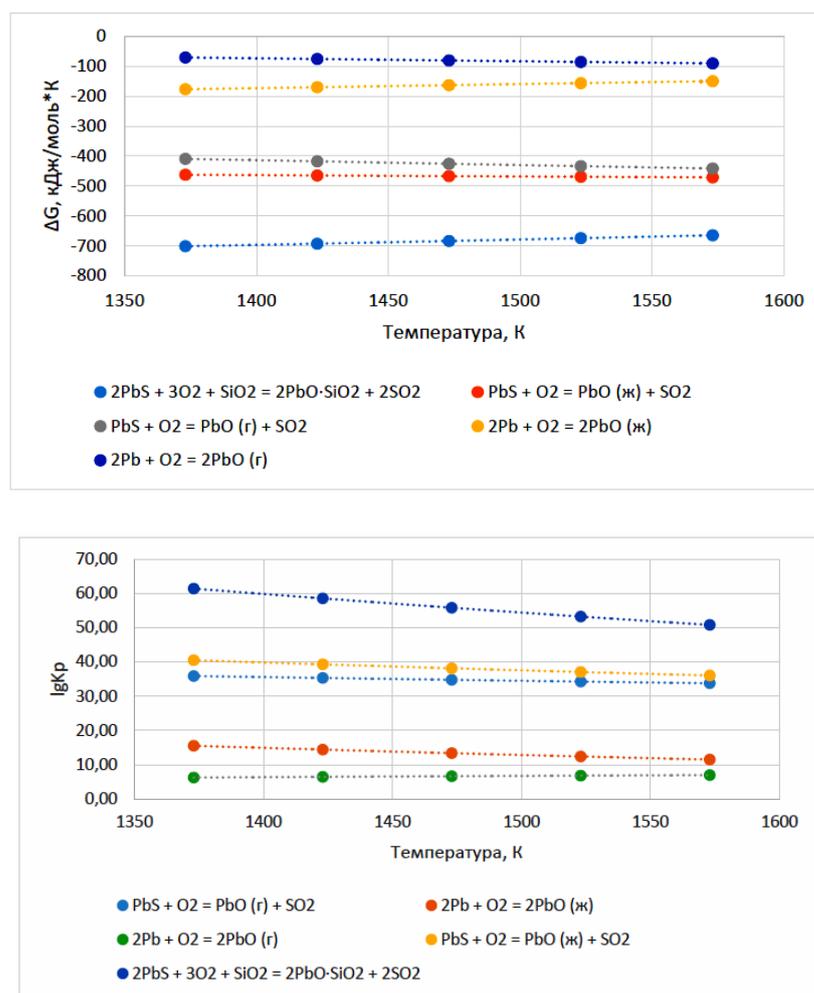
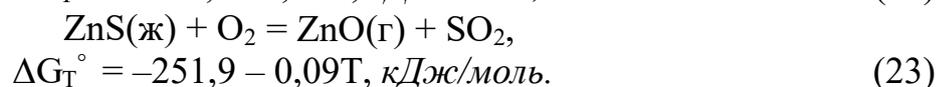
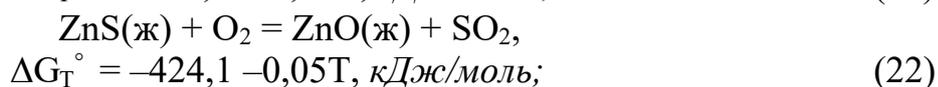


Рисунок 22 - Зависимость свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) и константы реакций (16) – (20) от температуры

Несмотря на низкие значения свободной энергии Гиббса окисления металлического свинца до своего оксида по реакциям (19) и (20), вероятность их протекания во всем исследованном интервале температур 1373...1573 К остается высокой. Причем, если значения свободной энергии Гиббса для реакции (19) с ростом температуры уменьшаются, то для реакции (20), наоборот, с увеличением температуры наблюдается монотонное их повышение. При температуре 1573 К протекание реакции (19) предпочтительнее, ввиду более высокого значения свободной энергии Гиббса,  $\Delta G_{1573K}^\circ = -150,2$  кДж/моль, чем для реакции (20): значение свободной энергии Гиббса для реакции (20),  $\Delta G_{1573K}^\circ = -90,7$  кДж/моль. Протекание реакции (19) нежелательно, ввиду концентрирования свинца в конвертерном шлаке и снижения его извлечения в пыль.

Полученные результаты показывают, что поведение свинца в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов, в основном, определяется протеканием реакций (16), (17) и (19). Это ведет к повышению содержания свинца в шлаке.

Механизм окисления сульфида цинка можно описать системой реакций:



Изменение свободной энергии Гиббса и константы реакций (21) – (23) от температуры показаны на рисунок 23.

Механизм окисления сульфида цинка повторяет ход окисления сульфида свинца. Так, образование силиката оксида цинка по реакции (21), как видно на рисунке 23, имеет предпочтительный характер, чем реакции прямого окисления сульфида цинка до оксидов цинка по реакциям (22) и (23). Наиболее приемлемой реакцией в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов является реакция (23), способствующая возгонке цинка в виде его оксида в пыль. Однако, в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов следует ожидать преимущественного протекания реакций (21) и (22). Значения свободной энергии Гиббса при температуре 1573 К для реакций (21), (22), (23) составляют:  $\Delta G_{1573\text{К}}^\circ = -703,2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta G_{1573\text{К}}^\circ = -504,16 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta G_{1573\text{К}}^\circ = -393,37 \text{ кДж/моль}$ , соответственно.

Поведение сульфида железа не требует детального анализа, ввиду достаточной изученности механизма его окисления.

Проведенный термодинамический анализ основных реакций окисления сульфидов цветных металлов и интерметаллидов меди, применительно к условиям процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов в интервале температур 1373...1573 К показывает, что достичь высоких показателей по извлечению меди в черновую медь, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в пыль не представляется возможным.

Для обеспечения благоприятных условий для глубокой возгонки примесей – свинца, цинка, мышьяка и сурьмы необходимо оптимизировать расход воздуха и кварца. Это позволит повысить извлечение примесей в пыль, что благоприятно скажется на улучшение качества черновой меди и конвертерного шлака.

## 2.5 Выводы по главе

– На основании комплексных исследований получены новые данные по формам нахождения цветных и сопутствующих металлов в исходном медно-свинцовом штейне и продуктах конвертирования. Установлена высокая доля в штейнах интерметаллидов меди с мышьяком и сурьмой (до 15 % от общего содержания меди в штейне). Наличие интерметаллидов смещает состав штейнов в сторону сильной металлизации.

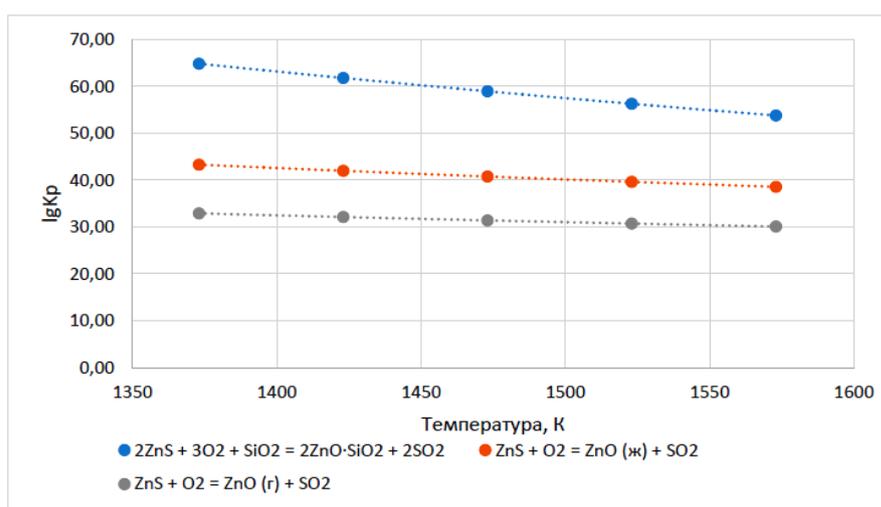
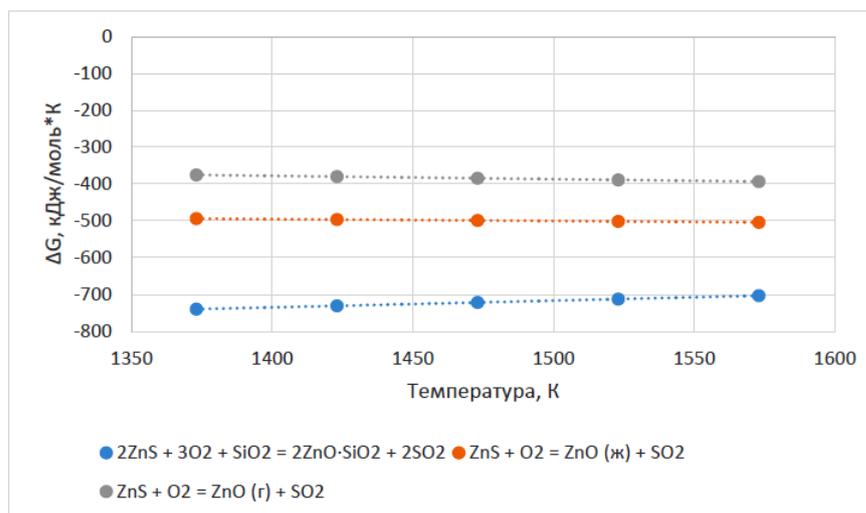


Рисунок 23 - Зависимость свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) и константы реакций (21) – (23) от температуры

– На основании новой методики расчета определена степень металлизации медно-свинцовых штейнов. Установлено, что содержание мышьяка в штейне оказывает существенное влияние на формирование конечного состава штейна: увеличение содержания мышьяка в штейне ведет к росту степени металлизации штейна за счет повышения доли интерметаллидов меди с мышьяком.

– На основании термодинамического анализа изучено поведение соединений цветных и сопутствующих металлов-примесей в интервале температур 1373...1573К, характерных для процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов. Показано, что в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов достичь высокого селективного извлечения меди в черновую медь, а свинца, цинка, мышьяка и сурьмы – в пыль, не представляется возможным.

– Для обеспечения благоприятных условий – максимальной возгонки примесей свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в пыль, необходимо изыскание

НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ КОНВЕРТИРОВАНИЯ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ.

### 3 ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ Cu–Pb–Fe–S–O В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

#### 3.1 Краткий обзор исследований по растворимости кислорода в медных штейнах

Определение растворимости кислорода в штейнах сводится к изучению равновесия системы штейн – газовая фаза. Всестороннее изучение этой системы диктуется, прежде всего, необходимостью выявления характера взаимодействия между ее компонентами, и определения количественной зависимости кислорода от состава штейна.

Термодинамика системы Cu–Fe–S–O традиционных медных плавков на штейн в литературе изучена достаточно полно [47-56]. Впервые данные о содержании кислорода в заводских штейнах были получены в начале 30-х годов прошлого столетия, где указывалось о присутствии кислорода в штейнах исключительно в виде магнетита. Позже, в работах Drummond'a на основании химического метода анализа кислород в штейне обнаружен также и в форме FeO. Автором сделан вывод, что, состав медных штейнов лежит внутри области  $Cu_2S - FeS - Fe_3O_4 - FeO$ .

Авторы работ [49, с.443, 50, с.963, 51, с.268, 52, с.625, 53, с.14] содержание кислорода в медных штейнах определяли непосредственным восстановлением его водородом. Другие – путем исследования химического и фазового состава кристаллизованных штейнов с последующим пересчетом его на содержание FeO и/или  $Fe_3O_4$ , наличие которых в твердых штейнах определяли экспериментальным путем.

Вопрос о растворимости и формах нахождения кислорода в медных штейнах до сих пор остается дискуссионным. Наибольший интерес представляет изучение квазитройной системы  $Cu_2S-FeS-FeO$ , представляющий основные компоненты составов промышленных медных штейнов. Детальные исследования этой системы проведены в работе [54, с.3], где на основании полученных результатов построена равновесная диаграмма состояния. При построении диаграммы авторы предположили, что в медных штейнах растворено больше закиси железа, чем магнетита, вследствие восстановления последнего сульфидом железа.

В работе [57] высказано предположение о возможности растворения кислорода в штейне исключительно в форме магнетита. В работах [58, 59] установлено наличие кислорода в штейнах в форме магнетита ( $Fe_3O_4$ ) и вюстита (FeO), растворимость которых в штейнах растет с повышением содержания FeS в штейне. При этом утверждается, что содержание магнетита всецело определяется содержанием FeS в штейне, а  $Cu_2S$  не растворяет заметных количеств оксидов железа.

Одним из распространенных способов изучения растворимости кислорода в штейнах является метод газового потока, который широко использован в ряде работ [60, 61]. В работе [59, с.43] для определения растворимости кислорода в медных штейнах смесь сульфидов меди и железа

приводили в контакт с газовой фазой  $\text{SO}_2\text{-CO}$ , заданного состава. Эксперименты проводили при температурах 1421, 1520, 1619 К. Авторами установлено, что при температуре 1421 К составу штейна содержащего, % масс.: 68 Cu, 9 Fe и 23 S соответствует растворимость кислорода  $\sim 0,2$  %. Установлено, что с увеличением содержания сульфида железа в штейне растворимость кислорода в нем повышается. В штейнах состава 38 % Cu, 33 % Fe и 25 % S растворяется 2,8 % кислорода.

В работе [61, с.25] на основании детального изучения системы Cu-Fe-S-O впервые была построена изотермическая ее модель. Авторы изучали равновесные отношения компонентов на линии, соответствующей насыщению сплава магнетитом, при давлении  $P_{\text{SO}_2} + P_{\text{S}_2} = 1 \text{ атм.}$  Установлено, что содержание растворенного кислорода в штейне возрастает с повышением содержания железа в нем.

Обширные исследования проведены в работе [62]. Суть использованной методики заключалась в следующем. Синтетические штейны приводили в контакт с магнетитом и газообразным  $\text{SO}_2$  при давлении 1 атм. Эксперименты проводили в температурном интервале от 1458 до 1723 К, плавление при этом происходило в области  $\text{Cu}_2\text{S-FeS-FeO}$  системы Cu-Fe-S-O. Содержание кислорода в штейне при плавке регулировалось протеканием реакции:  $3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS} = 10 \text{ FeO} + \text{SO}_2$ . В результате исследований авторы установили зависимость содержания кислорода и серы в медных штейнах от содержания меди в штейне и подтвердили результаты предыдущих исследований: содержание растворенного кислорода в медных штейнах уменьшается с ростом содержания меди. Также авторами была установлена и другая зависимость: содержание кислорода в штейнах с ростом температуры растет.

Большое внимание в работе уделено исследованию форм нахождения кислорода в медных штейнах. Этот вопрос в работе решался посредством рентгенографических исследований, а также выделения оксидной части штейнов путем их естественного отстаивания в жидком виде. Это позволило установить авторам новые закономерности. Метод отстаивания позволил авторам определить содержание двух- и трехвалентного железа в оксидной части, что указывало на присутствие кислорода в штейнах в форме магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и вюстита ( $\text{FeO}$ ).

Рентгеноструктурные исследования, проведенные по порошковому методу в камерах Дебуа-Шеррара с помощью фильтруемого излучения, позволили установить в образцах магнетит и вюстит. Других соединений оксидов авторы не обнаружили. По утверждению авторов, несмотря на то, что количественное определение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$  не проводилось, по интенсивности линий можно определить количественно соотношение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$ . При температуре 1458 К непрерывно возрастает интенсивность линий магнетита по всей области концентрации.

На рисунке 24 показаны результаты исследований различных авторов по изучению растворимости кислорода в медных штейнах в зависимости от их состава.

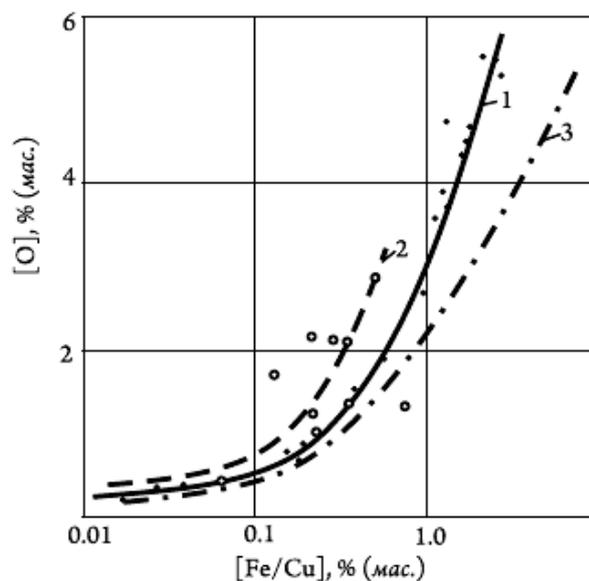


Рисунок 24 - Зависимость растворимости кислорода от состава штейна

1 – [60, с.45]; 2 – [52, с.611]; 3 – [54, с.3]; ○ – [59, с.43]; • – [55, с.35].

Наблюдаемый ход кривых показывает относительно хорошую согласованность результатов: растворимость кислорода в штейне падает с увеличением содержания  $\text{Cu}_2\text{S}$  в штейне. Однако в области высоких концентраций сульфида меди в штейне виден большой разброс данных, обусловленный как использованием различных методик, так и различными условиями ведения плавок. При этом трудно оценить, какие из полученных данных можно считать наиболее надежными и достоверными.

Анализ литературных данных показывает, что большинство исследований проводилось с медными штейнами, содержащими более 25 % меди. Несмотря на имеющийся обширный материал по изучению составов штейнов, среди исследователей, даже в пределах хорошо изученной системы  $\text{Cu-Fe-S-O}$ , нет единого мнения. Это вызывает необходимость изыскания более точных методик по определению содержания кислорода в штейнах, установления форм его нахождения и количественных их соотношений. Решение данного вопроса позволило бы определить содержание кислорода в полиметаллических штейнах, изучение термодинамики которых имеет принципиальное значение для металлургических предприятий.

Для свинцового производства Казахстана большой теоретический и практический интерес представляет вопрос изучения состава медно-свинцовых штейнов, получаемых в свинцовом производстве ТОО «Казцинк». Развитие пирометаллургических способов производства свинца из различных видов свинцового сырья явилось предпосылкой для создания специальной отдельной переработки всех свинцовых полупродуктов и оборотных материалов с использованием технологии шахтной сократительной плавки (ШСП) с получением медно-свинцовых штейнов (технология производства до 2012 г.).

Процесс сопровождается низкими технологическими показателями, на значения которых, безусловно, значительное влияние оказывают составы получаемых штейнов [37, с.10, 63, 64, 65].

### 3.2 Термодинамический анализ взаимодействия компонентов медно-свинцовых штейнов с газовой фазой

За основу термодинамического анализа возможных реакций, протекающих в системе медно-свинцовый штейн – газовая фаза, принят механизм взаимодействия компонентов медно-свинцового штейна с газовой фазой, который можно описать системой реакций, приведенных в таблице 5 [37, с.10, 66].

Таблица 5 – Результаты расчетов свободной энергии Гиббса реакций, протекающих при взаимодействии компонентов медно-свинцовых штейнов с газовой фазой при T=1523 К

№	Реакции	$\Delta G_T$ , кДж/моль	$\Delta G_{1523\text{ К}}$ , кДж/моль
1	$\text{FeS} + 7/4\text{O}_2 = 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$	$-679\,369 + 185,75 T$	-396 472
2	$\text{FeS} + 5/3\text{O}_2 = 1/3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	$-609\,390 + 144,98 T$	-388 515
3	$\text{FeS} + 3/2\text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$	$-506\,321 + 107,55 T$	-342 522
4	$\text{FeS} + 10\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	$148\,760 - 285,90 T$	-286 665
5	$\text{FeS} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7\text{FeO} + \text{SO}_2$	$339\,142 - 246,40 T$	-36 125
6	$\text{FeO} + 1/6\text{O}_2 = 1/3 \text{Fe}_3\text{O}_4$	$-103\,097 + 37,50 T$	-45 984
7	$\text{PbS} + 3/2 \text{O}_2 = \text{PbO} + \text{SO}_2$	$-496\,011 + 141,60 T$	-280 354
8	$\text{PbO} + \text{FeS} = \text{PbS} + \text{FeO}$	$37\,725 - 67,44 T$	-64 986
9	$\text{PbS} + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{PbO} + 6\text{FeO} + \text{SO}_2$	$-42\,370 - 92,40 T$	-183 095

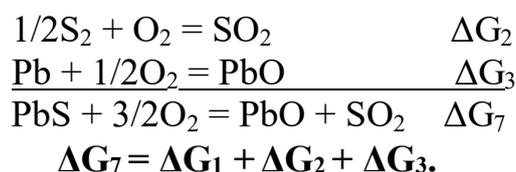
Термодинамические расчеты окисления сульфида железа по реакциям 1-5 и реакции окисления вюстита 6 таблицы 5 проводили суммированием реакций с известными значениями свободной энергии Гиббса, которые достаточно полно освещены в технической литературе.

За стандартное состояние соединений железа принято – чистый жидкий сульфид ( $\text{FeS}_{\text{ж}}$ ) и оксид железа ( $\text{FeO}_{\text{ж}}$ ). Известные зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для  $\text{FeS}_{\text{тв.}}$  и  $\text{FeO}_{\text{тв.}}$  были пересчитаны на стандартные состояния  $\text{FeS}_{\text{ж}}$  и  $\text{FeO}_{\text{ж}}$ . Термодинамические характеристики реакции образования жидкого FeS и FeO определяли с учетом температур их плавления по значению  $\Delta H_{\text{пл}}$  по уравнению:

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T(\Delta H_{\text{пл}} / \Delta T_{\text{пл}}). \quad (24)$$

Изменение свободной энергии Гиббса для реакции 7 таблицы 5 определяли суммированием реакций с известными значениями свободной энергии Гиббса. Для расчета были выбраны реакции:





Значения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  и  $\Delta G_3$  приняты по данным работы [67].

Расчет свободной энергии Гиббса для реакции 8 таблицы 5 проводили по величинам тепловых эффектов и абсолютным значениям энтропии веществ, участвующих в реакции при стандартных условиях чистый жидкий оксид и сульфид.

Аналогичным способом определяли изменение свободной энергии Гиббса для реакции 9.

Высокие значения свободной энергии Гиббса для реакций окисления FeS свидетельствуют о наибольшем сродстве железа к кислороду, чем у меди и свинца. Как показывают термодинамические расчеты вероятность протекания реакций 1-4 и 7, равновероятны. Растворение кислорода в медно-свинцовых штейнах в форме гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) исключается, ввиду интенсивного протекания реакций 4 и 9, а также реакции 5. Кроме того, в отсутствие шлаковой фазы ( $\text{SiO}_2$ ), вюстит может окисляться до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по реакции 6. Незначительное расхождение значений энергии Гиббса для реакции окисления сульфида железа и сульфида свинца свидетельствует о возможности преимущественного окисления и сульфида свинца до его оксида по реакции 7. В свою очередь, PbO может вступать во взаимодействие с FeS по реакции 8, которая ввиду большего сродства железа к кислороду, чем свинец, сильно смещена в сторону образования вюстита.

Таким образом, можно утверждать, что кислород в медно-свинцовых штейнах растворяется в форме вюстита ( $\text{FeO}$ ) и магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Их количественное соотношение в значительной степени определяется протеканием реакций 2, 3 и 6-8 указанных в таблице 5.

### 3.3 Растворимость кислорода в медно-свинцовых штейнах

#### 3.3.1 Методы исследования

В основе исследования равновесия системы медно-свинцовый штейн – газовая фаза лежит метод динамического газового потока смеси  $\text{CO}_2\text{--CO--SO}_2$ , который приведен в контакт с медно-свинцовыми штейнами различного состава. В опытах использована смесь газов состава, % об.: 17  $\text{SO}_2$ , 71  $\text{CO}_2$  и 12  $\text{CO}$ , которая задавала требуемые значения  $P_{\text{O}_2}=2,74 \cdot 10^{-4}$  Па и  $P_{\text{S}_2}=1,45 \cdot 10^2$  Па.

В основу расчетов равновесной газовой фазы в системе  $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{SO}_2$  при  $P_{\text{общ}}=1$  атм. положены базовые принципы, изложенные в работах [68, 69, 70], позволяющие определять значения  $P_{\text{O}_2}$  и  $P_{\text{S}_2}$  в зависимости от состава газовой смеси:

$$\lg P_{O_2} = 7,898 + 0,109 \cdot (CO_2/CO) - 4,156 (SO_2) - 21458/T + 0,158 \ln (CO_2/CO) + 1,389 \ln (SO_2) - 4,22 \cdot 10^{-2} (CO_2/CO)^2 + 3,221 \cdot (SO_2)^2, \quad r = 0,95; \quad (25)$$

$$\lg P_{S_2} = -1,618 - 0,12 \cdot (CO_2/CO)^2 + 0,388 (SO_2) + 1779/T - 6,03 \cdot 10^{-2} \ln (CO_2/CO) + 0,437 \ln (SO_2) + 8,65 \cdot 10^{-4} (CO_2/CO)^2 - 2,079 \cdot (SO_2)^2, \quad r = 0,99. \quad (26)$$

где:  $CO_2, CO$  – исходное содержание  $CO_2$  и  $CO$  в газовой смеси, % об.;  
 $SO_2$  – исходное содержание  $SO_2$  в смеси, % об.;  
 $T$  – температура, К.

Синтетические штейны готовили смешиванием чистых сульфидов меди, свинца и железа в расчете на требуемое суммарное содержание меди и свинца. Составы медно-свинцовых штейнов изменяли в пределах области изменения составов реальных штейнов. Содержание меди в штейнах изменялось от 10 до 45 % (масс.), а свинца – от 10 до 30 % (масс.). Отношение меди к свинцу фиксировали в двух уровнях –  $Cu/Pb=1,0$  и  $Cu/Pb=1,5$ .

Наряду с исследованиями с синтетическими штейнами проведено изучение составов заводских медно-свинцовых штейнов ТОО «Казцинк».

