

НАО «ЮЖНО – КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. АУЕЗОВА»

УДК 669.168.