Для исследований было отобрано 13 проб медно-свинцовых штейнов. Предварительно реальные штейны были подвергнуты плавке ( $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в атмосфере инертного газа ( $Ar$ ). Тигель с расплавом при данной температуре выдерживали в течении 20 мин, после чего, тигель извлекали из печи и подвергали водной закалке. После разделяли сульфидную фазу от оксидной части. Полученную сульфидную фазу подвергали химическому методу анализа на содержание в них цветных металлов, общего содержания железа ( $Fe_{\text{общ}}$ ), двухвалентного железа ( $Fe^{2+}$ ) и железа, связанного в сульфид ( $Fe_S$ ). Количественные соотношения вюстита и магнетита в реальных штейнах определяли пересчетом  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на  $FeO$  и  $Fe_3O_4$ , соответственно.

С целью уточнения результатов и повышения их достоверности пробы штейнов, полученные после опытов, были подвергнуты дополнительным минералогическим исследованиям и фазовому анализу.

Минералогические исследования проведены с использованием микроскопа Neofot (Carl Zeiss AG, Germany). Микро- и морфологический анализ поверхности отдельных проб штейнов проведен с использованием электронного растрового микроскопа JEOL EDS System (USA).

Исследование фазового состава проб штейнов проведены на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Условия съемки дифрактограмм:  $U=35 \text{ кВ}$ ;  $I=20 \text{ мА}$ ; съемка  $\theta-2\theta$ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб штейнов с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллизованных фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет их содержания.

Во всем исследованном интервале изменения составов штейнов в полученных после опытов пробах штейнов обнаружены две кислородсодержащие фазы железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и сульфиды меди, свинца и железа. Полученные результаты показали хорошую сходимость с результатами исследования проб штейнов, полученных методом химического анализа.

### 3.3.2 Схема установки и методика проведения экспериментов

Схема установки для исследования равновесия системы медно-свинцовый штейн – газовая фаза в условиях контролируемых значений парциального давления кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ) и серы ( $P_{\text{S}_2}$ ), показана на рисунке 25.

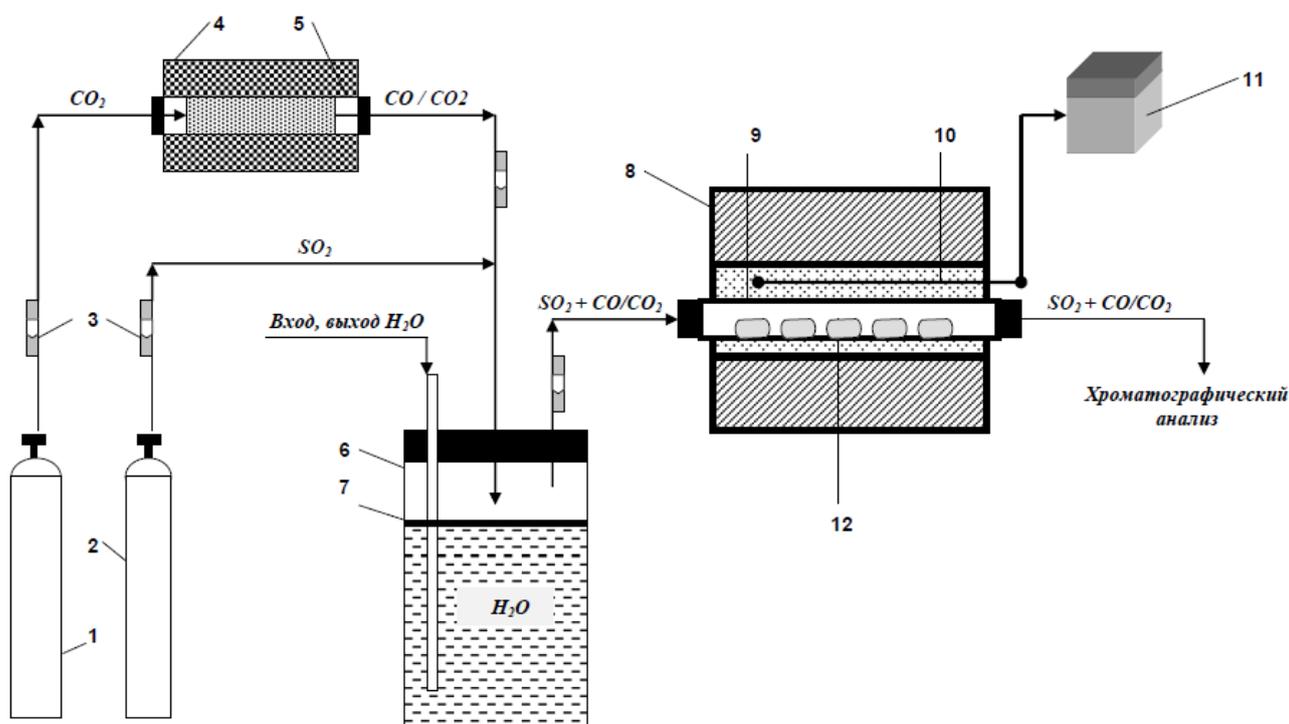


Рисунок 25 - Общая схема динамического метода газового потока для исследования равновесия системы медно-свинцовый штейн – газовая фаза:

- 1 – баллон  $\text{CO}_2$ ; 2 – баллон  $\text{SO}_2$ ; 3 – ротаметры; 4 – трубчатая печь; 5 – реактор с углем;
- 6 – емкость для набора газовой смеси  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ; 7 – слой масла;
- 8 – нагревательная печь; 9 – кварцевый реактор; 10 – термопара ПП-1;
- 11 – потенциометр КСП-4; 12 – лодочки с навеской штейнов.

#### Методика проведения экспериментов.

Навески исходных медно-свинцовых штейнов загружались в лодочки из алунда (12) и помещались в кварцевый реактор (9), который затыкался с противоположных сторон пробками, снабженными дырочками для входа и выхода газовой смеси. В рабочую зону кварцевого реактора одновременно загружается до пяти лодочек с исходной навеской. Перепад температуры по всей длине рабочей зоны минимален и составляет не более  $\pm 10^\circ \text{C}$  от заданной

температуры. Измерение температуры осуществляется термопарой ПП-1 (10) и контролируется потенциометром КСП-4 (11).

После загрузки лодочек, кварцевый реактор (9) с противоположных сторон затыкается пробками, предназначенными для входа и выхода газовой смеси. Далее на кварцевый реактор (9) надвигается печь (8), и осуществляется ее нагрев до заданной температуры.

Подача заранее приготовленной газовой смеси  $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$  заданного состава начинается с началом нагрева печи. Расход газовой смеси в течение всего эксперимента поддерживается постоянным и составляет 1 л/ч.

По истечении необходимого времени печь (8) отключается. подача газовой смеси в реактор прекращалась после полного остывания печи.

По истечении необходимого времени штейны извлекали из печи и подвергали химическому анализу на содержание в них цветных металлов, общее содержание железа ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ), двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и железа, связанного в сульфид ( $\text{Fe}_s$ ). Содержание железа, связанного в магнетит ( $\text{Fe}^{3+}$ ), определяли расчетным путем исходя из выражения:  $(\text{Fe}^{3+}) = \text{Fe}_{\text{общ}} - (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}_s)$ . Количественные соотношения вюститита и магнетита в штейнах определяли пересчетом  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , соответственно.

Предварительными опытами было установлено, что равновесие в системе медно-свинцовый штейн – газовая фаза достигается в течение 7 ч. Достижение равновесия в системе определялось постоянством состава газовой фазы на выходе из реактора, которая фиксировалась с помощью хроматографического анализа. Общая продолжительность всех проведенных опытов составляла 8 ч при расходе газовой смеси 1 л/ч.

Навеска штейна во всех опытах была постоянной и составляла 300 г. Исходные штейны приводили в контакт с газовой смесью  $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$  при температуре 1573 К.

Значения кислородного и серного потенциалов во время экспериментов поддерживались на уровне  $P_{\text{O}_2}=10^{-4}$  Па и  $P_{\text{S}_2}=10^2$  Па, соответственно. Постоянство их значений достигалось путем набора и использования заранее приготовленной газовой смеси в специальную емкость (6) заданного состава, % об.: 17  $\text{SO}_2$ , 71  $\text{CO}_2$  и 12  $\text{CO}$ .

Каждый опыт дублировали по три раза с целью достижения воспроизводимости и точности получаемых результатов.

### 3.3.3 Результаты и их обсуждение

Результаты исследований растворимости кислорода в синтетических медно-свинцовых штейнах (опыты №1–№12) и в промышленных штейнах (опыты №13–№25), приведены в таблице 6.

Общее содержание кислорода в штейнах вычисляли как сумму кислорода, связанного с железом в вюстит ( $\text{FeO}$ ) и магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Таблица 6 – Результаты составов медно-свинцовых штейнов, полученных после опытов

№ оп.	Исходный штейн		Состав штейна после опытов, % масс.							
	Cu / Pb	Cu+Pb	Cu	Pb	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>s</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	O
1	1	25,03	13,79	11,24	48,98	39,87	4,12	4,79	1,16	2,99
2	1	30,15	16,23	13,92	39,82	32,68	3,28	3,86	1,18	2,41
3	1	34,77	17,9	16,87	40,94	34,6	2,64	3,7	1,40	2,16
4	1	43,85	22,8	21,05	35,87	31,84	1,42	2,61	1,84	1,39
5	1	49,59	26,3	23,29	33,43	27,24	0,98	2,42	2,47	1,2
6	1	62,62	31,75	30,87	9,21	7,55	0,57	1,53	2,68	0,74
7	1,5	24,85	15,21	9,64	46,18	38,49	4,32	3,57	0,83	2,59
8	1,5	36,04	22,41	13,63	39,16	33,41	3,13	2,62	0,84	1,89
9	1,5	45,97	28,87	17,1	30,2	26,32	2,18	1,7	0,78	1,27
10	1,5	54,71	32,62	22,09	19,1	15,8	1,22	1,02	0,84	0,73
11	1,5	70,12	44,42	25,7	5,62	4,58	0,6	0,44	0,73	0,34
12	1,5	74,84	46,23	28,58	4,05	3,23	0,48	0,32	0,67	0,26
13	1,2	55,06	29,95	25,11	12,83	10,12	1,1	1,64	1,49	0,92
14	1	56,6	26,6	30	11,35	8,97	0,9	1,48	1,64	0,82
15	1,5	57,6	34,3	23,29	12,43	9,82	1,08	1,53	1,42	0,89
16	1,1	57,7	30,7	27	11,1	8,8	0,97	1,33	1,37	0,79
17	1,8	59,16	44,33	24,83	13,28	10,73	1,3	1,3	1,00	0,86
18	1,1	61,9	32,55	29,34	8,94	7,24	1,01	0,69	0,68	0,55
19	1,4	62,35	36,19	26,16	8,29	6,5	0,9	0,89	0,99	0,6
20	1,5	62,66	38,13	24,53	7,81	5,26	0,74	0,78	1,05	0,51
21	1,6	64,61	40,25	24,36	9,49	7,6	1,06	0,83	0,78	0,62
22	1,5	64,93	38,6	26,33	7,63	6,02	0,84	0,77	0,92	0,53
23	1,3	67,28	38,54	28,74	5,96	4,8	0,7	0,46	0,66	0,37
24	1,6	69,39	42,97	26,42	8,88	6,9	0,8	1,18	1,48	0,68
25	1,2	71,65	38,8	32,85	4,94	3,6	0,56	0,83	1,48	0,48

Анализ количественной зависимости общего содержания кислорода от состава штейна (рисунок 26) показывает, что содержание кислорода в медно-свинцовых штейнах находится в прямой зависимости от содержания в них цветных металлов и железа (для наглядности указанные зависимости показаны на одном рисунке).

На рисунке 26 видно, что максимальное содержание кислорода (3 %) в медно-свинцовых штейнах достигается в пограничной системе Fe–S–O, которая в зависимости от изменения состава штейна в сторону уменьшения в них содержания железа, убывает до 0,3 %.

В результате математической обработки получено уравнение множественной корреляции, позволяющее прогнозировать содержание кислорода в медно-свинцовых штейнах в зависимости от их состава:

$$[O] = 3,38 - 0,044 [Cu+Pb] + 0,01 [Fe]_s, \quad r = 0,97 \quad (27)$$

где: Cu, Pb, Fe<sub>s</sub> – содержание меди, свинца и сульфида железа в штейне, %.

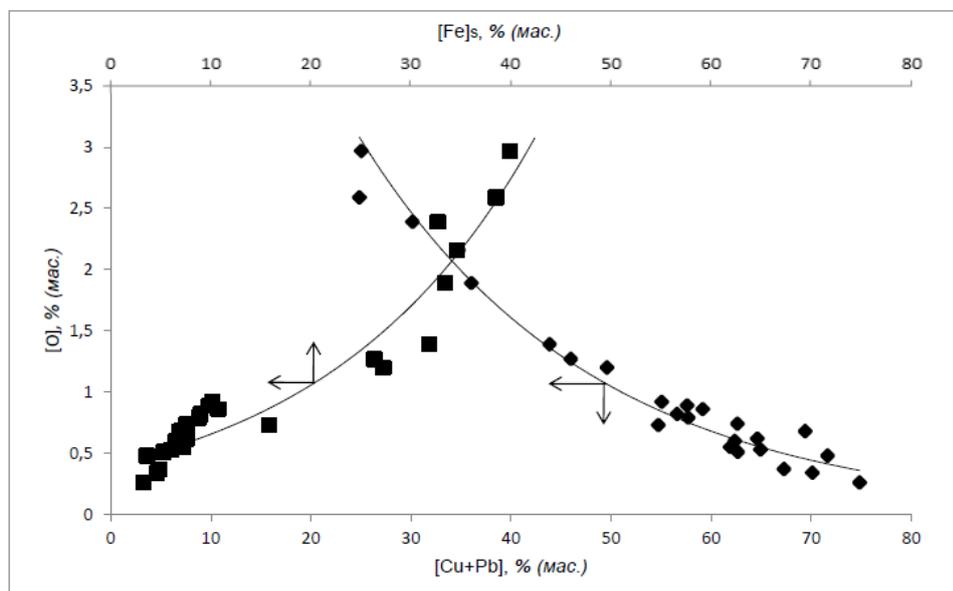


Рисунок 26 - Зависимость содержания кислорода в штейнах от содержания цветных металлов и железа в нем

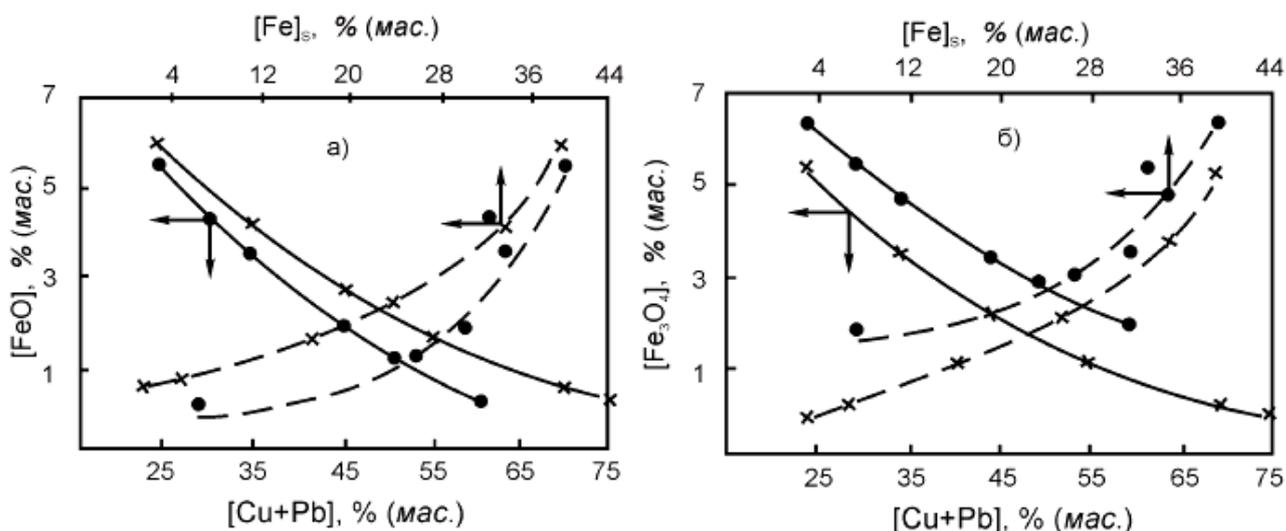
Полученные результаты позволяют определить содержания FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в медно-свинцовых штейнах и установить количественные их соотношения.

### 3.4 Формы нахождения кислорода в медно-свинцовых штейнах

Зависимости содержания FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> от содержания цветных металлов и железа, связанного в сульфид, показаны на рисунке 27.

Нетрудно видеть, что характер полученных кривых аналогичен закономерностям изменения содержания кислорода в зависимости от состава штейна (рисунок 26). Содержание FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в медно-свинцовых штейнах увеличивается с повышением в них концентрации железа, связанного в сульфид. В штейнах с повышенным содержанием сульфида свинца, содержание Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> выше, чем содержание FeO (опыты №1 - №6).

Снижение содержания PbS в медно-свинцовых штейнах (опыты №7 - №12) за счет повышения отношения Cu:Pb от 1 до 1,5, ведет к росту в них содержания FeO и снижению содержания Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Увеличение содержания цветных металлов в медно-свинцовых штейнах снижает, как содержание в них FeO, так и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При повышенных концентрациях сульфида свинца происходит замещение анионов кислорода, связанного в вюстит, на анионы серы, связанные в PbS. Кислород, связанный в магнетит, практически серой не замещается.



Рисунке 27 - Изменение содержания FeO (а) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (б) от содержания цветных металлов и железа, связанного в сульфид:

• – Cu : Pb = 1; x – Cu : Pb = 1,5.

Образование Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> определяется протеканием реакции 2, а его снижение – уменьшением концентрации FeS в медно-свинцовых штейнах. Протекание реакции 6 не окажет существенного влияния в силу замещения анионов кислорода, связанного в вюстит, на анионы серы, связанные в сульфид свинца. Данное обстоятельство поясняется следующим. Представим константы равновесия для реакций 2, 6 таблицы 5 в виде:

$$K_2 = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} p_{\text{SO}_2} / (a_{\text{FeS}} \cdot p_{\text{O}_2}^{5/3}); \quad (28)$$

$$K_6 = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} / (a_{\text{FeO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/6}). \quad (29)$$

В условиях равновесия системы медно-свинцовый штейн–газовая фаза значения  $K_2$  и  $K_6$  равны. Приравняв правые части уравнений (28), (29), и решая их относительно  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  (при  $P_{\text{O}_2}$  и  $P_{\text{S}_2} = \text{const}$ ), получим:

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} = a_{\text{FeS}} \cdot a_{\text{FeO}}. \quad (30)$$

Значение константы равновесия для реакции 3 имеет вид:

$$K_3 = (a_{\text{FeO}} \cdot p_{\text{SO}_2}) / (a_{\text{FeS}} \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}) = a_{\text{FeO}} / a_{\text{FeS}}. \quad (31)$$

Решая уравнение (31) относительно  $a_{\text{FeO}}$  и подставив его значение в выражение (30), после замены активности магнетита и сульфида железа на произведение их мольной доли и коэффициента активности  $a = N \cdot \gamma$ , получим:

$$N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} = K_3 \cdot N_{\text{FeS}}^2 \cdot \gamma_{\text{FeS}}^2 / \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} \quad (32)$$

Из выражения (32) следует, что содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в медно-свинцовых штейнах определяется мольной долей  $\text{FeS}$ . Увеличение содержания цветных металлов в медно-свинцовых штейнах ведет к снижению в них содержания  $\text{FeS}$ , следовательно, уменьшается и содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что видно на рисунке 28.

С увеличением концентрации  $\text{PbS}$  в штейне наблюдается плавное снижение содержания в них  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Полученный характер зависимости представляется вполне естественным: с увеличением содержания  $\text{PbS}$  в штейне, содержание  $\text{FeS}$  в штейне снижается.

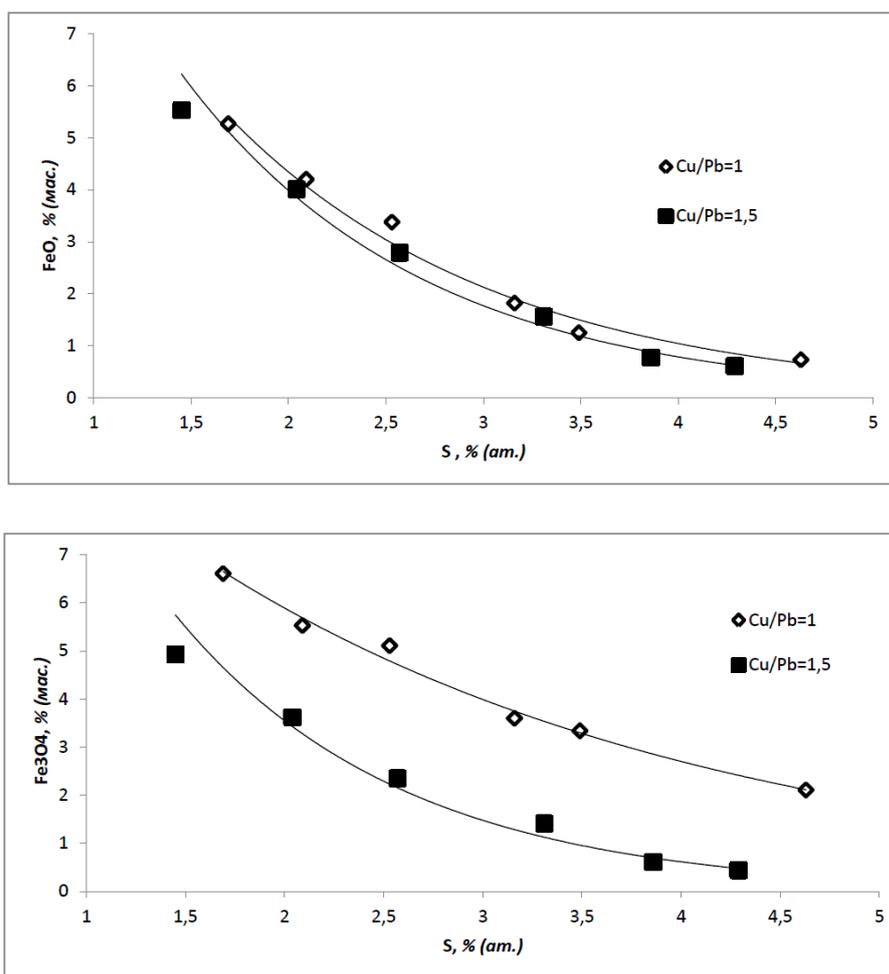


Рисунок 28 - Изменение содержания  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в зависимости от содержания серы, связанной в  $\text{PbS}$

Следовательно, доля вюститита, образующаяся по реакции 3, будет снижаться. Тогда, характер зависимости  $\text{FeO}$  от серы, представленный на рисунке 28, должен выглядеть в виде прямой. Однако, в нашем случае, следует ожидать превалирования реакции 7 с образованием оксида свинца. При этом учитывая, что сродство кислорода к железу выше, чем сродство свинца к кислороду, можно ожидать сильное смещение реакции 8 в правую сторону – в

сторону образования вюстита. Дополнительное количество образующегося вюстита по реакции 8 будет вносить свой вклад на конечное его содержание. Это подтверждается и следующими соображениями.

Запишем константы равновесия для реакций 3 и 7:

$$K_3 = \frac{a_{FeO} \cdot P_{SO_2}}{a_{FeS} \cdot P_{O_2}^{3/2}}, \quad (33)$$

$$K_7 = \frac{a_{PbO} \cdot P_{SO_2}}{a_{PbS} \cdot P_{O_2}^{3/2}}. \quad (34)$$

В условиях равновесия системы  $K_3 = K_7$ . Тогда приравнивая правые части выражений (33) и (34), получим:

$$\frac{a_{FeO} \cdot P_{SO_2}}{a_{FeS} \cdot P_{O_2}^{3/2}} = \frac{a_{PbO} \cdot P_{SO_2}}{a_{PbS} \cdot P_{O_2}^{3/2}}. \quad (35)$$

Принимая  $P_{O_2}$  и  $P_{SO_2} = \text{const}$ , из выражения (35) запишем:

$$a_{FeO} = \frac{a_{PbO} \cdot a_{FeS}}{a_{PbS}}. \quad (36)$$

Таким образом, снижение  $a_{FeO}$  в штейне наблюдается при увеличении  $a_{PbS}$ . Снижение  $a_{FeO}$  в составе штейна влечет за собой уменьшение концентрации магнетита в штейне, по реакции 6.

Повышение концентрации сульфида меди в штейне за счет уменьшения содержания  $PbS$  снижает, как содержание  $FeO$ , так и содержание  $Fe_3O_4$  в штейне. Уменьшение содержания  $Fe_3O_4$  носит ярко выраженный характер, в то время как кривые изменения содержания  $FeO$  сильно сжаты. Содержание  $FeO$  в штейнах незначительно превышает содержание в них  $Fe_3O_4$ . Основное влияние на их количественное изменение в рассматриваемом случае оказывают реакции 6 и 8.

При повышении концентрации  $FeS$  в медно-свинцовых штейнах за счет снижения в них суммарного содержания цветных металлов, содержание  $FeO$  и  $Fe_3O_4$  будет расти. В расплаве доминирует протекание реакций 2 и 3. Увеличение содержания  $PbS$  за счет снижения концентрации сульфида меди в штейне также будет вносить свой вклад в количественное соотношение  $FeO$  и  $Fe_3O_4$ . При увеличении отношения  $Cu:Pb$  от 1 до 1,5 следует ожидать роста содержания  $FeO$  и снижения содержания  $Fe_3O_4$ . Такой характер перераспределения подтверждается зависимостью содержания  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  в медно-свинцовых штейнах от изменения содержания серы, связанной в  $FeS$ , который показан на рисунке 29.

Более крутой характер полученных кривых по сравнению с зависимостями, показанными на рисунке 28, указывает на формирование  $FeO$  и  $Fe_3O_4$  в расплаве за счет протекания реакций 2 и 3.

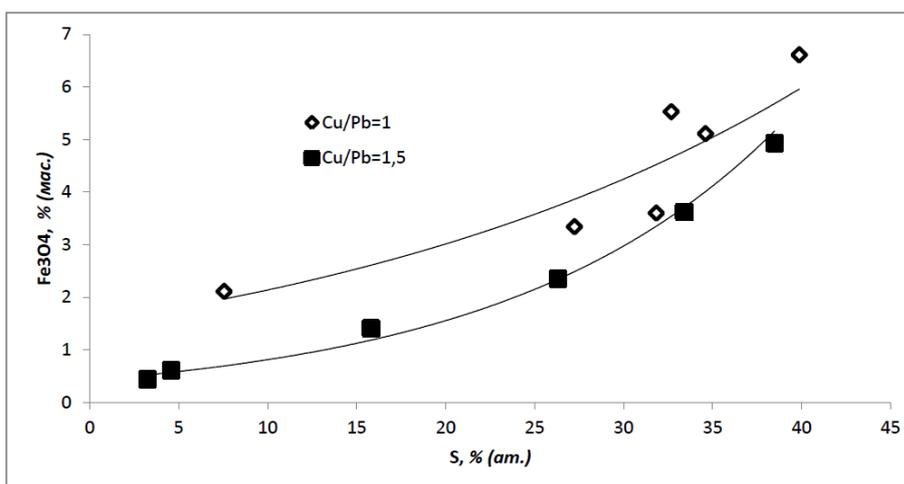
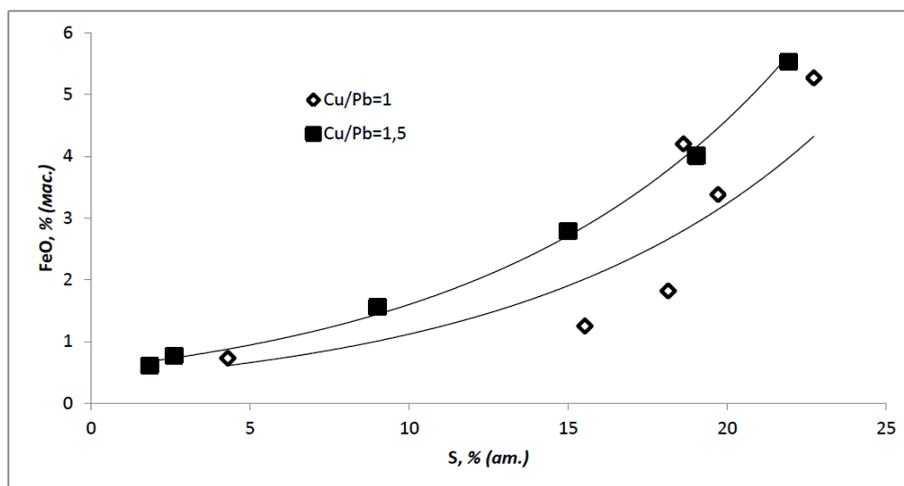


Рисунок 29 - Изменение содержания FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в штейнах в зависимости от содержания серы, связанной в FeS

Сравнительный анализ составов реальных штейнов с синтетическими штейнами показывает, что промышленные медно-свинцовые штейны получены при окислительном и сульфидирующем потенциалах, идентичных значениям, заданным в экспериментальных исследованиях (таблица 6).

В результате математической обработки полученных результатов построены уравнения множественной корреляции, позволяющие адекватно прогнозировать содержания FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в медно-свинцовых штейнах в зависимости от их состава:

$$[\text{FeO}] = 7,653 - 0,102 [\text{Cu+Pb}] - 0,011 [\text{Fe}]_s, \quad r = 0,93, \quad (37)$$

$$[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 11,441 - 0,145 [\text{Cu+Pb}] - 0,037 [\text{Fe}]_s, \quad r = 0,98. \quad (38)$$

Полученные результаты показывают, что медно-свинцовые штейны по своему составу сильно зависят от условий их получения и имеют ряд особенностей.

Таким образом, для определения растворимости кислорода в медно-свинцовых штейнах можно пользоваться уравнением (27).

Количественное соотношение  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в медно-свинцовых штейнах в зависимости от их состава можно прогнозировать с использованием уравнений (37) и (38).

### 3.5 Выводы по главе

– Показано, что при расчетах составов медно-свинцовых штейнов и равновесия системы штейн – газовая фаза необходимо учитывать влияние содержания растворенного в штейнах кислорода. Представление сложной многокомпонентной системы  $\text{Cu-Pb-Fe-S-O}$  в виде квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S-PbS-FeS}$  является упрощенным и не совсем корректным;

– На основании термодинамических расчетов показано, что кислород в медно-свинцовых штейнах присутствует в форме  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , количественное соотношение которых во многом определяет конечный состав медно-свинцовых штейнов и распределение цветных металлов между продуктами конвертирования;

– С использованием новой методики динамического газового потока в условиях контролируемых значений  $P_{\text{O}_2}$  и  $P_{\text{S}_2}$ , определено содержание кислорода в медно-свинцовых штейнах. Установлено, что максимальное содержание кислорода (3 %) в медно-свинцовых штейнах достигается в пограничной системе  $\text{Fe-S-O}$ , которая в зависимости от изменения состава штейна, в сторону уменьшения в них содержания железа, убывает до 0,3 %;

– Экспериментальным путем установлены количественные соотношения  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в медно-свинцовых штейнах и описан их механизм образования. Установлено, что снижение содержания  $\text{PbS}$  в медно-свинцовых штейнах за счет повышения отношения  $\text{Cu:Pb}$  от 1 до 1,5, ведет к росту в них содержания  $\text{FeO}$  и снижению содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Увеличение содержания цветных металлов в медно-свинцовых штейнах снижает, как содержание в них  $\text{FeO}$ , так и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Показано, что при повышенных концентрациях сульфида свинца происходит замещение анионов кислорода, связанного в вюстит, на анионы серы, связанные в  $\text{PbS}$ . Кислород, связанный в магнетит, практически серой не замещается;

– Для прогнозирования содержания кислорода,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в реальных штейнах в зависимости от изменения их состава построены математические уравнения множественной корреляции, которые успешно могут быть применены для анализа технологических показателей и изучения распределения металлов между продуктами конвертирования медно-свинцовых штейнов в условиях ТОО «Казцинк».

#### 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЕДНЕНИЯ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА СУЛЬФИДНЫМ МЕДНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ

Общие закономерности практики прямой переработки сульфидных медных концентратов в конвертерах, рассмотренные в Главе 1 (раздел 1.4) не дают полной картины по теории процесса. Необходимость изучения научных основ физико-химических процессов, протекающих при переработке сульфидных медных концентратов в конвертерах совместно со штейном, вызвана тем, что закономерности распределения металлов оказывают значительное влияние на эксплуатацию конвертера. Следует обратить внимание на следующую особенность: при подаче концентрата на поверхность расплава он практически не успевает нагреться и его химический состав практически не меняется. Высшие сульфиды (пирит, халькопирит) смешиваются в шлаковой ванне, еще не претерпев диссоциации до своих устойчивых сульфидов. Присутствующая в них избыточная сера повышает парциальное давление серы над ванной шлака, что способствует более глубокому восстановлению магнетита в расплаве.

Вполне очевидно, что при переработке высокосернистых медных концентратов в конвертерах необходимо учитывать взаимное влияние сульфидных составляющих, входящих в состав концентрата, с компонентами конвертерного шлака, взаимодействие которых определяют равновесное распределение металлов между продуктами конвертирования [71].

Согласно существующей технологии производства ТОО «Казцинк» конвертерный шлак первого периода возвращается на окислительную плавку с целью доизвлечения меди, свинца и цинка (Глава 2, раздел 2.1). При загрузке конвертерного шлака на окислительную плавку с ним поступает значительное количество магнетита (до 25 %) и примесей (мышьяк, сурьма, свинец). Наличие магнетита в расплаве вызывает определенные технологические затруднения: повышение расхода электроэнергии и топлива и др. Высокие концентрации As и Sb в расплаве уже заведомо снижают качество штейна, что при дальнейшем его конвертировании затрудняет получение черновой меди высокого качества. Поэтому целесообразность снижения содержания магнетита и примесей (As, Sb, Pb) в конвертерных шлаках очевидна. Многие исследователи считают, что использование конвертера возможно исключительно в качестве плавильного агрегата для прямой плавки сульфидных медных концентратов с извлечением меди в одну стадию. На этом принципе построены процессы непрерывного конвертирования и получения черновой меди в одну стадию с использованием автогенных процессов. Однако, как показывает анализ (Глава 1, раздел 1.4), такой подход не совсем эффективен в силу того, что они сопровождаются получением богатых по меди шлаков, которые требуют дополнительной их переработки для извлечения из них ценных металлов.

Одновременное решение двух взаимосвязанных между собой задач, включающие максимальный перевод меди из оксидной формы в сульфидную и полное восстановление магнетита, позволило бы оптимизировать процесс

обеднения конвертерных шлаков в условиях конвертирования и значительно улучшить общие технологические показатели. При этом можно добиться не только обеднения шлаков по цветным металлам, но и обеспечить максимальную возгонку примесей (Pb, As, Sb) в пыль, в форме летучих их соединений – сульфидов [71, с.21].

В работе [72] автор отмечает, что основной принцип обеднения – смена равновесий: равновесия в основном процессе на равновесие в обеднительном агрегате. Автор указывает на необходимость учета не только химического, но и «равновесия по механическим включениям», в котором предполагается присутствие в шлаке взвеси, не успевшей выделиться из-за малых размеров капель. На наш взгляд, многие исследователи не учитывают данного положения. Ярким примером этому могут служить способы обеднения шлаков в электроотстойниках автогенных плавов, и так называемые способы «промывки» шлаков бедным штейном, которые получили широкое распространение в теории и практике обеднения шлаков. Данные способы не дают желаемого эффекта в виду не достаточно полного разделения шлака и штейна и высокого остаточного содержания в них механически увлеченной взвеси штейна после обеднения. Эффекта максимального обеднения шлаков с применением этих способов можно ожидать лишь в том случае, когда они осуществляются в условиях интенсивного перемешивания.

В работе [73] указано, что на кинетику процесса укрупнения капель в расплавах сильное воздействие оказывает принудительное турбулентное перемешивание штейна со шлаком в присутствии извлекающей фазы (штейнов, металлов). К идеальным агрегатам, позволяющим проводить данные приемы по обеднению шлаков, можно отнести горизонтальные конвертера P-S.

При прямой переработке сульфидных медных концентратов и различных серосодержащих полупродуктов в конвертерах совместно со штейном важно следить за тем, чтобы экзотермическая стадия плавки концентрата выполняла функции двух операций: повышение качества конечных продуктов и обеднение конвертерных шлаков. Иными словами, переработка концентратов в конвертерах совместно со штейном должна проводиться не только с целью получения дополнительной продукции (меди), но и должна быть использована для повышения комплексности использования сырья и улучшения качества продуктов конвертирования.

Углубление знаний о физико-химических взаимодействиях, протекающих в конвертере при прямой переработке высокосернистого медного концентрата, требует проведения ряда экспериментальных исследований, которые и явились целью последующих разделов.

#### **4.1 Характеристика исходных материалов**

Для экспериментальных исследований по обеднению конвертерного шлака сульфидным медным концентратом использован конвертерный шлак 1-го периода, полученный в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов в ТОО «Казцинк» и высокосернистый медный концентрат Зырьяновского месторождения Восточно-Казахстанской области.

Характеристики исходного конвертерного шлака и высокосернистого медного концентрата приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Усредненный химический состав исходных материалов

Продукты	Содержание, % (масс.)								
	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	S	As	Sb
Конвертерный шлак 1-го периода	3,83	23,47	4,54	22,73	14,65	1,24	0,12	2,8	0,95
Медный сульфидный концентрат	23,6	2,5	3,4	28,6	3,6	–	31,9	0,1	0,2

Результаты элементного и фазового состава конвертерного шлака, полученные в Главе 2 (раздел 2.4) позволяют рассчитать рациональный его состав (таблица 8), который был использован в последующих этапах исследований.

Таблица 8 – Рациональный состав конвертерного шлака

Компоненты	Cu	Fe	Pb	Zn	As	Sb	SiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CaO	Пр.	Итого:
Cu <sub>2</sub> O	3,83							0,48			<b>4,31</b>
2FeO*SiO <sub>2</sub>		9,53					3,60	2,72			<b>15,85</b>
PbO			3,35					0,26			<b>3,61</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		13,20						5,03			<b>18,23</b>
PbO*SiO <sub>2</sub>			20,12				5,83	1,56			<b>27,51</b>
2ZnO*SiO <sub>2</sub>				4,54			1,53	1,12			<b>7,19</b>
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					1,96			1,05			<b>3,01</b>
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,84			0,27			<b>1,11</b>
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						0,62		0,20			<b>0,82</b>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0,33		0,07			<b>0,40</b>
SiO <sub>2</sub>							3,69				<b>3,69</b>
CaO									1,24		<b>1,24</b>
Прочие										13,03	<b>13,03</b>
<b>Всего:</b>	<b>3,83</b>	<b>22,73</b>	<b>23,47</b>	<b>4,54</b>	<b>2,80</b>	<b>0,95</b>	<b>14,65</b>	<b>12,76</b>	<b>1,24</b>	<b>13,03</b>	<b>100,00</b>

Результатами рентгенофазового анализа порошковой пробы концентрата установлено, что он представлен, в основном, халькопиритом (CuFeS<sub>2</sub>), пиритом (FeS<sub>2</sub>), сульфидами меди и железа и др. (рисунок 30).

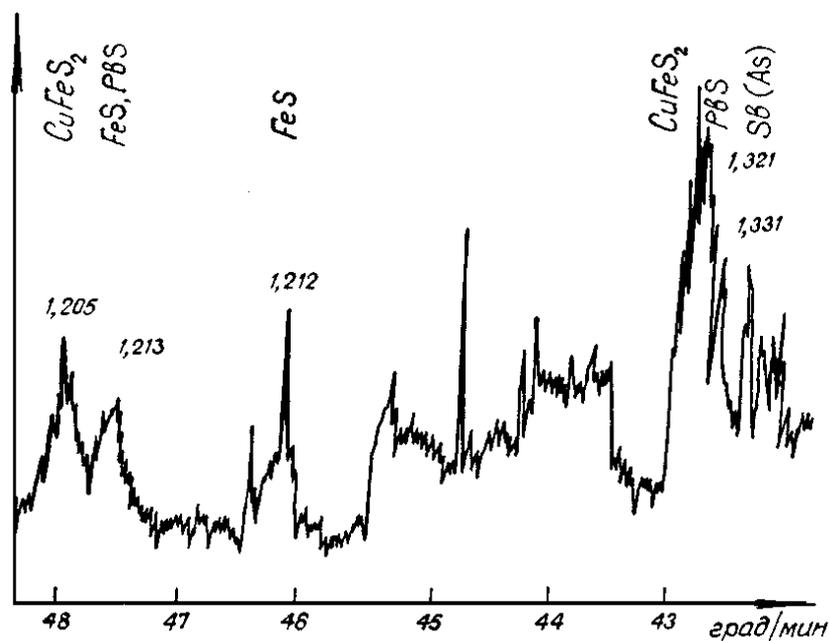


Рисунок 30 - Дифрактограммы сульфидного медного концентрата

На основании результатов химического и фазового анализа концентрата рассчитан его рациональный состав (таблица 9), данные которого были использованы для дальнейшего анализа и расчетов.

Таблица 9 – Рациональный состав высокосернистого медного концентрата

Компоненты	Элементы, % (масс.)										
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Пр.	Итого:
CuFeS <sub>2</sub>	24,51			21,54	24,74						<b>70,79</b>
PbS		2,56			0,4						<b>2,96</b>
ZnS			9,94		4,87						<b>14,81</b>
FeS <sub>2</sub>				4,34	4,99						<b>9,33</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,12						0,05	<b>0,17</b>
SiO <sub>2</sub>						0,5					<b>0,5</b>
CaCO <sub>3</sub>							0,2			0,16	<b>0,36</b>
MgCO <sub>3</sub>								0,2		0,22	<b>0,42</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0,3		<b>0,3</b>
Прочие										0,36	<b>0,36</b>
<b>Всего:</b>	<b>24,51</b>	<b>2,56</b>	<b>9,94</b>	<b>26,0</b>	<b>35,0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,79</b>	<b>100</b>

Для раскрытия сути механизма обеднения конвертерного шлака сульфидным медным концентратом, прежде всего, необходимо изучение поведения компонентов высокосернистого медного концентрата в условиях термической его обработки, и, далее – термодинамическая оценка реакций взаимодействия компонентов концентрата и конвертерного шлака.

## 4.2 Механизм окисления высокосернистого медного концентрата при термической его обработке

Исследование поведения компонентов сульфидного медного концентрата проведены методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с регистрацией убыли массы в процессе его нагрева. Исходная масса навески составляла 2 г. Опыты проводились на дериватографе «Паулик-Эрдей-Паулик», в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева 10 °С/мин, в интервале температур 293–1570 К. Результаты исследований приведены на рисунке 31.

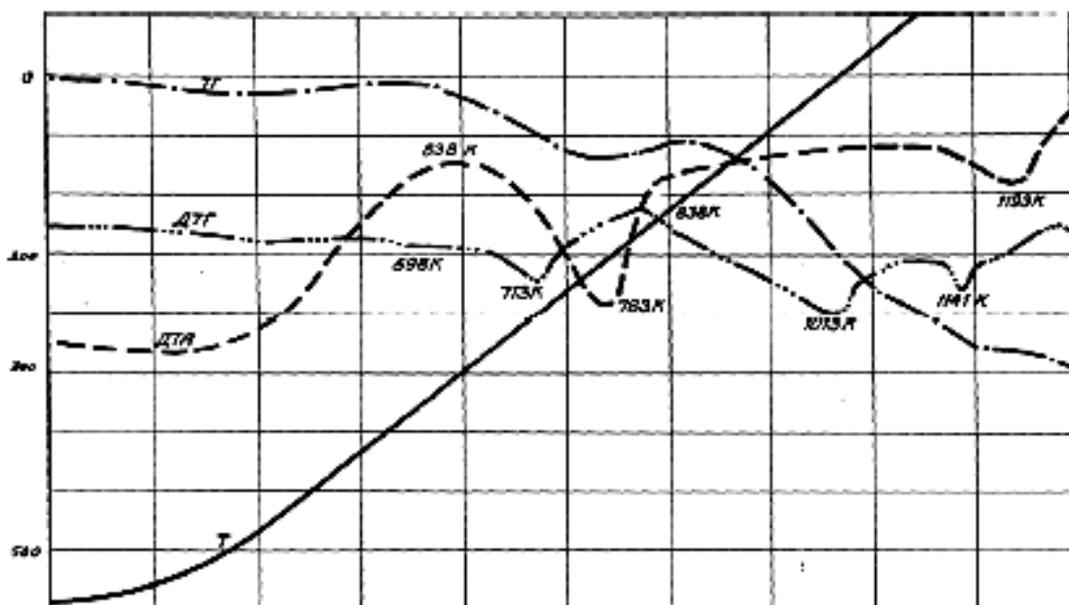
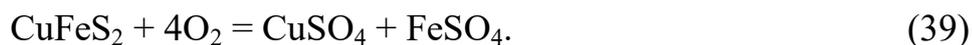


Рисунок 31 - Дериватограмма кривых ДТА, ДТГ и ТГ сульфидного медного концентрата при T=293...1570 К

Нетрудно видеть, что в интервале температур 573–598 К наблюдается незначительное увеличение массы пробы. На наш взгляд, это может быть объяснено частичным окислением поверхности сульфидов. При окислении сульфидов могут образоваться сульфаты и оксиды, причем образование сульфатов предпочтительнее. Незначительное увеличение массы пробы можно отнести на образование сульфатов по реакции:



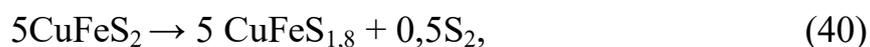
При дальнейшем увеличении температуры до 783 К на термограмме зафиксированы два эффекта: экзотермический – при температуре 638 К и эндотермический – при 783 К, причем эндотермический эффект является как бы продолжением экзотермического, что свидетельствует о совместном протекании двух реакций. Данное предположение подтверждается характером кривой ДТГ, на котором получены два четко выраженных пика при температурах 598 и 713 К. опережение этих пиков и их несовпадение с эффектами, выраженными на кривой ДТА, также свидетельствуют об

одновременном протекании двух реакций. Суммарная потеря массы в рассматриваемом интервале температур, согласно результатам кривой ТГ, составляет 0,084 г.

Исходя из данных рационального состава концентрата, проведен расчет количества основных минералов концентрата в исходной навеске: халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ) – 1,42 г, сфалерит ( $\text{ZnS}$ ) – 0,3 г и пирит ( $\text{FeS}_2$ ) – 0,18 г.

Системный анализ ряда работ, имеющихся в технической литературе, посвященных изучению механизма окисления халькопирита, показывает совпадение их мнений и общность подходов с единой точки зрения по рассматриваемому вопросу. Так, большинством авторов установлено, что диссоциация халькопирита начинается при температуре 600 К и увеличивается с повышением температуры. При дальнейшем повышении температуры до 823 К тетрагональный халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  превращается в кубический, согласно стехиометрии  $\text{CuFeS}_{1,8}$  с выделением серы.

Исходя из вышеизложенного, для нашего случая допустим, что избыточная сера образуется в результате диссоциации халькопирита по реакции:



и дальше будет окисляться до сернистого ангидрида. Зная исходную навеску  $\text{CuFeS}_2$ , рассчитаем количество избыточной серы, которая будет выделяться в результате реакции (40):

$$S = (1,42 \cdot 32) / 916,5 = 0,049 \text{ г.}$$

Полученное количество серы на 0,035 г ниже потерянной ее массы (0,084 г), установленной по кривым ТГ. Следовательно, дополнительное количество серы образуется за счет протекания другой реакции.

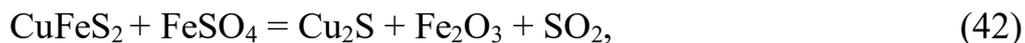
Термодинамический анализ показывает, что в интервале температур 603–643 К наиболее предпочтительным представляется (в атмосфере воздуха) окисление сульфида цинка по реакции:



Значение свободной энергии Гиббса реакции (41), в температурном интервале 603–643 К отрицательная величина, которая снижается с увеличением температуры.

Предположим, что экзотермический эффект при 648 К, сопровождающийся потерей массы, соответствует частичному окислению сфалерита. Тогда, связывая остаточное количество серы (0,035 г) с окислением сфалерита по реакции (41), нетрудно вычислить количество прореагировавшего сфалерита. Количество частично окисленного сфалерита по реакции (41) составит – 0,11 г.

С учетом реакции (40) возможно протекание следующих побочных реакций:



Протекание реакций (42) и (43) возможно до температуры 753 К – температуры энергичного разложения сульфата железа по реакции:



В нашем случае ввиду малой концентрации  $\text{FeSO}_4$ , образующейся в результате протекания реакции (39), потерей серы, получаемой по реакциям (42) и (43), можно пренебречь.

В интервале температур 783–848 К на кривой ТГ наблюдается рост массы пробы на величину 0,021 г. Это может быть объяснено протеканием реакции между оксидом цинка, образованного по реакции (41) и  $\text{SO}_3$ , полученного в результате протекания реакции (44):

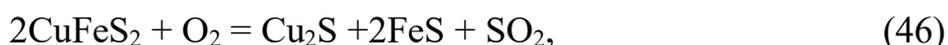


Наличие  $\text{CuFeS}_2$  и  $\text{FeS}_2$  в составе концентрата положительно влияет на повышение концентрации  $\text{SO}_3$ .

Гематит, образующийся по реакциям (42)–(44), играет роль катализатора для реакции (45).

В интервале температур 843–1193 К наблюдается резкое снижение массы пробы с эндотермическим эффектом при 1013 К, фиксирующее начало диссоциации пирита ( $\text{FeS}_2$ ). Общая потеря массы в этом интервале температур составляет 0,286 г. Это количество по расчетам полностью соответствует избыточной сере, получаемой за счет полной диссоциации халькопирита и пирита.

Данный механизм можно представить протеканием реакций:



Как было установлено ранее, в результате частичной диссоциации халькопирита по реакции (40), теряется 0,049 г серы. Тогда, количество халькопирита, участвующего в реакции (46), составит:  $1,42 - 0,049 = 1,371$  г. Расчетное количество серы, теряемое по реакции (46), будет:  $(1,371 \cdot 64/2) / 366,6 = 0,119$  г.

Количество серы, теряемое по реакции (47), составит:  $(0,18 \cdot 64/2) / 119,8 = 0,048$  г.

Суммарное количество серы, теряемое по реакциям (46) и (47), будет равно:

$$0,119 + 0,048 = 0,167 \text{ г.}$$

Наряду с протеканием реакций (46) и (47), высока вероятность окисления сфалерита по реакции:



Суммарное количество серы, теряемое в результате окисления ZnS и PbS, составит:  $0,063 + 0,016 = 0,079 \text{ г.}$

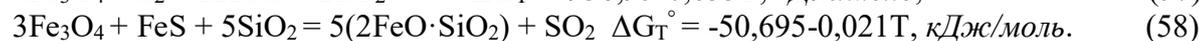
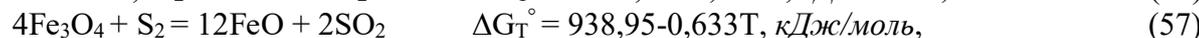
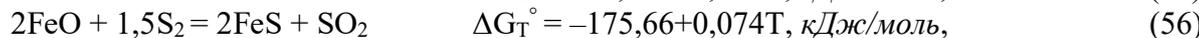
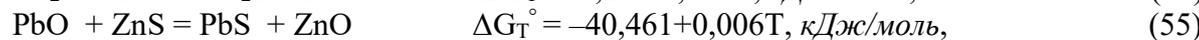
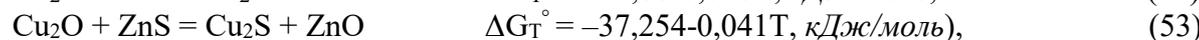
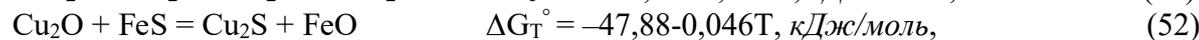
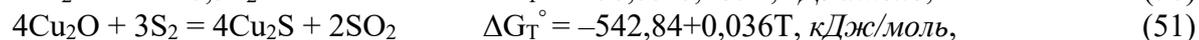
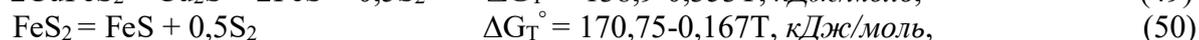
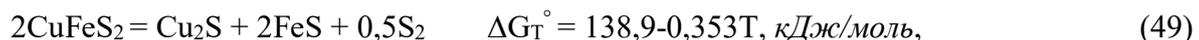
Таким образом, суммарное количество серы, теряемое в интервале температур 853–1193 К, составит 0,246 г. Разница между потерями масс, полученными из кривой ТГ и расчетной, составляет:  $0,286 - 0,246 = 0,04 \text{ г.}$  Незначительное расхождение полученных величин потерь масс свидетельствует о правильности выбранных предположений о механизме протекающих процессов.

Данные рационального состава конвертерного шлака и концентрата, а также установленные закономерности, полученные в результате исследования поведения компонентов концентрата при нагреве, позволяют провести термодинамическую оценку возможных реакций взаимодействия между компонентами конвертерного шлака и концентрата.

### 4.3 Термодинамический анализ взаимодействия компонентов конвертерного шлака и высокосернистого медного концентрата

Реакции взаимодействия между продуктами разложения высших сульфидов медного концентрата с оксидами цветных металлов и железа по целевому назначению описывают физико-химические процессы перевода сульфида меди в штейн, с дальнейшим формированием и разделением штейновой и шлаковой фаз.

Химизм протекающих превращений можно представить системой реакций:



Расчетные значения свободной энергии Гиббса реакций (49) – (58) в температурном интервале 1073-1573 К показаны в таблице 10.

Таблица 10 – Изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) реакций (49) - (58) в зависимости от температуры

Реакции	$\Delta G_T^\circ$ , кДж/моль			
	Температура, К			
	1073	1273	1473	1573
$2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 0,5\text{S}_2$	-22,07	-82,97	-147,15	-180,25
$\text{FeS}_2 = \text{FeS} + 0,5\text{S}_2$	-9,37	-41,83	-74,76	-91,37
$4\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{S}_2 = 4\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{SO}_2$	-579,15	-589,06	-599,04	-594,07
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$	-96,41	-106,63	-116,39	-118,63
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{ZnS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnO}$	-80,38	-89,28	-98,11	-100,00
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{PbS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbO}$	-46,01	-56,27	-66,44	-67,43
$\text{PbO} + \text{ZnS} = \text{PbS} + \text{ZnO}$	-34,37	-33,01	-31,68	-32,57
$2\text{FeO} + 1,5\text{S}_2 = 2\text{FeS} + \text{SO}_2$	-96,75	-81,27	-66,73	-59,78
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{S}_2 = 12\text{FeO} + 2\text{SO}_2$	259,00	132,95	6,10	-57,72
$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS} + 5\text{SiO}_2 = 5(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{SO}_2$	-74,54	-77,97	-79,40	-92,20

Видно, что в условиях конвертирования медных штейнов совместно с медным концентратом (1573 К) расчетные значения свободной энергии Гиббса реакций достаточно высоки, кроме реакции (57), которая приобретает активность при температуре выше 1473 К.

Высокая термодинамическая вероятность протекания реакций (49) – (54) доказывает принципиальную возможность сульфидирования оксида меди продуктами разложения высших сульфидов и сульфидами цветных металлов и железа, поступающих с медным концентратом. Направление протекания реакций (49) – (54) обеспечивает формирование штейновой фазы с высоким содержанием меди. При загрузке медного концентрата сульфид железа вступает во взаимодействие с магнетитом по реакции (58). Термодинамическая вероятность восстановления магнетита достаточно высока:  $\Delta G_{1573\text{K}} = -92,20$  кДж/моль. Протекание реакции (58) создает условия для снижения растворимости цветных металлов в шлаке.

Наибольший эффект по переходу меди в штейн достигается за счет протекания реакции (53). Причем, более высокое значение убыли свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{1573\text{K}} = -100,0$  кДж/моль) реакции (53) указывает на ее больший вклад и приоритетное взаимодействие сульфида цинка с оксидом меди, чем с оксидом свинца (для реакции (55),  $\Delta G_{1573\text{K}} = -32,57$  кДж/моль).

С точки зрения практики перевод цинка в шлак нежелателен, ввиду потерь цинка со шлаком, что наблюдается на практике. При загрузке свежей порции медного концентрата происходит активное взаимодействие между сфалеритом (ZnS), поступающим с медным концентратом и оксидом цинка, присутствующего в шлаке. Это реакция достаточно подробно изучена в технической литературе и протекает с образованием металлического цинка, который в виде паров возгоняется с газовым потоком. Повышение массовой

доли цинка в расплаве, и высокая температура процесса (1573 К), примерно в пять раз увеличивает возгонку цинка [74], о чем свидетельствуют данные о давлении паров соединений цинка: давление пара сульфида цинка при 1100 °С составляет 0,28 кПа, оксида цинка – малая величина. При этом давление пара чистого цинка уже при 906 °С составляет 101,3 кПа [75]. Создание этих благоприятных условий способствует максимальному переводу цинка в пыль.

Совокупность протекающих физико-химических процессов с участием PbS и PbO описывается реакциями взаимодействия между оксидом свинца и продуктами диссоциации высших сульфидов, а также со сфалеритом (ZnS), поступающим с медным концентратом. Механизм этих процессов описывается следующими реакциями:



Возможность взаимодействия сульфида свинца со своим оксидом (63) определяется направлением и полнотой протекания реакций (54), (55) и (59) – (62). Термодинамическая вероятность протекания реакций (59) – (62) обеспечивается во всем температурном интервале. Наибольшее значение убыли свободной энергии Гиббса характерно для реакции (59),  $\Delta G_{1573\text{K}} = -162,18 \text{ кДж/моль}$ . В присутствии оксида меди в шлаке, наиболее предпочтительной представляется протекание реакции (51), ввиду большого сродства меди к сере, чем к кислороду, о чем свидетельствует высокое значение расчетной величины свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{1573\text{K}} = -594,07 \text{ кДж/моль}$ ).

Сравнительный анализ абсолютных величин свободной энергии Гиббса реакции (60)  $\Delta G_{1573\text{K}} = -51,19 \text{ кДж/моль}$ , со значением  $\Delta G_{1573\text{K}} = -118,63 \text{ кДж/моль}$  для реакции (52) и для реакции (58)  $\Delta G_{1573\text{K}} = -92,20 \text{ кДж/моль}$ , показывает, что ее протекание будет замедляться, в силу более высоких значений свободной энергии Гиббса реакций (52) и (59). Тем не менее, при загрузке свежей порции концентрата можно ожидать смещения равновесия реакции (60) в сторону образования сульфида свинца, в силу увеличения массовой доли FeS в расплаве и большого сродства железа к кислороду, чем у свинца. Это создаст положительный эффект для полноты возгонки свинца в пыль в виде его сульфида.

Технологически значимым является взаимодействие между сульфидом цинка и силикатом свинца по реакции (62). Протекание реакции в прямом направлении обеспечивает перевод свинца в легколетучий сульфид и снижение его содержания в шлаке. При повышении температуры с 1073 К до 1573 К значение величины убыли свободной энергии Гиббса реакции (62) уменьшается с  $\Delta G_{1073\text{K}} = -54,22 \text{ кДж/моль}$  до  $\Delta G_{1573\text{K}} = -38,19 \text{ кДж/моль}$  (таблица 10). Следовательно, наибольшей активности реакции (62) следует ожидать в начальной стадии химических взаимодействий: в момент загрузки концентрата

в конвертер. Для повышения возгонки свинца и цинка в пыль необходимо корректировать содержание кремнезема в шлаке [76]. Полнота протекания реакций (59) – (62) способствует максимальному переводу свинца в сульфид с дальнейшей его возгонкой в пыль.

Таким образом, при совместной переработке высокосернистого медного концентрата в конвертерах совместно со штейном можно ожидать благоприятных условий для максимальной возгонки свинца в виде его сульфида, а цинка – в металлической форме, в виде паров.

Наибольший интерес с технологической и экологической точки зрения представляет изучение реакций, описывающие поведение мышьяка и сурьмы. Целевое назначение протекания данной группы реакций в прямом направлении – достижение максимального вывода мышьяка и сурьмы из технологического процесса конвертирования и, следовательно, из производственного цикла за счет глубокой возгонки их в пыль в виде нетоксичных сульфидов. Механизм процесса можно представить протеканием реакций:



Термодинамическими расчетами установлены максимальные (по абсолютной величине) значения убыли свободной энергии Гиббса реакций (64) – (67) во всем исследованном температурном интервале. Это свидетельствует о том, что при загрузке в конвертер свежей порции медного концентрата, избыточная сера, образующаяся по реакциям (49) и (50), будет полностью расходоваться на сульфидирование оксида мышьяка по реакции (64) и оксида сурьмы по реакции (65). Более глубокая возгонка мышьяка и сурьмы достигается за счет протекания реакций (66), (67). При этом значительное количество мышьяка и сурьмы выводится из технологической схемы в виде нетоксичных сульфидов  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , что существенно снизит их накопление в основном производстве меди. В результате улучшения качества получаемых продуктов – конвертерных шлаков и черновой меди, уменьшится негативное воздействие вредных примесей (As, Sb) на окружающую среду, снизятся материальные затраты на последующие операции их переработки.

#### 4.4 Обеднение конвертерного шлака высокосернистым медным концентратом

Цель проведенных экспериментальных исследований – определение влияния расхода высокосернистого медного концентрата на обеднение конвертерного шлака 1-го периода конвертирования медно-свинцовых штейнов по цветным и сопутствующим металлам, установление оптимальных параметров плавки с изучением распределения металлов между получаемыми продуктами.

#### 4.4.1 Схема установки и методика проведения опытов

Опыты проводились на специально разработанной установке по методике, обеспечивающей непрерывную подачу инертного газа в расплав через продувочную трубку в течение заданного времени.

Схема установки показана на рисунке 32.

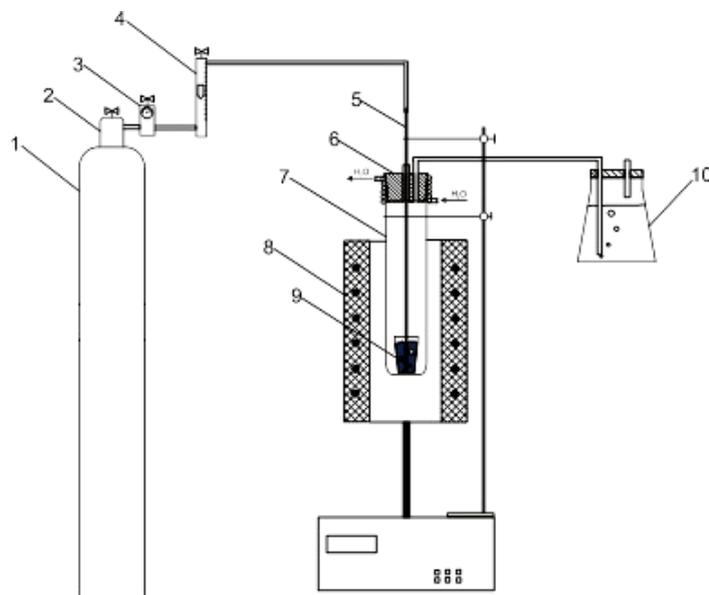


Рисунок 32 - Схема установки обеднения шлаков:

- 1 – баллон с инертным газом; 2 – газовый вентиль; 3 – газовый редуктор; 4 – ротаметр;  
5 – трубка для продувки расплава; 6 – пробка с водяным охлаждением;  
7 – кварцевый реактор; 8 – трубчатая нагревательная печь;  
9 – тигель с навеской; 10 – сосуд Дрекслея.

Отличительная особенность проведенных опытов заключается в осуществлении интенсивной продувки расплава конвертерного шлака с высокосернистым медным концентратом инертным газом (Ar).

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Бериллиевый тигель с исходной навеской (9), загружался в кварцевый реактор (7), который помещался в нагревательную печь (8). После полного монтажа установки, осуществлялся нагрев печи до заданной температуры – 1300°C. С момента нагрева печи начинали непрерывную продувку свободной зоны реактора аргоном. Положение алундовой продувочной трубки (5) – над расплавом. После расплавления шлака дутьевую трубку погружали в расплав, и проводили его продувку. Расход газа-аргона во всех опытах был постоянным и составлял 0,8 л/мин, и контролировался с помощью ротаметра (4). Отходящие газы улавливались в сосуде Дрекслея (10). Температура в печи контролировалась термопарой ПП-1 и регулировалась с помощью потенциометра КСП-4 с точностью +/- 5 °С. Опыты проводились при температуре 1250 °С.

Предварительными опытами было установлено, что уже после продувки расплава в течение 5-10 мин, в шлаках после обеднения достигается минимальное содержание мышьяка, что свидетельствует о максимальном его извлечении в газовую фазу. Продувка шлака сверх указанного времени продувки не влияет на дальнейшее изменение мышьяка в шлаке, и его значение остается на постоянном минимальном уровне.

Составы шлаков, после их продувки значительных изменений не претерпевали. Полученные результаты служили основанием достижения равновесия сульфидирующего обеднения шлака по мышьяку. По результатам предварительных опытов оптимальное время продувки шлака аргоном для всех последующих опытов принято равным 10 мин.

По истечении заданного времени продувки шлака аргоном, продувочную трубку (5) вынимали из расплава и отключали печь. При этом в рабочей зоне печи в течение всего времени ее остывания поддерживалась нейтральная атмосфера. По окончании продувки тигель с расплавом отстаивался в течение 20 минут для разделения продуктов плавки – шлака и штейна, после чего, тигель извлекали из печи и закаливали в воде. Продукты плавки (шлак, штейн) подвергались элементному анализу и минералогическим исследованиям.

Опыты проводились путем добавления к исходной шихте конвертерного шлака (300 г), различного расхода концентрата: 10, 20, 30 % от его веса.

Каждый отдельный опыт по обеднению шлака с различным расходом концентрата повторяли по три раза на воспроизводимость с целью получения достоверных и точных результатов.

#### 4.4.2 Распределение меди, свинца, мышьяка и сурьмы между продуктами плавки

Результаты минералогических исследований твердых образцов шлаков, полученных после обеднения, показали незначительное (минимальное) присутствие в них мелкодисперсных включений меди. Это подтверждает нахождение меди в исходном шлаке только в растворенной форме. Выделение меди в донную фазу в виде сульфида и образование богатой сульфидной массы указывает на полноту ее сульфидирования и достаточно полное разделение шлаковой и штейновой фазы.

Промышленная реализация процесса обеднения шлаков требует, с одной стороны, поддержания условий максимального извлечения меди из шлака в штейн (богатую сульфидную массу), с другой, исключения или минимизирования перехода сопутствующих металлов-примесей в донную сульфидную фазу.

Достижение термодинамического равновесия между шлаковым расплавом и штейном определяли по стабилизации содержания железа в штейне. Предварительными опытами было установлено, что состояние, близкое к термодинамическому равновесию системы шлак – штейн, достигается в течение 20 минут. При увеличении расхода высокосернистого концентрата

выше 30 % от веса шлака, наблюдается повышение содержания железа в штейне и перераспределение свинца и цинка между продуктами плавки.

Анализ выходов продуктов плавки в зависимости от расхода высокосернистого медного концентрата показывает снижение выхода шлака при увеличении расхода концентрата с 10 до 30 % (рисунок 33).

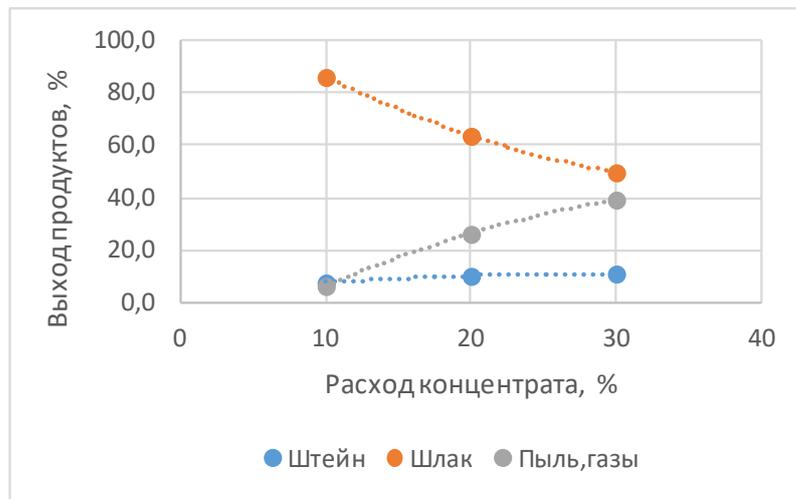


Рисунок 33 - Зависимость выхода продуктов плавки от расхода высокосернистого медного концентрата

Количество пыли каждой плавки определяли по разности между количеством металлов в исходной шихте и их количеством в полученных продуктах плавки: в шлаке и штейне. Пыли представляют собой мельчайшие (менее 1 мкм) твердые частицы (возгоны), образующиеся в результате конденсации соединений летучих металлов из парогазовой фазы при понижении ее температуры. Выход пыли при увеличении расхода медного концентрата с 10 до 30 % повышается с 6 до ~40 %.

Установленный факт представляется вполне естественным. Как видно на рисунке 33, повышение расхода концентрата с 10 до 30 % приводит к резкому росту выхода пыли – с 6 до 39 %, что вносит значительный вклад в сторону снижения общего выхода шлака. Кроме того, в условиях обеднения шлака в конденсированной фазе происходит образование дополнительной донной фазы (штейна), рост выхода которой повышается с 6 до 11 % при увеличении расхода концентрата с 10 до 30 %. Образование дополнительного количества штейна также влияет на снижение выхода шлака.

Установленное незначительное увеличение выхода штейна с ростом расхода концентрата представляется вполне естественным: ввод в шихту медного концентрата вносит дополнительное количество меди, переход которой в штейн сказывается на его выходе. С другой стороны, на выход штейна будет оказывать противоположное влияние снижения в нем содержания свинца при повышении расхода медно-цинкового концентрата. Взаимное компенсирование этих двух тенденций обеспечивает практически постоянный

выход штейна в исследованном интервале расхода медного концентрата. Это подтверждается зависимостью более резкого снижения содержания свинца в штейне от расхода концентрата, показанной на рисунке 34.

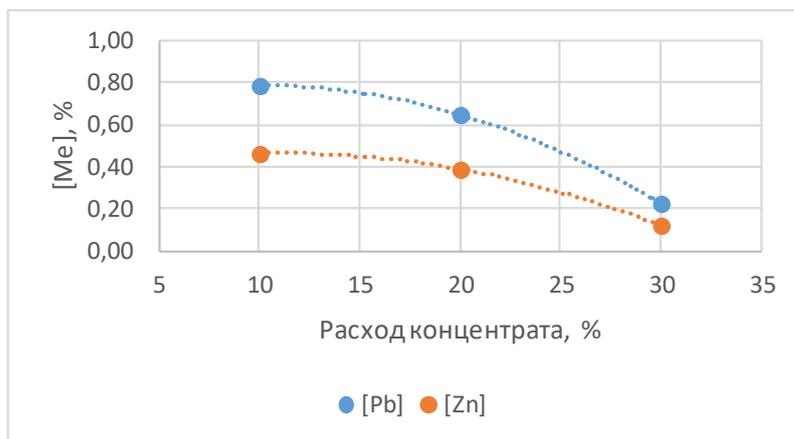


Рисунок 34 - Зависимость содержания свинца и цинка в штейне от расхода высокосернистого медного концентрата

В процессе обеднения конвертерного шлака с различным расходом концентрата также происходит и снижение цинка в штейне (рисунок 34), что подтверждает выводы термодинамического анализа по изучению его поведения в части высокой летучести соединений цинка в виде сульфида и металлического цинка и глубокой возгонки их в пыль.

Рентгенофазовый анализ и минералогические исследования проб штейнов, полученных при плавке шлака в опытах с разным расходом медного концентрата, показали отсутствие в них интерметаллидов меди и железа (соединения типа  $Me_3As$ ,  $Me_3Sb$ ), и растворенных в штейне металлической меди и свинца, характерных для штейнов существующей технологии конвертирования. Это позволяет констатировать, что даже минимальный расход высокосернистого медного концентрата (10% от веса шлака) исключает возможность образования металлизированного штейна. Низкие концентрации свинца установлены в штейнах, полученных при плавке с 30% медного концентрата. Содержание свинца в них составляет ~0,2 %, против 22 % по существующей технологии.

Результаты рентгенофазового анализа порошковых проб и минералогических исследований твердых образцов шлаков, полученных в плавках с различным расходом концентрата, также подтвердили отсутствие в них интерметаллидов меди и железа. Это свидетельствует о том, что плавка конвертерного шлака с высокосернистым медным концентратом в любых количествах (от 10 до 30%), полностью исключает потери меди и свинца в указанных формах, наличие которых в шлаках применяемой технологии настолько значительно, что их присутствие определяет конечное распределение металлов. Долей обнаруженных сульфидных включений меди и свинца во всех пробах шлаков, можно пренебречь, в виду их минимальных концентраций.

Следовательно, при совместной плавке конвертерного шлака с медным концентратом потери меди и свинца в шлаках определяются, в основном, оксидной формой. Ярво выраженный характер зависимости содержания меди и свинца в шлаке от расхода высокосернистого медного концентрата, приведенный на рисунке 35, подтверждает высказанное предположение.

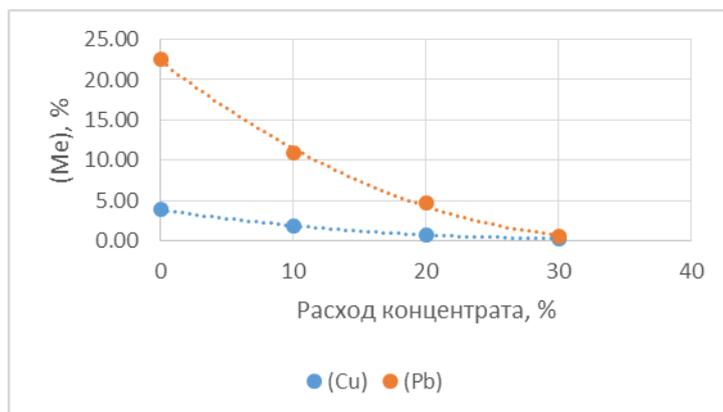


Рисунок 35 - Зависимость содержания меди и свинца в шлаке от расхода медного концентрата

В проведенных опытах при расходе высокосернистого медного концентрата 30 % установлено более чем 2-х кратное снижение и содержания мышьяка, сурьмы в шлаке, что наглядно видно на рисунке 36.

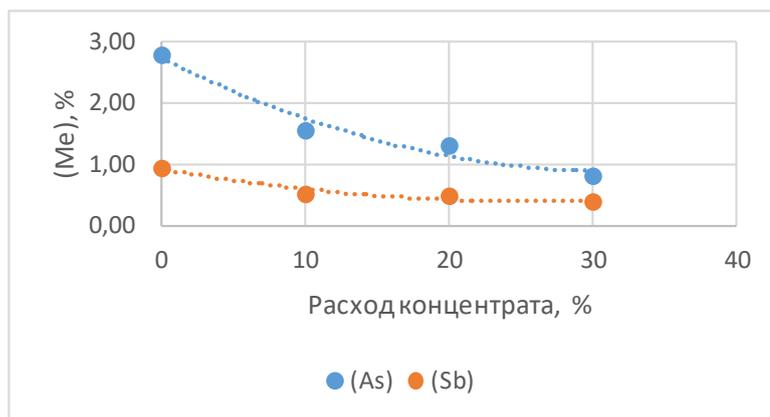


Рисунок 36 - Зависимость содержания мышьяка и сурьмы в шлаке от расхода медного концентрата

Установленная закономерность свидетельствует о глубокой возгонке мышьяка и сурьмы из шлака в пыль, что, безусловно, сказывается на повышении качества получаемого штейна. И действительно, установленная на рисунке 37 закономерность их поведения в условиях обеднения конвертерного шлака, показывает резкое снижение в штейне содержания мышьяка с 1,9 до 0,48 %, и сурьмы с 0,68 до 0,16 % при увеличении расхода концентрата с 10 до 30 %.

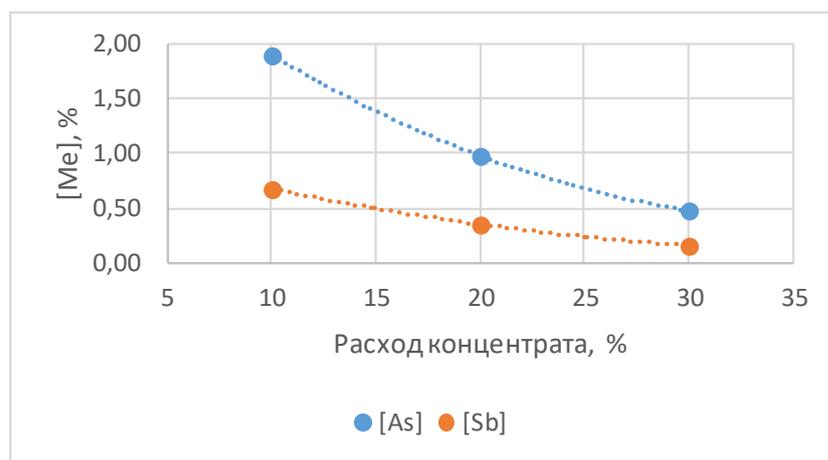


Рисунок 37 - Зависимость содержания мышьяка и сурьмы в штейне от расхода медного концентрата

Элементарная сера, образующаяся в результате диссоциации высших сульфидов и сульфид железа, поступающие с высокосернистым медным концентратом, являясь активными реагентами для сульфидирования, разрушают оксиды и силикаты цветных металлов с образованием их сульфидов.

При этом создаются благоприятные условия для селективного извлечения цветных и сопутствующих металлов-примесей в продукты плавки: меди – в штейн, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы – в пыль. Образующийся в результате протекания реакций сульфидирования оксид железа полностью переходит в шлак, составляя фаялитовую основу конечного шлака.

Установленное в ходе опытов минимальное содержание железа в штейне свидетельствует о том, что загружаемый с концентратом сульфид железа в полной мере используется для сульфидирования оксидов, силикатов цветных и сопутствующих металлов (As, Sb), и максимально переходит в шлак в виде оксида. Это видно на рисунке 38, где фиксировано минимальное содержание железа в штейне и его снижение с 0,97 до 0,28 % при увеличении расхода высокосернистого медного концентрата с 10 до 30 %.

Минимальные содержания свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в штейне способствуют значительному повышению качества получаемого штейна, содержание меди в котором с ростом расхода концентрата от 10 до 30 %, увеличивается с 50 до 70 %.

По результатам химического анализа составов и количественным данным выхода продуктов плавки для каждой серии опытов составляли материальный баланс с расчетом распределения элементов по исходным материалам и получаемым продуктам. Наилучшие технологические показатели по обеднению конвертерного шлака достигнуты при плавке с расходом высокосернистого медного концентрата 30 %. Результаты усредненного материального баланса

обеднения конвертерных шлаков с расходом высокосернистого медного концентрата 30 % приведены в таблице 11.

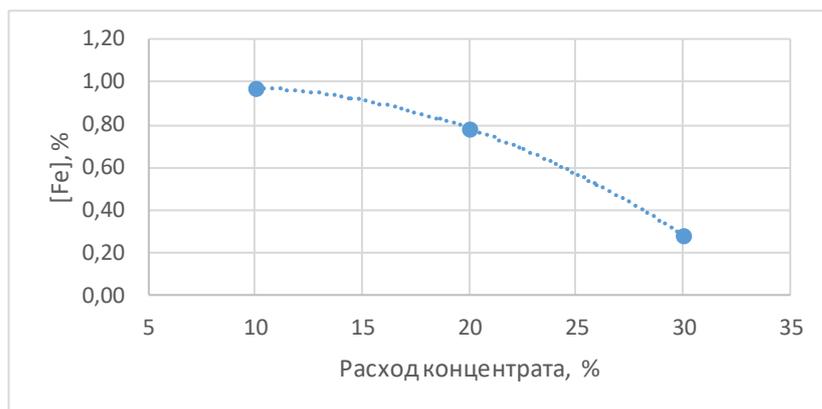


Рисунок 38 - Зависимость содержания железа в штейне от расхода медного концентрата

Из данных материального баланса и расчетного рационального состава конвертерного шлака (таблица 8) видно, что в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов наблюдается большой избыток кварцевого флюса. По результатам расчетов, оптимальное содержание кварца в конвертерных шлаках должно быть ~16 %. Наличие в конвертерных шлаках свободного кварца (~3 %), не участвующего в процессе, оказывает существенное влияние в сторону ухудшения на тепловой баланс конвертера, и ведет к значительному росту выхода шлака.

Технологические расчеты показали, что избыточного кварца, присутствующего в исходных конвертерных шлаках, вполне достаточно для связывания железа, поступающего с высокосернистым медным концентратом. И действительно, во всех шлаках, полученных после его обеднения с различным расходом концентрата, содержание кварца оставалось постоянным, и находилось на уровне ~18 %.

Таблица 11 – Материальный баланс лабораторной плавки по обеднению конвертерного шлака с расходом медного концентрата 30 %

Наименование продуктов	Выход продуктов, %		Cu		Pb		Zn		Fe		As	
	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г
Конвертерный шлак 1 периода	76,9	300,0	3,83	11,49	33,50	100,50	4,54	13,62	12,70	38,10	2,80	8,40
Си концентрат	23,1	90,0	23,60	21,24	2,50	2,25	3,40	3,06	28,60	25,74	0,10	0,09
<b>Итого:</b>	<b>100</b>	<b>390,0</b>		<b>32,73</b>		<b>102,75</b>		<b>16,68</b>		<b>63,84</b>		<b>8,49</b>
Белый матт	11,0	43,04	73,97	31,83	0,23	0,10	0,12	0,05	0,28	0,12	0,48	0,21
Шлак	49,7	193,76	0,30	0,57	2,55	4,93	0,81	1,58	32,56	63,08	0,82	1,60
Пыль, газы	39,3	153,2	0,21	0,32	63,78	97,72	9,82	15,05	0,42	0,64	4,36	6,69
<b>Итого:</b>	<b>100</b>	<b>390,0</b>		<b>32,73</b>		<b>102,75</b>		<b>16,68</b>		<b>63,84</b>		<b>8,49</b>

Sb		SiO <sub>2</sub>		CaO		O <sub>2</sub>		S <sub>2</sub>		Прочие	
%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г
0,95	2,85	15,70	47,10	1,24	3,72	9,70	29,10			15,04	45,12
0,20	0,18	3,60	3,24					31,90	28,71	6,10	5,49
	<b>3,03</b>		<b>50,34</b>		<b>3,72</b>		<b>29,10</b>		<b>28,71</b>		<b>50,61</b>
0,16	0,07							20,05	8,63	4,70	2,02
0,40	0,78	25,72	49,84	1,90	3,69	10,31	19,97			24,63	47,73
1,42	2,18	0,33	0,50	0,02	0,03	5,96	9,12	13,11	20,08	0,56	0,86
	<b>3,03</b>		<b>50,34</b>		<b>3,72</b>		<b>29,10</b>		<b>28,71</b>		<b>50,61</b>

Результаты анализа химических составов продуктов плавки (по основным элементам), приведенные в таблице 11 показывают значительное повышение их качества в условиях обеднения конвертерного шлака с использованием высокосернистого медного концентрата, и позволяют рассчитать распределение металлов между продуктами плавки. Результаты распределения металлов между продуктами плавки показаны на рисунке 39.

На основании полученных данных рассчитаны извлечения меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в целевые продукты и проанализирована их зависимость от расхода медного концентрата для всего массива опытных плавов обеднения конвертерного шлака. Зависимости извлечения металлов в целевые продукты от расхода высокосернистого медного концентрата приведены на рисунке 40.

Установленные зависимости полностью корреспондируются с результатами термодинамического анализа основных реакций взаимодействия компонентов шлаков (оксидных систем) с высокосернистым медным концентратом, полученными в разделе 4.3.

На основании результатов экспериментальных лабораторных исследований определены предпочтительные технологические параметры совместной плавки конвертерного шлака 1-го периода конвертирования медно-свинцовых штейнов и медного концентрата при температуре 1250 °С, которые могут служить базисом для разработки новой технологии прямой плавки концентрата в конвертерах совместно со штейном:

- загрузка высокосернистого медного концентрата должна осуществляться на сформированный конвертерный шлак с расходом 30 % от веса шихты, включающей конвертерный шлак и кварцевый флюс;

- продолжительность продувки расплава в периодическом режиме – 15 мин, время отстаивания для разделения продуктов плавки после продувки – 20 мин.

При загрузке высокосернистого медного концентрата на конвертерный шлак достигается не только прямая его переработка, но и максимальная возможность использования его в качестве сульфидирующего агента для снижения потерь цветных металлов со шлаком и улучшения качества получаемых продуктов. Однако с учетом того, что в конвертере в этом случае в контакте находятся две фазы: штейн и шлак, для выработки окончательных решений по технологии требуется проведение технологических опытов по определению распределения металлов при воздействии концентратом на систему штейн – шлак.



**Медь**



**Свинец**



**Цинк**

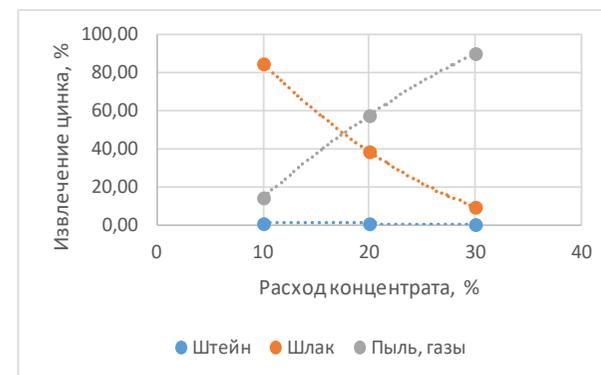
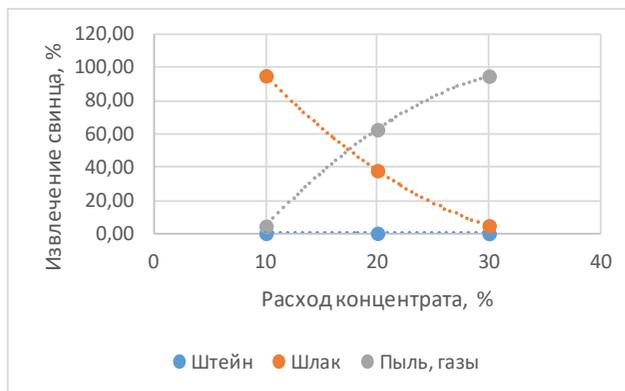
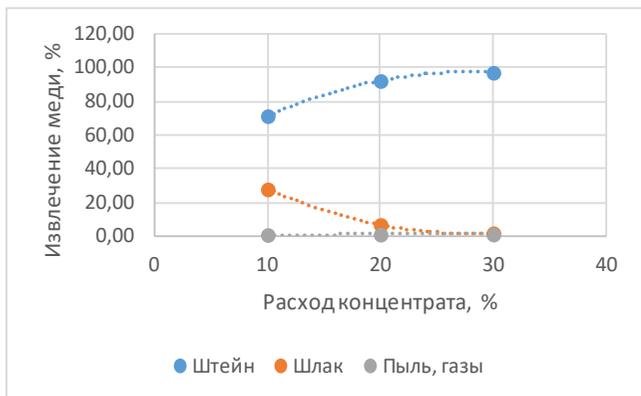


**Мышьяк**



**Сурьма**

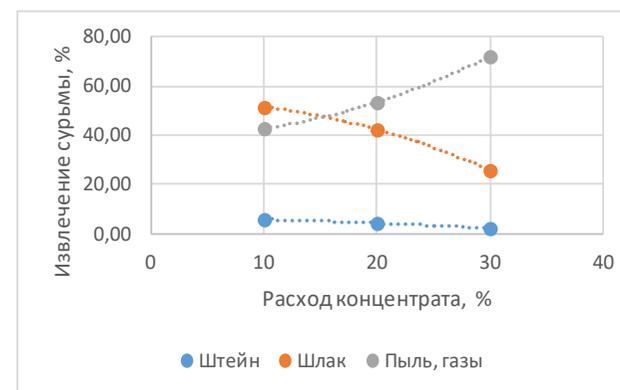
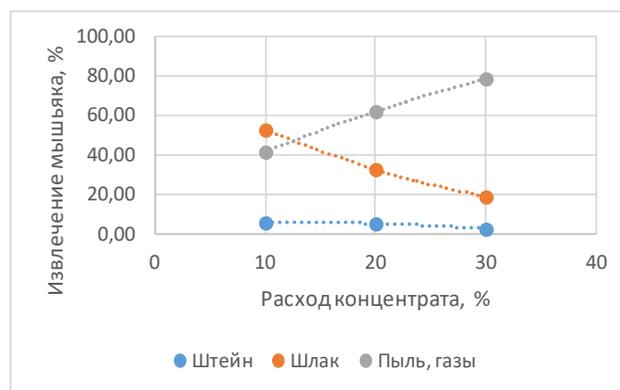
Рисунок 39 - Распределение меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы между продуктами совместной плавки конвертерного шлака с высокосернистым медным концентратом. Расход концентрата 30 % от веса шлака



### Медь

### Свинец

### Цинк



### Мышьяк

### Сурьма

Рисунок 40 - Извлечение Cu, Pb, Zn, As и Sb по целевым продуктам совместной плавки конвертерного шлака и высокосернистого медного концентрата в зависимости от расхода последнего

#### 4.5 Выводы по главе

– На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов конвертерного шлака и высокосернистого медного концентрата показана возможность обеднения шлака по цветным и сопутствующим металлам.

– Показана принципиальная возможность совершенствования существующей технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов путем совместной их переработки с высокосернистым медным концентратом. Наилучшие результаты, обеспечивающие высокое извлечение меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в целевые продукты плавки, достигаются с расходом концентрата 30 % от веса шлака.

– Установлено, что при прямой плавке медного концентрата обеспечивается высокое селективное извлечение меди в штейн в одну стадию. Одновременное использование концентрата в качестве сульфидизатора существенно снижает содержание меди, свинца в шлаке, и обеспечивает высокое извлечение Pb, Zn, As и Sb в пыль.

– Определены предпочтительные технологические параметры совместной плавки конвертерного шлака и высокосернистого медного концентрата, которые могут составить основу для разработки новой технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом.

## **5 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЧЕРНОВОЙ МЕДИ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

### **5.1 Основные принципы и подходы в решении поставленной задачи**

Основным методологическим принципом разрабатываемой технологии является термодинамический подход к описанию барботажного процесса конвертирования штейнов, обеспечивающий надежное определение качественных и количественных характеристик формирующихся сложных по составу конденсированных (жидких) и паро-газовых фаз при заданных входных параметрах конвертирования: составах и количествах исходных материалов, температурных условиях, окислительно-сульфидирующих потенциалах и др.

В основу термодинамического подхода положено представление о достижении термодинамического равновесия (или близкого к нему состояния) между продуктами плавки (штейн-шлак), что позволяет для установления поведения цветных и сопутствующих металлов-примесей компонентов при конвертировании медно-свинцовых штейнов совместно с концентратом использовать законы химической термодинамики. Основанием для возможности использования равновесного подхода для описания механизма физико-химических процессов, протекающих в условиях интенсивного перемешивания сложного по составу многокомпонентного расплава являются высокие скорости массо- и теплопереноса в них, условия формирования и разделения фаз, особенно ярко выраженные в барботажном процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов.

На основе широкого применения термодинамических подходов к моделированию конвертирования установлены технологические показатели процесса, составы газовой и конденсированных фаз в зависимости от различных параметров – температуры, расхода дутья и высокосернистого медного концентрата, времени продувки и др.

Базовым ядром для проведения дальнейших исследований являются результаты, полученные в Главе 2 по формам нахождения металлов в продуктах конвертирования, и данные о поведении соединений цветных и сопутствующих металлов в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом (Глава 4).

Структурирование полученных результатов с большим массивом промышленных данных позволяет на основе многофакторного прямолинейного анализа статистических зависимостей установить оптимальные технологические параметры и режимы процесса конвертирования. Для решения подобных задач в металлургической практике широко используются математические модели [77-88], которые с достаточной точностью описывают расчет равновесного выхода продуктов плавки и состав химически реагирующих систем. Такой подход позволяет проводить комплексную сложную процедуру описания конвертирования медно-свинцовых штейнов с использованием хорошо развитой техникой построения алгоритмов и программ, предназначенных для получения достоверных данных. В работе

использован итеративный алгоритм моделирования процесса конвертирования, который с достаточно высокой точностью описывает существующий процесс конвертирования медно-свинцовых штейнов и позволяет спрогнозировать оптимальные параметры и технологические режимы процесса для условия совместной плавки штейна с высокосернистым медным концентратом.

Цель проведенных исследований – установление оптимальных параметров и технологических режимов конвертирования совместной переработки медно-свинцовых штейнов с высокосернистым медным концентратом, обеспечивающих высокое извлечение Cu, Pb, Zn, As и Sb в целевые продукты и улучшение качества получаемых продуктов – конвертерного шлака, черновой меди и пыли.

С практической точки зрения изучение поставленных вопросов теряет всю привлекательность, если нет высокоэффективного способа подачи мелкодисперсного концентрата, обеспечивающего минимальный пылевынос при загрузке. В работе решению данного вопроса уделено особое внимание.

## **5.2 Устройство для подачи пылевидных сульфидных концентратов в конвертер**

Наиболее распространенными в металлургической практике способами загрузки шихты и шихтовых материалов в конвертер являются:

- подача окатанного концентрата в виде гранул через рудный бункер конвертера;
- подача пылевидного материала камерным насосом (опыт Балхашского медеплавильного завода).

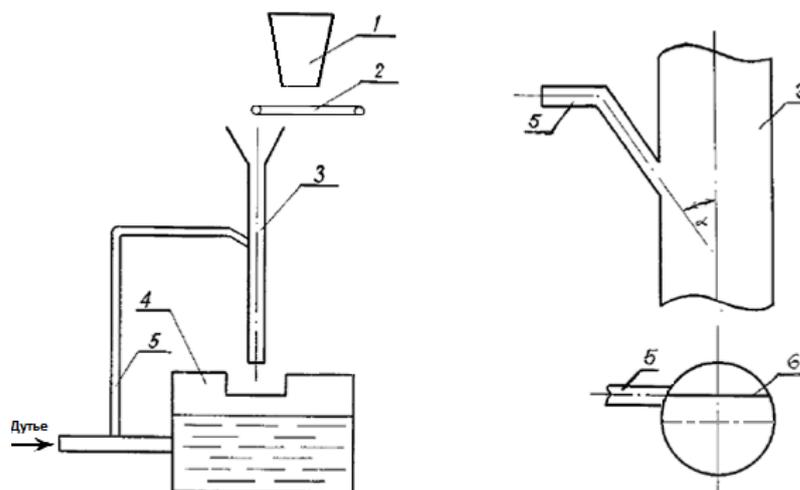
Описание этих способов достаточно полно освещено в технической литературе. Несмотря на широкое их использование, они обладают рядом существенных недостатков. Так, при загрузке материалов по первому способу достаточно высокие требования предъявляются к качеству подаваемых гранул. Затруднительным является подбор связующих материалов для окускования руд и концентратов. Этот недостаток усложняется и тем, что в результате колебания состава шихты невозможно отработать оптимальные параметры по обеспечению надежности процесса окатывания гранул. Кроме того, загрузка гранул на поверхность жидкой ванны приводит к высокой запыленности отходящих газов, созданию очагов перегрева расплава, приводимому к повышенному разрушению футеровки.

Применение второго способа загрузки, предъявляет «жесткие» требования к перерабатываемому материалу: материал должен быть хорошо измельчен, отсеян, обладать малой абразивностью, иметь влажность не более 4-6%. Отклонение от этих требований приводит к последующему нарушению работы всей системы подачи материала в конвертер.

На некоторых заводах для загрузки в конвертер холодных присадок без прекращения подачи дутья применяют и другие способы [89, 90]. Выбор того или иного способа, прежде всего, определяется возможностями предприятия.

Высокоэффективным представляется способ загрузки мелкодисперсных материалов в конвертер, разработанный авторами работы [91]. Данный способ обеспечивает возможность подачи мелкодисперсного материала в конвертер при минимальном (не более 0,5 % от веса загружаемого материала) его пылевыносе.

Общая схема разработанного устройства для подачи мелкодисперсного материала в конвертер показана на рисунке 41.



Рисунке 41 - Схема подачи пылевидных материалов в конвертер  
 1 – бункер; 2 – транспортер; 3 – загрузочная труба; 4 – конвертер;  
 5 – воздуховод; 6 – ось патрубка ввода воздушного потока,  
 $\alpha$  – угол ввода патрубка, 22-30°.

Суть способа заключается в том, что перемещение материала и его загрузка в конвертер происходит под действием воздушного потока по загрузочной трубе, направленной к горловине конвертера. Воздух подают через трубу, который подведен к оси загрузочной трубы под углом 22-30°. Материал подают с осевой скоростью, равной 20-25 м/с.

Поскольку эжектирующий воздух вводится в загрузочную трубу под углом и смещен относительно центра оси трубы, вектор скорости вводимого воздушного потока можно разложить на две составляющие: вращательную и осевую. За счет вращательной скорости воздушный поток будет оттесняться к стенкам трубы, и создавать необходимую зону разрежения по оси загрузочной трубы, по которой пылевидный материал под действием силы тяжести и за счет эжекции будет двигаться с осевой скоростью вниз.

При выходе из трубы, воздушный поток за счет вращательной скорости расширяется, и создает защитный конус воздушного потока, который сводит к минимуму влияние потока отходящих газов на загружаемый материал. Пылевоздушная смесь по центру защитного конуса без всяких препятствий достигает расплава и за счет быстрого смачивания максимально усваивается расплавом. При этом обеспечивается минимальный пылевынос материала.

Наименьший пылевынос достигается при подаче материала с осевой скоростью равной 20-25 м/с и вращательной, образующей защитный конус воздушного потока на выходе из загрузочной трубы, равной 30-35 м/с.

Устройство работает следующим образом. Пылевидный материал из бункера 1 через ленточный питатель 2 попадает в загрузочную трубу 3. В загрузочную трубу 3 подводится патрубок ввода воздушного потока из воздухопровода 5 под углом 22-30° в вертикальной плоскости и смещенный от центра оси трубы на величину отношения диаметра загрузочной трубы к хорде, являющейся продолжением оси патрубка, равной 1,3-1,5, как это показано на рисунке 41. Пылевидный материал увлекается эжекционным потоком, который создается в верхнем участке загрузочной трубы, и, двигаясь вниз по загрузочной трубе, разгоняется, как под действием силы тяжести, так и за счет эжекции. Это обеспечивает практически полную усваиваемость мелкодисперсного материала расплавом, и минимальный ~0,5 % пылевынос, от веса загружаемого материала.

### **5.3 Исследование влияния высокосернистого медного концентрата на качество продуктов 1-го периода конвертирования**

#### **5.3.1 Порядок проведения опытов**

В основу методики определения оптимальных технологических параметров конвертирования медно-свинцовых штейнов положен анализ полученных результатов совместно с данными заводской практики. К анализу был принят промышленный массив, включающий количество материальных потоков и составы получаемых продуктов – штейнов, шлаков, пыли и черновой меди, результаты форм нахождения металлов в продуктах конвертирования и термодинамического анализа поведения цветных и сопутствующих металлов.

Первичный анализ данных заводской практики сводился к уточнению факторов, влияющих на распределение металлов между продуктами конвертирования.

Второй этап включал определение оптимальных технологических режимов и параметров процесса (состав штейна, расход дутья, расход кварца, продолжительность продувки), влияющих на технологические показатели процесса.

Технологические показатели конвертирования устанавливали с использованием специально разработанной программы, в основу которого был положен итеративный алгоритм моделирования процесса конвертирования. Общий массив данных составил 65 наблюдений. Результаты металлургических расчетов процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов, полученные для заданных входных параметров заводской практики, показали хорошее совпадение по количеству и составу получаемых продуктов, распределению металлов между продуктами конвертирования. Это свидетельствует о высокой надежности и достоверности результатов исследований, полученных в работе, а также разработанной программы, что позволяет на ее основе установить

закономерности конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым концентратом, и наметить пути улучшения технологических показателей процесса.

### 5.3.2 Результаты и их обсуждение

В процессе исследований были изучены три режима, характерные для процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов. 1-й режим – конвертирование по существующей технологии; 2-й режим – конвертирование штейнов в оптимальных условиях и 3-й – конвертирование медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом.

Для проведения оценки поведения Cu, Pb, Zn, As и Sb в процессе конвертирования были получены заводские данные проб конвертерных шлаков после каждого слива. Температуры конвертерных шлаков при их сливе из конвертера, а также разовые замеры температуры расплава во время каждой загрузки новой порции штейна и его продувки были проведены с использованием оптического пирометра HD 1150A.

Сравнительный анализ технологических показателей 3-х режимов конвертирования приведен в таблице 12 (Приложение А).

Установлено, что в условиях существующей практики конвертирования наблюдается большой перерасход кварца (более чем в 1,5 раза), от оптимального его расхода (таблица 12). Избыток кварца требует дополнительного расхода тепла для его расплавления и дальнейшего перевода в шлак, который покрывается за счет роста расхода дутья. Это существенно снижает качество (составы) получаемых продуктов (таблица 12), что в свою очередь ведет к перераспределению цветных и сопутствующих металлов между продуктами конвертирования в отрицательную сторону. Из приведенных данных можно заключить, что улучшения технологических показателей процесса можно добиться путем простой оптимизации расхода кварца и воздуха.

Кардинальное изменение технологических показателей наблюдается в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом.

При загрузке сульфидного медного концентрата в конвертер необходимо учитывать дополнительное количество железа, вводимого с концентратом, чтобы вносить расчетную поправку в расход загружаемого кварцевого флюса. На основании статистически-информационной обработки и многофакторного анализа результатов исследований по обеднению конвертерных шлаков концентратом и промышленных данных по составам продуктов конвертирования (штейн, шлак) построено уравнение, позволяющее определять необходимый расход флюса ( $G_{\phi}$ ) в зависимости от состава штейна, шлака и расхода загружаемого в конвертер концентрата. В результате математической обработки получено уравнение:

$$G_{\phi} = -2,411 - 0,2719[Cu] + 0,481[Fe] + 0,1661[G_k] + 0,7453(SiO_2) + 0,0869(Fe), \quad r = 0,87 \quad (68)$$

где:  $[Cu]$ ,  $[Fe]$  – содержание меди, железа в исходном штейне, % (масс.);  
 $(SiO_2)$ ,  $(Fe)$  – содержание кремнезема, железа в конвертерном шлаке, % (масс.);  
 $[G_k]$  – расход концентрата, % от веса штейна.

Из анализа уравнения (68) следует, что расход флюса в значительной степени коррелирован с содержанием железа в штейне и содержанием  $SiO_2$  в конвертерном шлаке. Менее значительное влияние на расход флюса оказывает расход концентрата.

Результаты технологических показателей, приведенные в таблице 12 показывают, что при прямой переработке концентрата в конвертерах качество получаемых продуктов значительно повышается. При этом общая продолжительность 1-го периода конвертирования, по сравнению с существующей технологией, снижается на 20 минут.

Общий расход кварцевого флюса по существующей технологии составляет 3,04 т на тонну штейна и в 1,6 раза превышает его расход (1,87 т на тонну штейна), установленный в условиях оптимального режима. При конвертировании штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом общий расход кварцевого флюса увеличивается незначительно от оптимального его уровня – 1,97 т на тонну штейна.

Результаты сравнительного анализа динамики изменения содержания Cu, Pb, Zn, As и Sb в конвертерных шлаках в зависимости от продолжительности процесса по существующей технологии и при прямой плавке высокосернистого медного концентрата совместно со штейном показаны на рисунке 42.

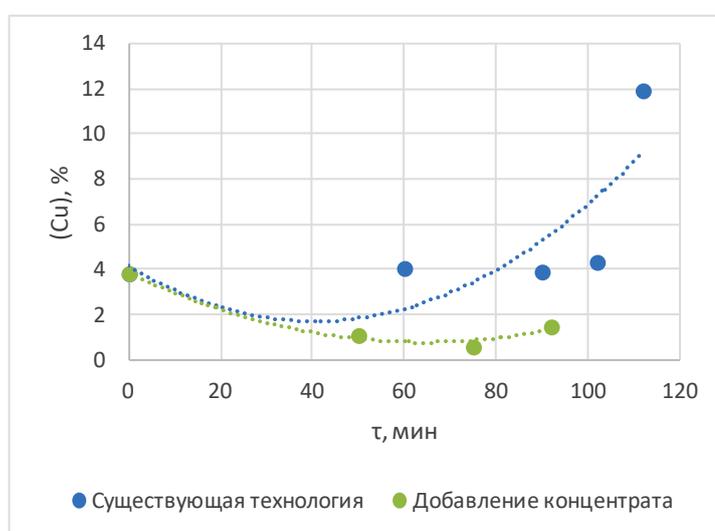


Рисунок 42 - Динамика изменения содержания Cu, Pb, Zn, As и Sb в зависимости от продолжительности процесса, Лист 1

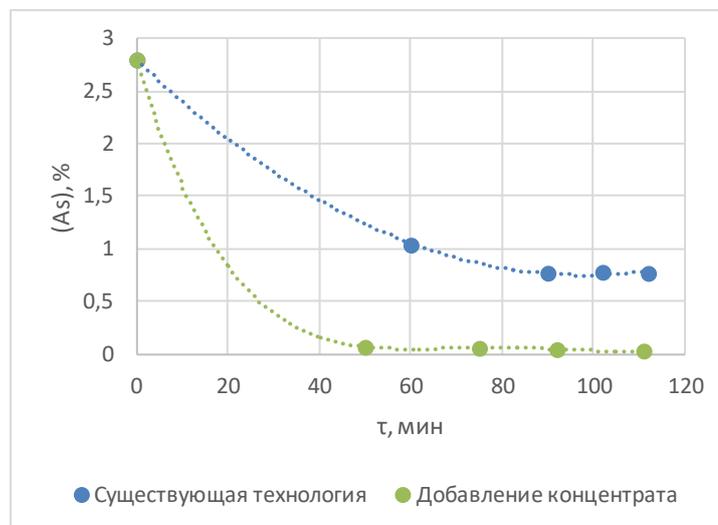
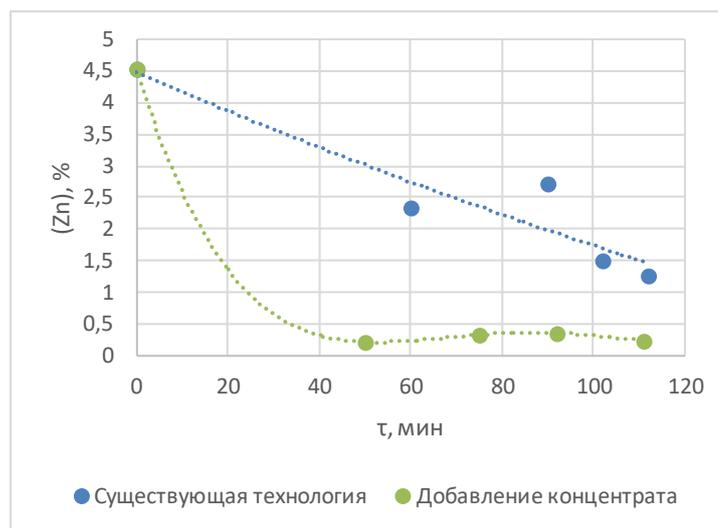
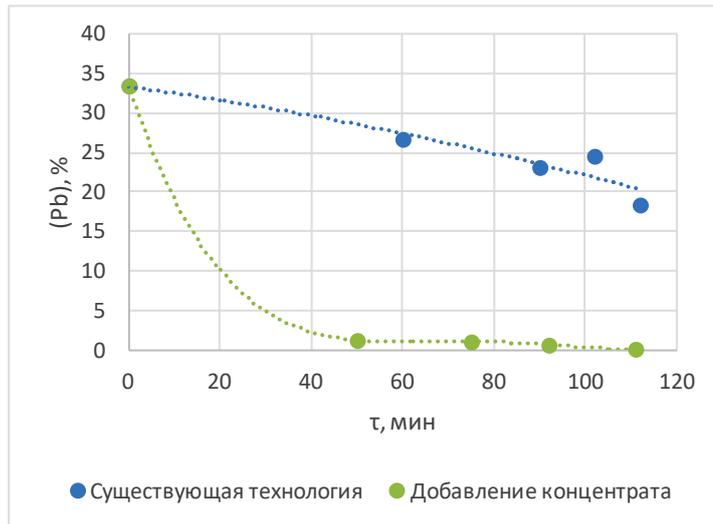


Рисунок 42 – Лист 2

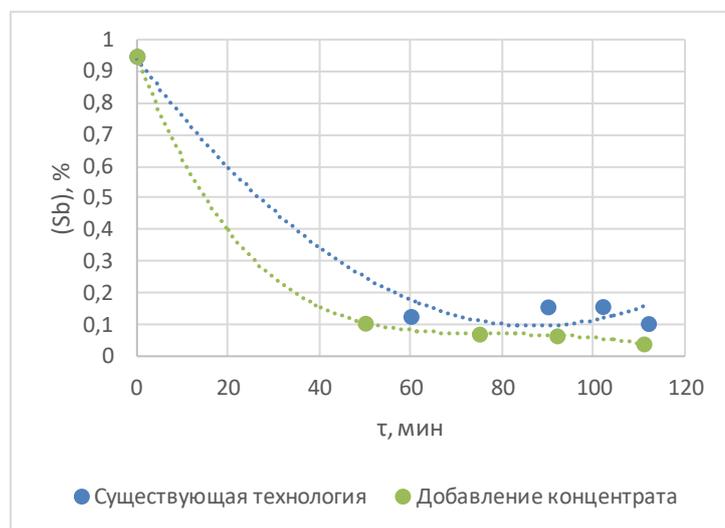


Рисунок 42 – Лист 3

Для существующей технологии, за исключением меди, содержание Pb, Zn, As и Sb в 1-ом периоде конвертирования в зависимости от продолжительности процесса снижается. Рост содержания меди представляется вполне естественным. Набор сульфидной массы в конвертере с увеличением продолжительности 1-го периода предусматривает рост в ней содержания меди, следовательно, согласно общей зависимости  $(Cu) - f [Cu]$ , установленной для окислительных процессов [20, с.239], содержание меди в шлаке с ростом ее содержания в штейне будет расти.

Наблюдаемое снижение содержания Pb, Zn, As и Sb в конвертерном шлаке согласуется с теорией процесса конвертирования. При этом полнота их возгонки в пыль зависит от расхода кварца. На рисунке 42 и из таблицы 12 (Приложение А) видно, что содержания Cu, Pb, Zn, As и Sb в конвертерных шлаках остаются достаточно высокими. Это оказывает существенное влияние на общую производительность процесса и качество черновой меди.

При конвертировании медно-свинцовых штейнов совместно с медным концентратом наблюдается резкое снижение Pb (в 6,5 раз), Zn (~ в 6 раз), As (в 7,5 раза) в конвертерных шлаках в зависимости от времени продувки. Для сурьмы, хотя и наблюдается снижение ее в шлаках (~ в 2 раза), оно не значительно, что связано со сложной формой ее нахождения в шлаках. Содержание меди в конвертерных шлаках снижается примерно в 3 раза, что вполне объясняется резким уменьшением содержания магнетита в шлаках. Как показали результаты минералогических исследований проб конвертерных шлаков, содержание магнетита в них снижается с 18 % по существующей технологии до ~3 %.

Полученные результаты полностью подтверждают сделанные нами ранее на основании термодинамических расчетов выводы о том, что в условиях конвертирования штейнов совместно с медным концентратом происходит достаточно глубокая «промывка» шлакового расплава каплями сульфидов

медного концентрата с дальнейшим укрупнением мелкодисперсных капель штейна и выпадением их в донную фазу. Активное проявление возгонки примесей – Pb, Zn, As и Sb в пыль обеспечивается за счет высоких скоростей взаимодействия оксидов металлов с халькопиритом и продуктами его диссоциации и достаточно полным сульфидированием конвертерного шлака.

Большое значение для практики с точки зрения эксплуатации конвертера имеет анализ теплового режима. Для проведения оценки тепловой работы конвертера на основании полученных результатов и данных заводской практики рассчитаны материальные и тепловые балансы 1-го периода конвертирования для исследованных 3-х режимов, которые представлены в таблице 13 (Приложение Б).

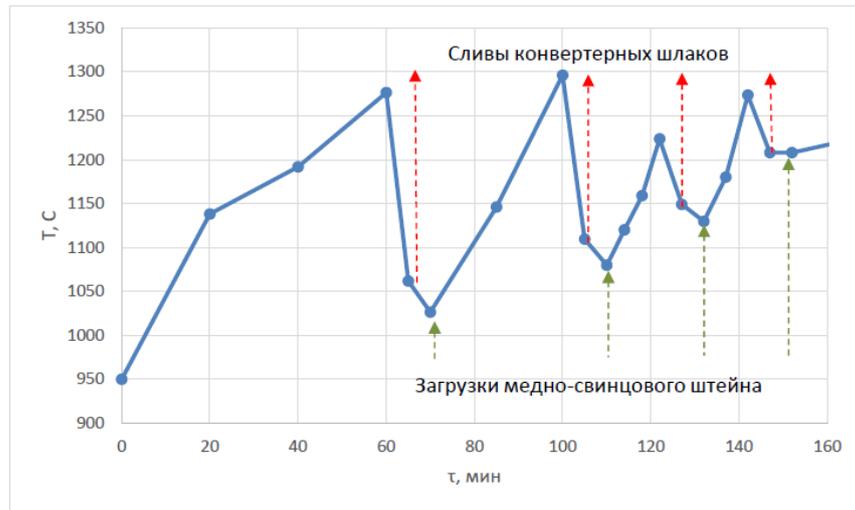
Результаты тепловых балансов существующего и оптимального режима конвертирования показывают, что 1-ый период конвертирования сопровождается выделением большого избытка тепла: 13000 и 12000 кДж, соответственно. В таких условиях в конвертере наблюдается большой перепад температуры. Зависимости разовых замеров температуры расплавов и конвертерных шлаков каждого слива от времени, представленные на рисунке 43 показывают, что при существующем процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов колебания температуры составляют от 1027 до 1300 °С (рисунок 43а).

В условиях оптимального режима ведения процесса, хотя и достигается некоторое сужение границы температурных колебаний (1020 – 1250 °С), тем не менее, они остаются в пределах значительных колебаний (рисунок 43б).

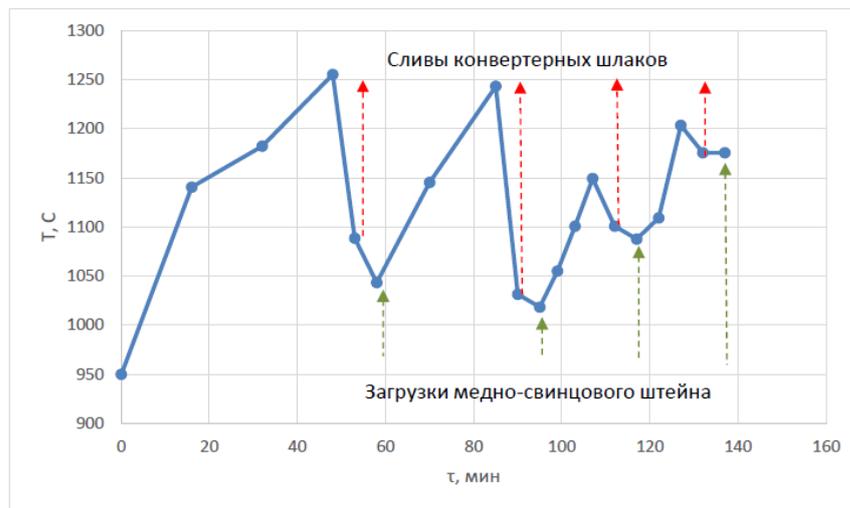
Установленные закономерности показывают, что конвертера для переработки медно-свинцовых штейнов эксплуатируются в режиме напряженной тепловой нагрузки, что сказывается на сроке его эксплуатации.

При совместной переработке концентрата со штейном температурные колебания сильно сжимаются, и находятся в пределах границ 1120 – 1270 °С (рисунок 43в). Как видно на рисунке 43в, выравнивание температурного режима обеспечивает стабильность теплового режима конвертера (избыток тепла составляет ~914 кДж), что повышает его технологические показатели, производительность и сказывается на увеличении срока службы конвертера.

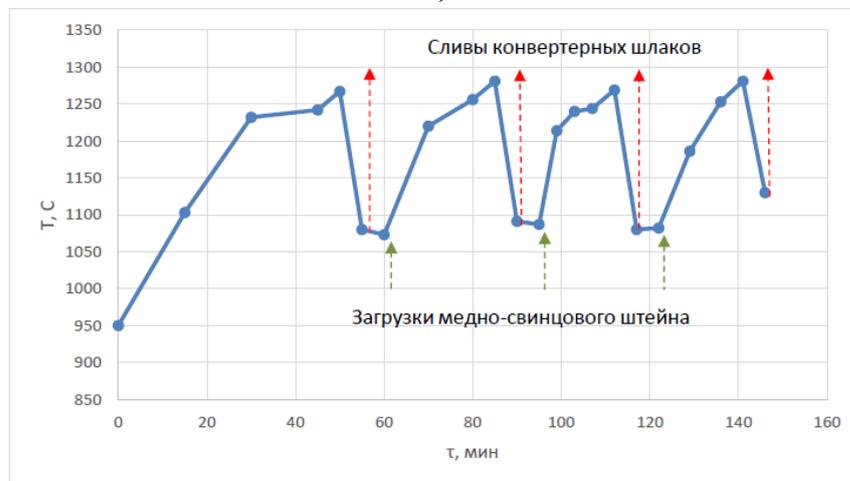
Незначительное колебание температуры позволяет более чем в два раза повысить содержание SO<sub>2</sub> в газах и поддерживать его на оптимальном уровне, необходимом для обеспечения стабильной работы сернокислотного цеха (таблица 14).



а)



б)



в)

Рисунок 43 - Динамика изменения температуры в 1-ом периоде конвертирования в зависимости от времени

а) – по существующей технологии;

б) – в оптимальном режиме;

в) – с добавлением высокосернистого медного концентрата.

Таблица 14 – Динамика изменения содержания SO<sub>2</sub> в отходящих газах

№	№ слива	Существующая технология		Новая технология	
		(Cu), %	SO <sub>2</sub> , %	(Cu), %	SO <sub>2</sub> , %
1	1 слив	4,07	5,07	1,09	7,35
2	2 слив	3,91	6,5	0,58	8,98
3	3 слив	4,34	6,08	1,47	13,26
4	4 слив	11,94	7,5	0,39	15,95

В таблице 15 приведен сравнительный анализ результатов по составам продуктов, полученных в условиях 1-го периода конвертирования медно-свинцовых штейнов по существующей технологии и при совместной переработке высокосернистого медного концентрата совместно со штейном.

Таблица 15 – Сравнительный анализ составов продуктов конвертирования медно-свинцовых штейнов 1-го периода

Продукты	Химический состав, масс. %							
	Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	S	SiO <sub>2</sub>
Медно-свинцовый штейн	35,50	26,0	1,42	15,15	2,81	0,71	15,09	
Кварцевый флюс	-	-	-	-	-	-	-	85,0
Медный концентрат	24,51	2,5	3,4	28,6	0,1	0,2	35	3,6
Белый матт	<u>56,39</u>	<u>20,98</u>	<u>0,20</u>	<u>3,54</u>	<u>3,59</u>	<u>1,04</u>	<u>13,55</u>	-
	70,55	4,03	0,22	2,91	0,56	0,65	18,16	
Конвертерный шлак	<u>7,94</u>	<u>22,25</u>	<u>2,07</u>	<u>24,71</u>	<u>2,40</u>	<u>0,61</u>	-	<u>22,28</u>
	1,19	0,72	0,23	47,85	0,27	0,2		26,8
Конвертерная пыль	<u>1,13</u>	<u>55,73</u>	<u>0,85</u>	<u>2,62</u>	<u>5,25</u>	<u>0,80</u>	<u>5,92</u>	<u>1,11</u>
	0,81	58,89	8,7	0,36	5,33	1,34	9,98	0,32

**Знаменатель** – существующая технология

**Числитель** – новая технология

Составы полученных шлаков существенно отличаются от состава исходного конвертерного шлака. Содержание меди в них снижается более чем в 6 раз. Достигнуто резкое снижение свинца с 22 % до 0,72 %, что свидетельствует о высокой его возгонке в пыль. Содержание цинка и мышьяка снижено в 10 раз, в 3 раза меньше содержание сурьмы в них. Несмотря на полученные положительные результаты и высокое содержание меди в полученном белом матте (до 70 %), отметим, что в последнем коллектируется до 4 % свинца, 0,56 % мышьяка и 0,65 % сурьмы. Повышенные содержания металлов-примесей в белом матте и их поведение во 2-ом периоде конвертирования определенно будут вносить существенный вклад на качество черновой меди в сторону его снижения. Тем не менее, как свидетельствуют данные сравнительного анализа по распределению металлов между продуктами 1-го периода конвертирования, приведенные в таблице 16, при добавлении медного концентрата достигаются высокие показатели по распределению

металлов в целевые продукты. Можно утверждать, что при прямой переработке высокосернистого медного концентрата совместно со штейном в конвертере в условиях энергичного барботажа расплава достигается полное усвоение серы расплавом и значительное повышение качества получаемых продуктов по сравнению с существующей технологией.

Таблица 16 - Распределение Cu, Pb, Zn, As и Sb между продуктами 1-го периода конвертирования медно-свинцовых штейнов

Продукты	Распределение металлов, %				
	Cu	Pb	Zn	As	Sb
Белый матт	<u>92,97</u>	<u>45,7</u>	<u>8,82</u>	<u>74,85</u>	<u>85,31</u>
	98,3	10,65	4,16	14,41	56,13
Конвертерный шлак	<u>6,96</u>	<u>45,88</u>	<u>80,54</u>	<u>16,57</u>	<u>9,99</u>
	1,15	2,13	4,78	1,33	5,96
Конвертерная пыль	<u>0,07</u>	<u>8,42</u>	<u>10,64</u>	<u>8,58</u>	<u>4,70</u>
	0,55	87,22	91,06	84,26	37,91

**Знаменатель** – существующая технология

**Числитель** – новая технология

#### 5.4 Материальный баланс процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом

Результаты расчетов общего материального и теплового баланса существующей и новой технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов показаны в таблице 17 (Приложение В).

Сравнительный анализ материальных потоков конвертирования существующей и новой технологии, приведен на рисунке 44.

Видно, что по новой технологии при загрузке свежей порции высокосернистого медного концентрата увеличивается выход черновой меди. При этом расход дутья снижается с 56 до 52 %. Снижение расхода кварцевого флюса сказывается на выходе конвертерного шлака: по новой технологии выход шлака составляет ~44 %, против 54 % по существующей технологии. Повышение выхода пыли, образующейся при совместной переработке медного концентрата со штейном, с 17,8 % по существующей технологии до 26 % представляется вполне естественным и объясняется повышением содержания в ней Pb, As и Sb за счет глубокой их возгонки.

Общее извлечение Cu, Pb, As и Sb в продукты конвертирования по существующей и новой технологии конвертирования показаны в таблице 18.

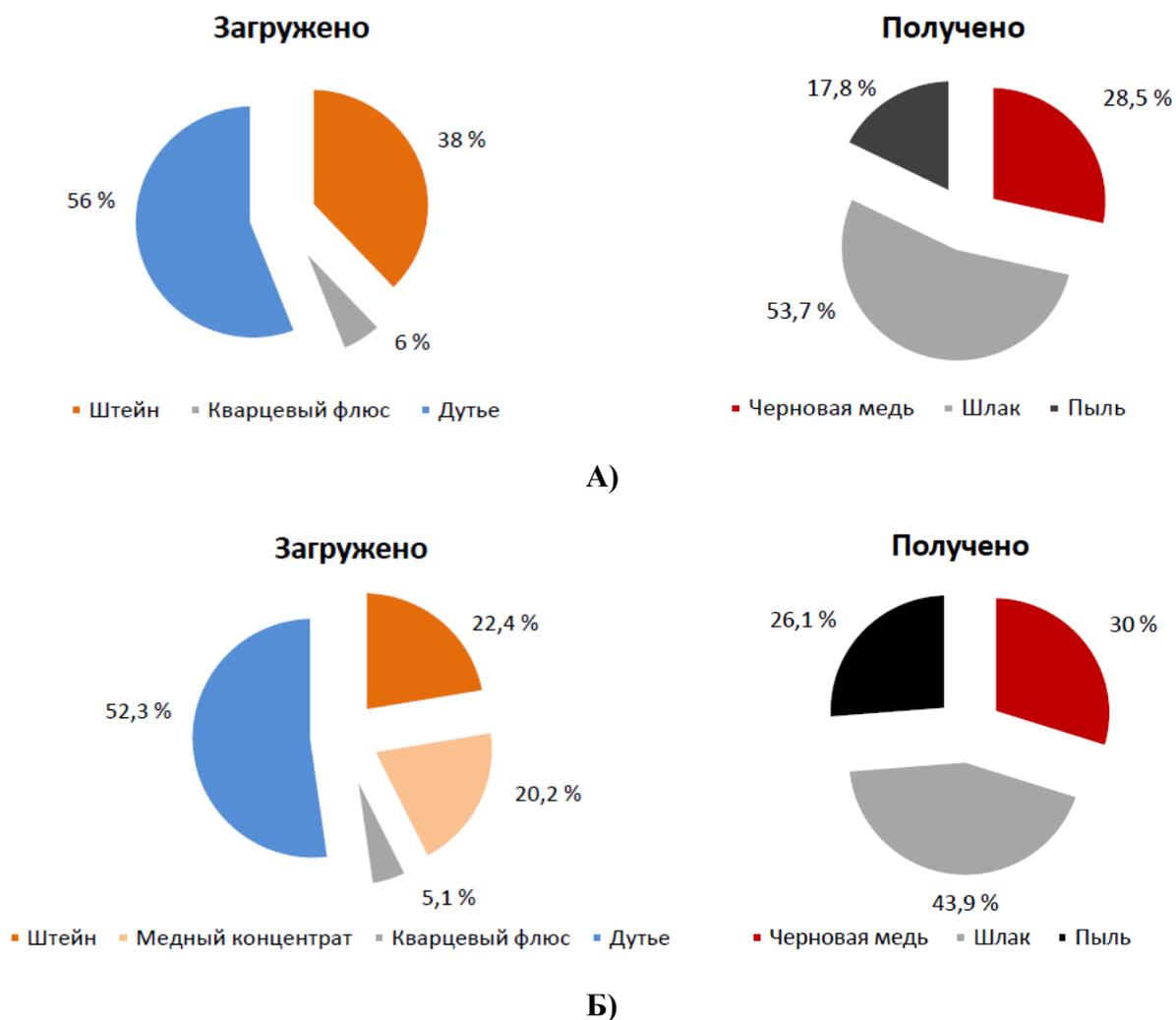


Рисунок 44 - Баланс материальных потоков конвертирования медно-свинцовых штейнов

А) – по существующей технологии;

Б) – конвертирование совместно с медным концентратом.

Таблица 18 – извлечение Cu, Pb, As и Sb в продукты конвертирования

Продукты	Извлечение металлов, %				
	Cu	Pb	Zn	As	Sb
Черновая медь	<u>85,84</u>	<u>2,87</u>	-	<u>10,87</u>	<u>25,14</u>
	97,55	0,27		1,18	6,08
Конвертерный шлак	<u>13,53</u>	<u>51,79</u>	<u>88,04</u>	<u>51,76</u>	<u>52,26</u>
	1,74	2,12	4,23	7,77	18,8
Конвертерная пыль	<u>0,63</u>	<u>45,34</u>	<u>11,96</u>	<u>37,37</u>	<u>22,6</u>
	0,72	97,62	95,77	91,04	75,12

Установлено высокое извлечение меди в черновую медь за счет снижения содержания меди в конвертерном шлаке. Это свидетельствует о том, что при конвертировании в результате загрузки высокосернистого медного концентрата

достигается снижение в первую очередь магнетита. Значительное снижение содержания магнетита в конверторных шлаках первого периода обеспечивает уменьшение растворенных и механических потерь меди и свинца, что в свою очередь, благоприятно влияет на повышение извлечения благородных металлов в черновую медь [92-99]. Потери золота с конвертерным шлаком и пылью определяются содержанием механических потерь меди в них. Для снижения потерь золота и серебра в процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов необходимо предусмотреть меры по минимизации потерь меди и свинца в шлаках и пыли, что может быть решено предложенной новой технологией.

Полученные результаты показывают высокую эффективность разработанной технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом. При прямой переработке медного концентрата в конвертере достигается высокое извлечение меди в черновую медь (до 98 %) за счет снижения ее потерь с конвертерным шлаком.

### **5.5 Выводы по главе**

– Разработана установка для подачи пылевидного материала в конвертер. Суть способа заключается в том, что перемещение материала и его загрузка в конвертер происходит под действием воздушного потока по загрузочной трубе, направленной к горловине конвертера.

– На основании полученных экспериментальных и термодинамических результатов рассчитан общий материальный и тепловой баланс технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с медным концентратом и проведена сравнительная оценка ее технологических показателей с существующей технологией. Полученные результаты показывают высокую эффективность разработанной технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом. При прямой переработке медного концентрата в конвертере достигается высокое извлечение меди в черновую медь (до 98 %) за счет снижения ее потерь с конвертерным шлаком.

– Использование концентрата в качестве сульфидирующего агента обеспечивает высокое извлечение Pb, Zn, As и Sb в пыль: 97,62; 95,77; 91,0 и 75 %, соответственно. Это, в свою очередь, ведет к их выводу из технологической цепи «плавка-конвертирование», и существенно улучшает качество получаемых продуктов.

– Разработанная технология конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом легко интегрируется в заводскую структуру ТОО «Казцинк» без особых материальных затрат. Использование для осуществления данной технологии собственного высокосернистого медного концентрата Зырянковского месторождения придает технологии большую привлекательность и обеспечение для предприятия большого экономического эффекта за счет повышения извлечения металлов в целевые продукты и прямой переработки концентрата в конвертере.

## 6 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРТИРОВАНИЯ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ ШТЕЙНОВ СОВМЕСТНО С ВЫСОКОСЕРНИСТЫМ МЕДНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ

Разработанная инновационная технология, требующая низкие материальные и энергетические затраты, по сравнению с существующей технологией, позволяет напрямую перерабатывать высокосернистый медный концентрат и получать качественные продукты конвертирования.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также разработанная новая технология позволили выбрать оптимальный расход концентрата и получить качественные продукты конвертирования. Полученные технологические показатели подтверждены публикациями научных работ в международных (импакт-факторных) изданиях, что означает целесообразность оценки технико-экономических показателей совместной переработки медно-свинцовых штейнов с медным концентратом по разработанной технологии.

Стоимость проекта по конвертированию медно-свинцовых штейнов с медным концентратом.

Материальные затраты по существующей технологии приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Материальные затраты по существующей технологии

№	Наименование	Ед. измерения	Стоимость, тг	Количество	Сумма, тг
1.	Медно-свинцовый штейн	т/т	1 314 456	1	1 314 456
2.	Флюсы	т/т	250000	0,16	40000
3.	Электричество	кВт·час/т	21,18	15500	328290
Итого материальных затрат					1 682 746

Материальные затраты по новой технологии приведены в таблице 20.

Таблица 20-материальные затраты по новой технологии

№	Наименование	Ед. измерения	Стоимость, тг	Количество	Сумма, тг
1.	Медно-свинцовый штейн	т/т	1 314 456	1	1 314 456
2.	Медный концентрат	т/т	-	0,18	-
3.	Флюсы	т/т	250000	0,12	30000
4.	Электричество	кВт·час/т	21,18	15500	328290
Итого материальных затрат					1 672 746

Годовая производительность по катодной меди 60 000 т/год. Выход черновой меди составит – 60 606 т/год.

Исходное количество меди в медно-свинцовом штейне составит:

$$G_{Cu} = 60606 * 100 / 85 = 71301 \text{ т}$$

Тогда исходное количество медно-свинцового штейна поступающего на процесс конвертирования по традиционной технологии составит:

$$G_{штейн} = 71301 * 100 / 35 = 203718 \text{ т}$$

При переработке по новой технологии 203718 т. медно-свинцового штейна выход меди в черновую медь составит:

$$G_{Cu} = 71301 * 97\% = 69162 \text{ т.}$$

В данном случае количество получаемой черновой меди по новой технологии составит:

$$G_{черн медь} = 69162 * 100 / 98 = 70574 \text{ т.}$$

Тогда количество меди в катодной меди составит:

$$G_{Cu} = 69162 * 100 / 99 = 69861 \text{ т.}$$

Количество катодной меди:

$$G_{катод медь} = 69861 * 100 / 99 = 70566 \text{ т.}$$

Дополнительное количество меди:

$$G_{Cu} = 70566 - 60000 = 10566 \text{ т.}$$

При этом прибыль от реализации продукции рассчитывается по формуле (69):

$$Пед = Цпр - Спр, \quad (69)$$

где Цпр-цена за единицу продукции, тг/ т;  
Спр-себестоимость единицы продукции, тг/ т.

Прибыль от реализации 10566 т меди в штейне (по новой технологии):

$$Пм = 10566 * 3220000 = 34022520000 \text{ тг}$$

Чистая прибыль:

$$Пм = 34022520000 - 10566 * 1672746 = 16348285764 \text{ тг}$$

Рентабельность продукции определяется по формуле (70):

$$R_{п} = \text{Пр} / \text{Сп}, \quad (70)$$

где, Пр-прибыль от реализации единицы продукции, тг/т;  
Сп-себестоимость единицы продукции, тг/т

Рентабельность продукции по новой технологии:

$$R_{п} = (16348285764 / (10566 * 1672746)) * 100\% = 92 \%$$

Затраты на 1 тенге реализованной продукции можно определить по формуле (71):

$$Z_{е} = \text{Се} / \text{Це}, \quad (71)$$

где Се-себестоимость единицы продукции, тг.т. е.;  
Це-цена за единицу продукции, тг./ т

Затраты по новой технологии на 1 тенге составят:

$$Z_{н} = 1672746 / 3220000 = 0,52 \text{ тг.}$$

Срок окупаемости указанных мероприятий:

$$T = 17674234236 / 16348285764 = 12 \text{ мес.}$$

Прибыль при внедрении новой технологии в год составит в \$ США:

$$16348285764 / 460 = 35\,539\,752 \text{ \$/год}$$

Затраты на создание промышленного предприятия, реализацию продукции, получение прибыли и прибыли от реализации товарной продукции свидетельствуют о высокой рентабельности производства. Высокие технико-экономические показатели определялись за счет инновационной технологии, дополнительного получения меди из концентрата и повышению качества получаемых продуктов. Разработана технология глубокого извлечения металлов в целевые продукты. Также разработанная технология обеспечивает глубокое извлечения ценных металлов в целевые продукты за счет использования медного концентрата в качестве сульфидизатора.

Установленные технико-экономические показатели свидетельствуют не только о возможности, но и о необходимости использования данной инновационной технологии в целях улучшения качества продуктов конвертирования и прямой переработки медного концентрата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1) На основании комплексных исследований получены новые данные по формам нахождения цветных и сопутствующих металлов в исходном медно-свинцовом штейне и продуктах конвертирования. Установлена высокая доля в штейнах интерметаллидов меди с мышьяком и сурьмой (до 15 % от общего содержания меди в штейне). Наличие интерметаллидов смещает состав штейнов в сторону сильной металлизации.

2) На основании новой методики расчета определена степень металлизации медно-свинцовых штейнов. Установлено, что содержание мышьяка в штейне оказывает существенное влияние на формирование конечного состава штейна: увеличение содержания мышьяка в штейне ведет к росту степени металлизации штейна за счет повышения доли интерметаллидов меди с мышьяком.

3) На основании термодинамического анализа изучено поведение соединений цветных и сопутствующих металлов-примесей в интервале температур 1373...1573К, характерных для процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов. Показано, что в условиях конвертирования медно-свинцовых штейнов достичь высокого селективного извлечения меди в черновую медь, а свинца, цинка, мышьяка и сурьмы – в пыль, не представляется возможным.

4) Проведен общий анализ распределения цветных и сопутствующих металлов между продуктами конвертирования и выявлены основные закономерности, влияющие на технологические показатели процесса.

5) Показано, что при расчетах составов медно-свинцовых штейнов и равновесия системы штейн – газовая фаза необходимо учитывать влияние содержания растворенного в штейнах кислорода. Представление сложной многокомпонентной системы Cu–Pb–Fe–S–O в виде квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{FeS}$  является упрощенным и не совсем корректным.

6) С использованием новой методики динамического газового потока в условиях контролируемых значений  $P_{\text{O}_2}$  и  $P_{\text{S}_2}$ , определено содержание кислорода в медно-свинцовых штейнах. Установлено, что максимальное содержание кислорода (3 %) в медно-свинцовых штейнах достигается в пограничной системе Fe–S–O, которая в зависимости от изменения состава штейна, в сторону уменьшения в них содержания железа, убывает до 0,3 %.

7) Для прогнозирования содержания кислорода, FeO и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в реальных штейнах в зависимости от изменения их состава построены математические уравнения множественной корреляции, которые успешно могут быть применены для анализа технологических показателей и изучения распределения металлов между продуктами конвертирования медно-свинцовых штейнов в условиях ТОО «Казцинк».

8) Показана принципиальная возможность совершенствования существующей технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов путем

совместной их переработки с высокосернистым медным концентратом. Наилучшие результаты, обеспечивающие высокое извлечение меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в целевые продукты плавки, достигаются с расходом концентрата 30 % от веса шлака.

9) Установлено, что при прямой плавке медного концентрата в конвертере обеспечивается высокое селективное извлечение меди в черновую медь в одну стадию. Одновременное использование концентрата в качестве сульфидизатора существенно снижает содержание меди, свинца в шлаке, и обеспечивает высокое извлечение Pb, Zn, As и Sb в пыль.

10) Использование концентрата в качестве сульфидирующего агента обеспечивает высокое извлечение Pb, As и Sb в пыль: 97,62; 95,77 и 75 %, соответственно. Это, в свою очередь, ведет к их выводу из технологической цепи «плавка-конвертирование», и существенно улучшает качество получаемых продуктов.

11) Разработанная технология конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом легко интегрируется в заводскую структуру ТОО «Казцинк» без особых материальных затрат. Использование для осуществления данной технологии собственного высокосернистого медного концентрата Зырянковского месторождения придает технологии большую привлекательность. При этом, как показывают расчеты при производительности переработки 200 000 тонн штейна в год достигается возможность получения экономического эффекта более 35 млн. \$ за счет повышения извлечения меди в черновую медь, извлечения Pb, As и Sb в пыль и прямой переработки концентрата в конвертере.

**Оценка полноты решения поставленных задач.** Исходя из вышеизложенного поставленные в диссертационной работе задачи решены в полном объеме, а именно:

- изучено поведение соединений цветных и сопутствующих металлов-примесей в интервале температур 1373...1573К, характерных для процесса конвертирования медно-свинцовых штейнов;

- с использованием новой методики динамического газового потока в условиях контролируемых значений  $P_{O_2}$  и  $P_{S_2}$ , определено содержание кислорода в медно-свинцовых штейнах. Установлено, что максимальное содержание кислорода (3 %) в медно-свинцовых штейнах достигается в пограничной системе Fe-S-O, которая в зависимости от изменения состава штейна, в сторону уменьшения в них содержания железа, убывает до 0,3 %;

- показана принципиальная возможность совершенствования существующей технологии конвертирования медно-свинцовых штейнов путем совместной их переработки с высокосернистым медным концентратом. Наилучшие результаты, обеспечивающие высокое извлечение меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы в целевые продукты плавки, достигаются с расходом концентрата 30 % от веса шлака;

- проведены теоретические и экспериментальные испытания по исследованию влияния высокосернистого медного концентрата на качество

продуктов 1-го периода конвертирования. Использование концентрата в качестве сульфидирующего агента обеспечивает высокое извлечение Pb, As и Sb в пыль: 97,62; 95,77 и 75 %, соответственно.

- разработана технология конвертирования медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом.

**Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов.** Разработанная технология легко интегрируется в заводскую структуру ТОО «Казцинк» без особых материальных затрат. Внедрение технологии позволит существенно повысить технико-экономические показатели и получать продукты высокого качества в процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов. Данная технология вполне может быть использована и для конвертирования традиционных медных штейнов с целью максимального удаления Pb, As, Sb и др. примесей в пыль и повышения качества продуктов конвертирования.

**Оценка технико-экономической эффективности внедрения.** Проведен сравнительный анализ технологических показателей существующей и новой технологии переработки медно-свинцового штейна с высокосернистым медным концентратом. При переработке 200 000 тонн штейна в год экономический эффект за счет повышения извлечения меди в черновую медь, извлечения Pb, As и Sb в пыль и прямой переработки концентрата в конвертере составляет 35 млн. \$.

**Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.**

1) Впервые экспериментально доказана возможность глубокого извлечения цветных металлов в целевые продукты при конвертировании медно-свинцового штейна совместно с высокосернистым медным концентратом.

2) Разработана новая методика исследования равновесия в системе медно-свинцовый штейн – газовая фаза в условиях контролируемых значений  $P_{O_2}$  и  $P_{S_2}$ . Получены новые данные по содержанию кислорода в медно-свинцовых штейнах. Установлено, что максимальное содержание кислорода (3 %) в медно-свинцовых штейнах достигается в пограничной системе Fe–S–O, которая, в зависимости от изменения состава штейна в сторону уменьшения в них содержания железа, убывает до 0,3 %.

3) Установлено, что при прямой плавке медного концентрата обеспечивается высокое селективное извлечение меди в черновую медь в одну стадию. Достигается высокое извлечение Pb, As и Sb в пыль: 97,62; 95,77 и 75 %, соответственно. Это, в свою очередь, ведет к их выводу из технологической цепи «плавка-конвертирование», что существенно улучшает качество получаемых продуктов.

По теме диссертации опубликованы 7 научных работ в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК, в том числе: в базе данных WoS – 1 статья, в базе данных Scopus – 2 статьи в базе РИНЦ – 1 статья, в журналах, рекомендованных КОКСОН МОН РК – 3 статьи.

Результаты работы апробированы на 5 международных научно-практических конференциях, в том числе:

1. Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Abzhan K. Research of influence of temperature and partial pressure of oxygen on the solubility of copper and lead in slags. International Conference **Process Management and Scientific Developments**. Birmingham, United Kingdom, December 19, 2019. P.139-149.
2. Досмухамедов Н.К., Аргын А.А., Жолдасбай Е.Е. Поведение соединений меди и сопутствующих металлов-примесей в процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов. Сб.научных статей Межвузовского научного конгресса «**Высшая школа: Научные исследования**». Москва. 2020. С.127-139.
3. Досмухамедов Н.К., Егизеков М.Г., Аргын А.А., Жолдасбай Е.Е. To the Thermodynamics of Copper-lead matte. **International University Science Forum Science Education Practice**. Part 1. Toronto, Canada. 2020. P.167-175.
4. Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Argyn A.A. Losses of copper and precious metals with slag in mine smelting of copper-, lead containing raw materials. Collection of scientific papers on materials X International Scientific Conference **General question of world science**. Amsterdam, 31.07.2020. P. 22-30.
5. Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A., Zholdasbay E.E., Argyn A.A. Cu, Pb, Zn And As Distribution In The Slag Treatment Process. **MOLTEN 21, 11th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts**. 21-25 Feb. 2021, Seoul, Korea.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Vieira L., Guzzo M., Bittencourt Marques M., de Souza M., Merdjani R., Kongoli F. (2017). Optimization and Control of Hoboken Converter Operations With FLOGEN CONTOP Control Expert System // Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2017 Volume 1. Barrios Intl. Symp. Non-ferrous Smelting & Hydro/Electrochemical Processing. - Montreal, Canada: FLOGEN Star Outreach, 2017. - P. 91-92.
- 2 Ребров А.И. О показателях работы конвертеров с боковым отводом газа // Цветные металлы. - 1983. - № 5. - С. 15-17.
- 3 Davenport W.G., Jones D.M., King M.J., Partelpoeg E.H. Flash smelting, analysis, control and optimization. - Warrendale, PA: TMS, 2001.
- 4 Вайсбурд С.Е., Ремень Т.Ф. Новикова Н.Н. Термодинамические свойства жидких шлаков и штейнов и распределение компонентов между ними // Тр. ин-та «Гипроникель». - 1970. - Вып. 46. - С. 5-32.
- 5 Вайсбурд С.Е., Новикова Н.Н. О форме существования тяжелых металлов в железисто-силикатных расплавах // Тр. ин-та "Гипроникель". - 1970. - Вып. 46. - С. 103-110.
- 6 Цефт А.Л., Онаев И.А., Курочкин А.Ф. и др. Электроплавка медных концентратов Джекказгана // Метал. и хим. пром. Казахстана. – 1962. - № 6. – 54 с.
- 7 Ванюков А.В., Быстров В.П., Снурникова В.А. Фазовые превращения в системе медь–сера // Цветные металлы. - 1971. - № 11. - С. 16-24.
- 8 Быстров В. П. Фазовые равновесия в двойных системах металл – сера, характерных для металлургии тяжелых цветных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1978. - № 2. - С. 26-31.
- 9 Эллиот Р.П. Структура двойных сплавов. - М.: Металлургия, 1970. - Т.1. - С. 387-389.
- 10 Шанк Ф.А. Структура двойных сплавов. - М.: Металлургия, 1973. - С. 31.
- 11 Sohansen F., Volmer H.Z. Ezzbezgbau and Metall hiitenwes. - 1960. Bd. 13. - №1. - P. 313-322.
- 12 Kullerud G. The Cu-S system Ann. Rept of Department of Geology // Gornegie Jnst Wash. Year. Book. 59. - 1960. - P.100-120.
- 13 Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата: Наука, 1978. - 272 с.
- 14 Uorimoto N., Koto K. Phase Relation of the Cu-S system of low temperatures // American Mineralogist. - 1970. - V.55. - P. 106-115.
- 15 Mukaiama H., Qzawa E. Volcanism Ore Genesis. - 1970. – 339 p.
- 16 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Аргын А.А., Кашаган А.Д. Термодинамика системы Cu–Me–Fe–S–CH<sub>4</sub> (Me–Pb, Zn, As) // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2020. - № 3. - С. 55-60.
- 17 Ахмедов М.М., Теймурова Э.А. Переработка высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов. – Баку, 2008. - 252 с.

- 18 Tesfaye F., Taskinen P. Phase Equilibria and Thermodynamics of the System Zn-As-Cu-Pb-S at Temperatures Below 1173 K. Aalto University. – Helsinki, 2011. - 47 p.
- 19 Yazawa A., Kameda M. Fundamental studies on Copper Smelting // Tech. Rep Tohoku Univ. - 1953. - V.19. - P. 239-245.
- 20 Matousek J.W. The Thermodynamic properties of Copper mattes // JOM. - 2009. - Vol. 61. - № 10. - P.61-63.
- 21 Fonseca R.O.C., Campbell I.H., O'Neill H.S.C., Fitzgerald J.D. Oxygen solubility and speciation in sulphide-rich mattes // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2008. - Vol. 72. - Iss. 11. - P. 2619–2635.
- 22 Zhai X., Li N., Zhang X., Fu Y., Jiang L. Recovery of cobalt from converter slag of Chambishi copper smelter using reduction smelting process // Trans Nonferrous Met Soc. China. - 2011. - 21(10). - P. 2117–2121.
- 23 Shen H., Forsberg E. An overview of recovery of metals from slags // Waste Manag. - 2003. - 23(10). - P. 933–949.
- 24 Пыжов С.С., Макарова С.Н. Усовершенствование процесса конвертирования меди за рубежом // Цветные металлы. - 1987. - № 6. - С. 31-35.
- 25 Pazr M.Y., Takeda Y., Yazawa A. // Tzans. Jap. Inst. Met. - 1985. - Vol.25, № 10. - P. 710-715.
- 26 Монтильо И.А., Бабаджан А.А. Основные направления совершенствования конвертерных переделов медеплавильных заводов // Цветные металлы. - 1987. - № 11. - С. 66-69.
- 27 Цейдлер А.А. Переработка концентратов в конвертерах непрерывного действия // Цветные металлы. - 1981. - № 9. - С. 33-38.
- 28 Монтильо И. А. Совмещение процессов плавки и конвертирования // Цветные металлы. - 1979. - № 12. - С. 20-26.
- 29 Соболев Н.В., Ребров А.И., Филиппов В.М. и др. Конвертеры с боковым отводом газов. - М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1980. - 41 с.
- 30 Монтильо И.А., Бабаджан Г.А., Цейдлер А.-А. Состояние и основные направления совершенствования конвертирования медных штейнов // Цветные металлы. - 1980. - № 12. - С. 36-39.
- 31 Цейдлер А.А. Об использовании конвертера как плавильного агрегата // Цветные металлы. – 1984. - № 9. - С. 29-31.
- 32 Bulatov K.V., Skopov G.V., Skopin D.Yu., Yakornov S.A. Processing of Polymetallic Concentrates in Melting Facility “Pobeda” (LLC “Mednogorsk Copper-Sulfur Combine”) // Tsvetnye Metally. - 2014. - №. 10. - P. 39–44.
- 33 Orlov A.K., Konovalov G.V., Boduen A.Ya. Pyrometallurgical Selection of Copper-Zinc Materials // Journal of Mining Institute. - 2011. - Vol. 192. P. 65–68.
- 34 Mechev V.V., Bystrov V.P., Tarasov A.V. et al. Autogenous Processes in Non-Ferrous Metallurgy. - Moscow: Metallurgiy, 1991. - 413 p.
- 35 Досмухамедов Н.К., Егизеков М.Г., Онаев И.А. Изучение кинетики взаимодействия компонентов конвертерного шлака с сульфидным медным

концентратом // Комплексное использование минерального сырья. - 1990. - №11. С. 47–51.

36 Dosmukhamedov N., Egizekov M., Zholdasbay E., Kaplan V. Metals Recovery from Converter Slags Using a Sulfiding Agent // JOM. - 2018. - Vol. 70. - Iss. 10. - P. 2400–2406.

37 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. - № 1. - P. 8–14. DOI: 10.17580/nfm.2020.01.02.

38 Раимбеков Н.Е., Быстров В.П., Ванюков А.В. Изучение взаимодействия сульфидов с магнетитом шлака // Цветные металлы. - 1983. - № 8. - С. 19–21.

39 Досмухамедов Н.К., Онаев И.А., Егизеков М.Г. и др. Распределение металлов при конвертировании медных штейнов совместно с медно-цинковым концентратом // Комплексное использование минерального сырья. - 1989. - № 12. - С. 39-42.

40 Dosmukhamedov N.K., Argyn A.A., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B. Behavior of Cu, Zn, Pb, As compounds during copper-zinc concentrate and matte comelting in converters // Non-Ferrous Metals. - 2020. - № 2(49). - P. 11-18.

41 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(313), - P. 5-13.

42 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Argyn A.A. Losses of copper and precious metals with slag in mine smelting of copper-, lead containing raw materials // Collection of scientific papers on materials X International Scientific Conference General question of world science. - Amsterdam, 2020. - P. 22-30.

43 Набиева А.А., Куленова Н.А. Отечественная база цветной промышленности: проблемы комплексной переработки полиметаллического сырья с высоким содержанием примесей // Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан. РГП «НЦ КПМС РК». – Алматы, 2019. – С. 393-396.

44 Досмухамедов Н.К., Аргын А.А., Жолдасбай Е.Е. Поведение соединений меди и сопутствующих металлов-примесей в процессе конвертирования медно-свинцовых штейнов // Сборник научных статей Межвузовского научного конгресса «Высшая школа: Научные исследования». – Москва, 2020. - С. 127-139.

45 Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. - Academic Press, 1980.

- 46 Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е. Е. Степень металлизации медно-свинцовых штейнов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2019. - № 1. - С. 9-16.
- 47 Аветисян Х.К. Металлургия черновой меди. - М.: Metallurgizdat, 1954. – 495 с.
- 48 Раддл Р. Физическая химия пирометаллургии меди. - М., 1955. – 186 с.
- 49 Kuxmann U., Bor F.Y. Untersuchungen zur Löslichkeit von Sauerstoff unter Kieselsauregesättigten Eisen-oxidschlacken // Erzmetall. – 1965. – Vol.18. – P. 441–450.
- 50 Kameda M., Yazawa A. Physical Chemistry of Process Metallurgy. – Interscience, New York, P. Queneau, ed., Part 2. – 1959. – P. 963–88.
- 51 Bor F.Y., Tarassoff P. Solubility of Oxygen in Copper Mattes // Canad. Metal. Quart. – 1971. – V.10, № 4. – P. 267-271.
- 52 Johannsen F., Knahl H. Untersuchungen zur Löslichkeit von Sauerstoff in Kupfersteinen // Erzmetall. – 1963. - Bd.16. – P. 611-674.
- 53 Luraschi A., Elliot J.F. Thermodynamic Behaviour of Oxygen and Sulphur in Copper – Iron – Sulphur – Oxygen Mattes at 1200 deg C. // Trans. Inst. Min. Metall. – 1980. March. – P. 14-25.
- 54 Yazawa A., Kameda M. Fundamental studies on Copper Smelting. Tech. Repts. - Tohoku Univ., 1954. – V.19. - № 1. – P. 1-22.
- 55 Korakas N. Magnetite formation during copper matte converting // Trans. Inst. Min. Metall. – 1962-1963. – V. 72. – P. 35-53.
- 56 Spira P., Themelis N.J. The solubility of Copper in slag // J. of Metals. – 1969. April. – P. 35-42.
- 57 Block H.H. Origins of magnetite in copper reverberatory slag. // S.M. Thesis. Massachusetts Inst. of Thechnology. – 1942.
- 58 Kozak M.A. Remonal of Copper from reverberatory slag by means of iron sulphides // S. M. Thesis Massach. Inst. of Tech. – 1942.
- 59 Rosengvist T., Hartvig T. The Thermodynamics of iron-copper mattes and their equilibrium with magnetite // Middelse. – 1958. – N12, firma Metal. Komite.
- 60 Jander H.N. The chemical behavior of oxygen in liquid mattes // Sc. D. thesis MII., Department of Metallurgy. – 1954.
- 61 Solar M.Y. Smelting Nickel Concentrates in INCO's Oxygen Flash Furnace // J. of Metals. – 1979.
- 62 Yazawa A. Thermodynamic konsiderations of Copper Smelting // Can. Met. Quart. – 1974. – V.13, № 13. – P. 443-453
- 63 Такежанов С.Т., Ерофеев И.Е. Концепция «Комплекс» технико-технологического развития цветной металлургии Казахстана. – Алматы. – 2001. – 136 с.
- 64 Johto H., Taskinen P.: Phase Stabilities and Thermodynamic Assessment of the System Cu-Pb-S // Miner. Eng. –2013. № 42 (1). P.68-75.
- 65 Dosmukhamedov N., 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.

- 66 Dosmukhamedov N.K., Argyn A., Zholdasbay E., Moldabaeva G. Forms of oxygen presence in copper–lead matte // *Journal of Materials Research and Technology*. - 2020. - № 9. - P. 11826–11833.
- 67 Вольский А.И., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1968. – 344 с.
- 68 Васкевич А.Д., Сорокин М.Л. Общая термодинамическая модель растворимости меди в шлаках // *Цветные металлы*. – 1982. – № 10. – С. 22-26.
- 69 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.
- 70 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Abzhan K. Research of influence of temperature and partial pressure of oxygen on the solubility of copper and lead in slags // *International Conference Process Management and Scientific Developments*. - Birmingham, United Kingdom, December 19, 2019. - P. 139-149.
- 71 Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A., Zholdasbay E.E., Argyn A.A. Cu, Pb, Zn And As Distribution In The Slag Treatment Process // *MOLTEN 21, 11th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*. Seoul, Korea, 21-25 Feb. 2021.
- 72 Шмонин Ю.Б. Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. - 132 с.
- 73 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1973. - 504 с.
- 74 Исакова Р.А. Давление пара сульфидов цветных металлов. - Алма-Ата: АН КазССР, 1963. - 129 с.
- 75 Збежнева С.Г., Макаров А.В. Масс-спектральное изучение пара над нанокристаллическим оксидом цинка // *Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия*. - 2002. - Т. 43. - № 3. - С. 143.
- 76 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M. Argyn A.A. Phase equilibrium systems copper-lead matte – slag saturated with silica // *Горный журнал Казахстана*. - 2020. - № 1. - С.35-42.
- 77 Georgalli G.A., Eksteen J.J., Reuter M.A. An integrated thermochemical-systems approach to the prediction of matte composition dynamics in an Ausmelt nickel–copper matte converter // *Minerals Engineering*. - 2002. - №15. - P.909–917.
- 78 Kellog H.H. A computer model of the slag-fuming process for recovery of Zinc oxide // *Trans.AIME*. - 1967. - V. 239. - P. 1439-1449.
- 79 Goto S. Equilibrium calculations between matte slag and gaseous phases in copper smelting. - London: IMM, 1975. - P. 23-34.
- 80 Wicks, J. Smelter and converter practice at the Waterval smelter: process, challenges and innovations // *In: Developments in Non-Ferrous Pyrometallurgy*, - SAIMM, Western Cape Branch, 2000.

- 81 Reuter, M.A., Van der Walt, T.J., Van Deventer, J.S.J. Modelling of metal–slag equilibrium processes using neural nets // Metallurgical and Materials Transactions. - 1992. – B.23, P. 643–650.
- 82 Chen Ch, Zhang L, Sharif Jahanshahi Sh. Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes // Metallurgical and Materials Transactions. - 2010. - Vol.41B. - P. 1175-1185.
- 83 Eriksson G. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria // Acta Chem. Scand., - 1971. - V.25, - №7. - P. 2651-2658.
- 84 Eriksson G., Hack K. ChemSage - a Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria // Metallurgical Trans. B. – 1990. - V.21B. - P.1013-1023.
- 85 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982.
- 86 Van Zeggeren F., Storey S.H. The Computation of Chemical Equilibria. - Oxford: Cambridge Univ., 1970.
- 87 Holub R., Vonka P. The Chemical Equilibria of Gaseous Systems. - Dordrecht: Reidel Pub. Comp., 1976.
- 88 Smith W.R., Missen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. - NY, John Wiley, 1982.
- 89 Pazr M.Y., Takeda Y., Yazawa A. // Tzans. Jap. Inst. Met. - 1985. - V.25, - №10. - P. 710-715.
- 90 Спитченко В.С., Калашников М.Ю., Онаев И.А. Эжекционная загрузка флюсов в конвертер. – Бюл. ЦМ, 1982. - №21. - С. 20-21.
- 91 А.с. СССР 1534081. Устройство для подачи пылевидных материалов в конвертер с боковым отводом газов / Досмухамедов Н. К., Егизеков М. Г. Спитченко В. С. и др.; опубл. 1990, Бюл. №1.
- 92 Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Argyn A.A., Zholdasbay E.E. To the Thermodynamics of Copper-lead matte // International University Science Forum Science Education Practice. Part 1. - Toronto, Canada, 2020. - P.167-175.
- 93 Dosmukhamedov N. K., Argyn A.A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M.B. Converting of copper-lead matte: Loss of gold and silver with slag // Complex Use of Mineral Resources. – 2020. - №3 (314). - P. 5-14.
- 94 Гуриев А.Е. О потерях свинца со шлаками шахтной плавки свинцового агломерата // Цветные металлы. - 1984. - № 5. - С.22-26.
- 95 Польвянный И.Р., Лата В.А. Металлургия сурьмы. – Алма-Ата, 1991. – 207 с.
- 96 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.
- 97 Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1969. - 408 с.
- 98 Shishin D., Jak E., Decterov S. A. Thermodynamic assessment of slag–matte–metal equilibria in the Cu-Fe-O-S-Si system // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. - 2018. - P.456-475.

99 Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. - 2011. - 411 p.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 12 – Результаты технологических показателей 3-х режимов конвертирования медно-свинцовых штейнов:

1 - режим – по существующей технологии; 2 - режим – конвертирование штейнов в оптимальных условиях;

3- режим – конвертирование медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом

1-й режим – по существующей технологии

№ слива	Продукты	Химические составы продуктов, %								Воздух, м <sup>3</sup>	Кварц, т	Время продувки, мин
		Cu	Pb	Zn	As	Sb	Fe	S	SiO <sub>2</sub>			
Исходные продукты	Исходный штейн	35,50	26,00	1,42	2,81	0,71	15,15	15,09	-	-	-	-
	Конвертерный шлак	3,83	33,5	4,54	2,8	0,95	12,7	-	15,7			
1 слив	Штейн	49,59	22,94	0,61	3,34	0,97	6,71	13,40	-	6946,66	1,58	60
	Шлак	4,07	26,74	2,34	1,04	0,13	26,74		28,36			
	Пыль	0,83	56,35	4,22	6,13	0,03	0,98	6,36	1,20			
2 слив	Штейн	54,37	22,09	0,16	3,61	1,03	3,99	12,74	-	3327,21	0,76	30
	Шлак	3,91	23,17	2,72	0,77	0,16	27,10	-	23,70			
	Пыль	0,63	48,99	8,58	4,30	0,47	1,52	2,50	1,90			
3 слив	Штейн	55,71	21,04	0,18	3,70	1,04	3,43	13,11		1390,69	0,45	12
	Шлак	4,34	24,59	1,51	0,78	0,16	22,88		25,11			
	Пыль	0,41	53,79	3,31	1,76	0,53	0,96	2,23	1,37			
4 слив	Белый матт	56,82	20,46	0,22	3,62	1,05	2,95	13,59		718,41	0,25	10
	Шлак	11,94	18,42	1,27	0,77	0,10	23,40		23,64			
	Пыль	1,07	25,24	0,02	4,37	0,67	1,52	2,26	0,82			
Белый матт		56,82	20,46	0,22	3,62	1,05	2,95	13,59		-	-	-
1 слив	Белый матт	56,82	20,46	0,22	3,62	1,05	2,95	13,59		9841,32	-	85
	Шлак	26,12	17,20	1,19	11,07	3,36	17,69					
	Пыль	1,43	69,11	0,14	5,83	0,91	0,06	7,27				
Черновая медь		94,78	2,32		0,95	0,56	0,39	0,41		-	-	-

2-ой режим – конвертирование штейнов в оптимальных условиях

№ слива	Продукты	Химические составы продуктов, %								Воздух, м <sup>3</sup>	Кварц, т	Время продувки, мин
		Cu	Pb	Zn	As	Sb	Fe	S	SiO <sub>2</sub>			
Исходные продукты	Исходный штейн	35,50	26,00	1,42	2,81	0,71	15,15	15,09	-	-	-	-
	Конвертерный шлак	3,83	33,5	4,54	2,8	0,95	12,7	-	15,7			
1 слив	Штейн	50,93	22,11	0,50	3,03	0,45	6,78	12,92		5613,46	1,03	48
	Шлак	3,20	26,55	2,81	1,14	0,22	29,01		19,98			
	Пыль	0,33	57,43	2,24	14,16	13,03	0,61	7,69	1,47			
2 слив	Штейн	53,62	21,31	0,72	3,11	0,48	5,10	12,73		2625,45	0,51	24
	Шлак	4,91	25,02	0,92	0,86	0,11	28,69		19,59			
	Пыль	1,47	67,26	2,36	13,73	8,02	1,28	4,15	1,27			
3 слив	Штейн	54,99	21,32	0,64	3,31	0,55	12,76	1,60		1208,72	0,22	12
	Шлак	5,33	23,97	2,09	0,30	0,09	30,10		14,90			
	Пыль	1,19	57,05	10,75	2,36	-0,08	17,34	8,44	2,19			
4 слив	Белый матт	55,73	21,10	0,51	3,35	0,55	3,67	13,18		579,71	0,11	8
	Шлак	8,45	19,99	1,73	0,56	0,10	31,81		15,41			
	Пыль	2,43	33,21	5,91	2,76	1,87	1,56	1,96	0,63			
Белый матт		55,73	21,10	0,51	3,35	0,55	3,67	13,18		-	-	-
1 слив	Белый матт	55,73	21,10	0,51	3,35	0,55	3,67	13,18		7948,54	-	70
	Шлак	26,11	13,05	2,90	8,21	1,09	24,64					
	Пыль	1,09	70,95	0,39	6,65	0,58	0,07	9,03				
Черновая медь		96,55	1,19		0,84	0,44	0,31	0,04		-	-	-

3-й режим – по новой технологии: конвертирование медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом

№ слива	Продукты	Химические составы продуктов, %								Воздух, м <sup>3</sup>	Кварц, т	Время продувки, мин
		Cu	Pb	Zn	As	Sb	Fe	S	SiO <sub>2</sub>			
Исходные продукты	Исходный штейн	35,50	26,00	1,42	2,81	0,71	15,15	15,09	-	-	-	-
	Конвертерный шлак	3,83	33,5	4,54	2,8	0,95	12,7	-	15,7			
1 слив	Штейн	52,43	19,23	0,50	2,31	0,78	7,49	14,00		5262,62	1,03	50
	Шлак	1,09	1,26	0,21	0,07	0,10	48,13		26,88			
	Пыль	0,59	63,02	9,03	5,76	0,70	1,30	5,85	0,46			
2 слив	Штейн	58,78	15,37	0,30	1,53	0,76	5,28	15,05		2234,16	0,44	25
	Шлак	0,58	1,08	0,33	0,06	0,07	47,37		28,07			
	Пыль	0,62	55,82	9,69	8,12	0,73	2,90	8,82	1,14			
3 слив	Штейн	64,86	8,28	0,28	0,74	0,70	5,10	17,33		818,56	0,16	17
	Шлак	1,47	0,67	0,35	0,05	0,06	47,16		26,06			
	Пыль	1,22	64,71	7,31	6,94	0,87	2,84	8,82	1,01			
4 слив	Белый матт	70,57	4,01	0,22	0,56	0,65	3,54	18,16		879,69	0,17	19
	Шлак	0,39	0,15	0,23	0,03	0,04	48,06		27,32			
	Пыль	0,79	58,82	10,80	2,80	1,03	3,86	11,31	1,81			
Белый матт		70,57	4,01	0,22	0,56	0,65	3,54	18,16		-	-	-
1 слив	Белый матт	70,57	4,01	0,22	0,56	0,65	3,54	18,16		9104,08	0,58	80
	Шлак	2,74	0,03	0,01	1,36	0,84	48,44		25,22			
	Пыль	1,12	33,92	7,20	2,17	3,54	3,10	17,17	1,59			
Черновая медь		98,37	0,14		0,06	0,10	0,20	0,15		-	-	-

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица 13 – Материальные и тепловые балансы 3-х режимов конвертирования медно-свинцовых штейнов:  
 1-й режим – по существующей технологии; 2-ой режим – конвертирование штейнов в оптимальных условиях;  
 3-й режим – конвертирование медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом

1-й режим – по существующей технологии: **Материальный баланс**

Наименование	Выход продуктов		Cu		Pb		Zn		Fe		As	
	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
Штейн	50,46	57,60	35,50	20,45	26,00	14,97	1,42	0,82	15,15	8,73	2,81	1,62
Кварцевый флюс	8,04	9,18										
Дутье	41,50	47,37										
<b>Итого:</b>	<b>100,00</b>	<b>114,15</b>		<b>20,45</b>		<b>14,97</b>		<b>0,82</b>		<b>8,73</b>		<b>1,62</b>
Белый матт	29,31	33,45	56,82	19,01	20,46	6,84	0,22	0,072	2,95	0,99	3,62	1,21
Конвертерный шлак	26,03	29,71	4,79	1,42	23,12	6,87	2,22	0,66	25,93	7,70	0,90	0,27
Пыль	3,09	3,53	0,42	0,01	35,73	1,26	2,47	0,09	0,08	0,04	3,93	0,14
Отходящие газы	41,57	47,45										
<b>Итого:</b>	<b>100,00</b>	<b>114,15</b>		<b>20,45</b>		<b>14,97</b>		<b>0,82</b>		<b>8,73</b>		<b>1,62</b>

Sb		S		SiO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		Прочие		Всего	
%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
0,71	0,41	15,09	8,69			2,42	1,39	0,90	0,52	100	57,60
				85	7,80			15	1,38	100	9,18
						21	9,95	79	37,42	100	47,37
	<b>0,41</b>		<b>8,69</b>		<b>7,80</b>		<b>11,34</b>		<b>39,32</b>		<b>114,15</b>
1,04	0,35	13,59	4,55			0,64	0,21	0,67	0,22	100	33,45
0,14	0,04			26,14	7,77	12,63	3,75	4,13	1,23	100	29,71
0,54	0,02	2,86	0,10	1,04	0,04	9,64	0,34	42,34	1,49	100	3,53
		8,52	4,04			14,82	7,03	76,65	36,37	100	47,45
	<b>0,41</b>		<b>8,69</b>		<b>7,80</b>		<b>11,34</b>		<b>39,32</b>		<b>114,15</b>

## Тепловой баланс

Приход тепла			Расход тепла		
Наименование	кДж	%	Наименование	кДж	%
Тепло штейна	40533,43	44,10	Конвертерный шлак	12582,26	13,69
Экзотермические реакции	50480,59	54,91	Отходящие газы	30087,14	32,72
Тепло дутья	906,93	0,99	Белый матт	35948,83	39,11
			Невязка	13302,72	14,48
<b>Всего:</b>	<b>91920,95</b>	<b>100</b>	<b>Всего:</b>	<b>91920,95</b>	<b>100</b>

## 2-ой режим – конвертирование в оптимальных условиях: Материальный баланс

Наименование	Выход продуктов		Cu		Pb		Zn		Fe		As	
	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
Штейн	56,65	56,67	35,50	20,12	26,00	14,73	1,42	0,80	15,15	8,58	2,81	1,59
Кварцевый флюс	5,56	5,57										
Дутье	37,78	37,79										
<b>Итого:</b>	<b>100,00</b>	<b>100,02</b>		<b>20,12</b>		<b>14,73</b>		<b>0,80</b>		<b>8,58</b>		<b>1,59</b>
Белый матт	34,12	34,13	55,72	19,02	21,10	7,20	0,51	0,175	3,67	1,25	3,36	1,15
Конвертерный шлак	24,97	24,98	4,31	1,08	25,33	6,33	2,14	0,53	29,28	7,31	0,91	0,23
Пыль	2,47	2,47	0,85	0,021	48,75	1,20	3,87	0,10	0,05	0,02	8,94	0,22
Отходящие газы	38,44	38,44										
<b>Итого:</b>	<b>97,53</b>	<b>100,02</b>		<b>20,12</b>		<b>14,73</b>		<b>0,80</b>		<b>8,58</b>		<b>1,59</b>

Sb		S		SiO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		Прочие		Всего	
%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
0,71	0,40	15,09	8,55			2,42	1,37	0,90	0,51	100	56,67
				85	4,73			15	0,83	100	5,57
						21	7,94	79	29,85	100	37,79
	<b>0,40</b>		<b>8,55</b>		<b>4,73</b>		<b>9,31</b>		<b>31,20</b>		<b>100,02</b>
0,54	0,19	13,18	4,50			1,23	0,42	0,68	0,23	100	34,13
0,17	0,04			18,83	4,70	13,43	3,35	5,61	1,40	100	24,98
7,08	0,18	4,73	0,12	1,12	0,03	5,65	0,14	18,20	0,45	100	2,47
		10,24	3,93			14,03	5,39	75,73	29,11	100	38,44
	<b>0,40</b>		<b>8,55</b>		<b>4,73</b>		<b>9,31</b>		<b>31,20</b>		<b>100,02</b>

### Тепловой баланс

Приход тепла			Расход тепла		
Наименование	кДж	%	Наименование	кДж	%
Тепло штейна	39633,14	46,51	Конвертерный шлак	11406,55	15,60
Экзотермические реакции	44849,14	52,63	Отходящие газы	27017,63	36,95
Тепло дутья	734,40	0,86	Белый матт	34689,51	47,45
			Невязка	12102,98	14,20
<b>Всего:</b>	<b>85216,68</b>	<b>100</b>	<b>Всего:</b>	<b>85216,68</b>	<b>100</b>

3-режим – по новой технологии: конвертирование медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом

### Материальный баланс

Наименование	Выход продуктов		Cu		Pb		Zn		Fe		As	
	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
Штейн	29,98	48,59	35,50	17,25	26,00	12,63	1,42	0,69	15,15	7,36	2,81	1,37
Кварцевый флюс	22,43	36,36	23,60	8,58	2,50	0,91	3,40	1,24	28,60	10,40	0,10	0,036
Дутье	5,79	9,38										
Медный концентрат	41,80	67,75										
<b>Итого:</b>	<b>100,00</b>	<b>162,08</b>		<b>25,83</b>		<b>13,54</b>		<b>1,93</b>		<b>17,76</b>		<b>1,40</b>
Белый матт	22,19	35,97	70,57	25,39	4,01	1,44	0,22	0,08	3,54	1,27	0,56	0,20
Конвертерный шлак	20,69	33,53	0,88	0,30	0,86	0,29	0,27	0,09	47,73	16,00	0,06	0,02
Пыль	11,94	19,36	0,74	0,14	61,02	11,81	9,06	1,75	2,51	0,49	6,10	1,18
Отходящие газы	45,17	73,22										
<b>Итого:</b>	<b>100,00</b>	<b>162,08</b>		<b>25,83</b>		<b>13,54</b>		<b>1,93</b>		<b>17,76</b>		<b>1,40</b>

Sb		S		SiO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		Прочие		Всего	
%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
0,71	0,34	15,09	7,33			2,42	1,18	0,90	0,44	100	48,59
0,20	0,07	31,90	11,60	3,60	1,31			6,10	2,22	100	36,36
				85	7,98			15	1,41	100	9,38
						21	14,23	79	53,52	100	67,75
	<b>0,42</b>		<b>18,93</b>		<b>9,29</b>		<b>15,40</b>		<b>57,59</b>		<b>162,08</b>
0,65	0,23	18,16	6,53			1,22	0,44	1,06	0,38	100	35,97
0,07	0,02			27,12	9,09	14,05	4,71	8,95	3,00	100	33,53
0,81	0,16	8,24	1,59	0,99	0,19	4,42	0,86	6,06	1,17	100	19,36
		14,75	10,80			12,84	9,40	72,43	53,03	100	73,22
	<b>0,42</b>		<b>18,93</b>		<b>9,29</b>		<b>15,40</b>		<b>57,59</b>		<b>162,08</b>

### Тепловой баланс

Приход тепла			Расход тепла		
Наименование	кДж	%	Наименование	кДж	%
Тепло штейна	37685,48	38,59	Конвертерный шлак	16415,51	16,81
Экзотермические реакции	53660,57	60,07	Отходящие газы	34159,99	34,98
Тепло дутья	1300,70	1,33	Белый матт	39252,48	40,20
			Эндотермические реакции	1509,69	1,55
			Физическое тепло концентрата	394,81	0,40
			Невязка	914,26	6,06
<b>Всего:</b>	<b>92646,75</b>	<b>100</b>	<b>Всего:</b>	<b>92646,75</b>	<b>100</b>

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица 17 – Материальный и тепловой балансы конвертирования медно-свинцовых штейнов по существующей и новой технологии

Существующая технология.

### Материальный баланс

Наименование	Выход продуктов		Cu		Pb		Zn		Fe		As	
	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
Штейн	37,94	57,60	35,50	20,45	26,00	14,97	1,42	0,82	15,15	8,73	2,81	1,62
Кварцевый флюс	6,05	9,18										
Дутье	56,01	85,03										
<b>Итого:</b>	<b>100</b>	<b>151,81</b>		<b>20,45</b>		<b>14,97</b>		<b>0,82</b>		<b>8,73</b>		<b>1,62</b>
Черновая медь	12,20	18,52	94,78	17,55	2,32	0,43			0,39	0,07	0,95	0,18
Конвертерный шлак	22,96	34,86	7,94	2,77	22,25	7,76	2,07	0,72	24,71	8,61	2,40	0,84
Пыль	7,59	11,53	1,13	0,13	58,89	6,79	0,85	0,10	0,36	0,04	5,25	0,60
Отходящие газы	57,25	86,91										
<b>Итого:</b>	<b>100</b>	<b>151,81</b>		<b>20,45</b>		<b>14,97</b>		<b>0,82</b>		<b>8,73</b>		<b>1,62</b>

Sb		S		SiO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		Прочие		Всего	
%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
0,71	0,41	15,09	8,69			2,42	1,39	0,90	0,52	100	57,60
				85	7,80			15	1,38	100	9,18
						21	17,86	79	67,18	100	85,03
	<b>0,41</b>		<b>8,69</b>		<b>7,80</b>		<b>19,25</b>		<b>69,07</b>		<b>151,81</b>
0,56	0,10	0,41	0,08					0,60	0,11	100	18,52
0,61	0,21			22,28	7,77	13,91	4,85	3,84	1,34	100	34,86
0,80	0,09	5,92	0,68	0,32	0,04	13,52	1,56	12,98	1,50	100	11,53
		9,13	7,93			14,78	12,85	76,09	66,13	100	86,91
	<b>0,41</b>		<b>8,69</b>		<b>7,80</b>		<b>19,25</b>		<b>69,07</b>		<b>151,81</b>

### Тепловой баланс

Приход тепла			Расход тепла		
Наименование	кДж	%	Наименование	кДж	%
Тепло штейна	40540,64	28,11	Конвертерный шлак	17419,88	12,08
Экзотермические реакции	100606,80	69,75	Отходящие газы	79975,32	55,45
Тепло дутья	3082,62	2,14	Черновая медь	39326,69	27,27
			Эндотермические реакции	147,71	0,10
			Невязка	7360,47	5,10
<b>Всего:</b>	<b>144230,06</b>	<b>100</b>	<b>Всего:</b>	<b>144230,06</b>	<b>100</b>

Новая технология: конвертирование медно-свинцовых штейнов совместно с высокосернистым медным концентратом

### Материальный баланс

Наименование	Выход продуктов		Cu		Pb		Zn		Fe		As	
	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
Штейн	22,38	48,59	35,50	17,25	26,00	12,63	1,42	0,69	15,15	7,36	2,81	1,37
Медный концентрат	20,24	43,95	23,60	10,37	2,50	1,10	3,40	1,49	28,60	12,57	0,10	0,04
Кварцевый флюс	5,13	11,14										
Дутье	52,25	113,46										
<b>Итого:</b>	<b>100</b>	<b>217,14</b>		<b>27,62</b>		<b>13,73</b>		<b>2,18</b>		<b>19,93</b>		<b>1,41</b>
Черновая медь	12,61	27,39	98,37	26,94	0,14	0,04			0,20	0,06	0,06	0,02
Конвертерный шлак	18,53	40,23	1,19	0,48	0,72	0,29	0,23	0,09	47,85	19,25	0,27	0,11
Пыль	11,08	24,05	0,81	0,20	55,73	13,40	8,70	2,09	2,62	0,63	5,33	1,28
Отходящие газы	57,78	125,47										
<b>Итого:</b>	<b>100</b>	<b>217,14</b>		<b>27,62</b>		<b>13,73</b>		<b>2,18</b>		<b>19,94</b>		<b>1,41</b>

Sb		S		SiO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		Прочие		Всего	
%	т	%	т	%	т	%	т	%	т	%	т
0,71	0,34	15,09	7,33			2,42	1,18	0,90	0,44	100	48,59
0,20	0,09	31,90	14,02	3,60	1,58			6,10	2,68	100	43,95
				85	9,47			15	1,67	100	11,14
						21	23,83	79	89,63	100	113,46
	<b>0,43</b>		<b>21,35</b>		<b>11,05</b>		<b>25,00</b>		<b>94,42</b>		<b>217,14</b>
0,10	0,03	0,15	0,04			0,05	0,013	0,93	0,26	100	27,39
0,20	0,08			26,80	10,78	14,29	5,75	8,43	3,39	100	40,23
1,34	0,32	9,98	2,40	1,11	0,27	4,81	1,16	9,52	2,29	100	24,05
		15,07	18,91			14,41	18,08	70,52	88,48	100	125,47
	<b>0,43</b>		<b>21,35</b>		<b>11,05</b>		<b>25,00</b>		<b>94,42</b>		<b>217,14</b>

### Тепловой баланс

Приход тепла			Расход тепла		
Наименование	кДж	%	Наименование	кДж	%
Тепло штейна	63635,75	33,77	Конвертерный шлак	26467,41	14,05
Экзотермические реакции	120864,84	64,14	Отходящие газы	90091,98	47,81
Тепло дутья	3938,38	2,09	Белый матт	59010,46	31,32
			Эндотермические реакции	1497,63	0,79
			Физическое тепло концентрата	473,28	0,25
			Невязка	6898,21	3,66
<b>Всего:</b>	<b>188438,98</b>	<b>100</b>	<b>Всего:</b>	<b>188438,98</b>	<b>100</b>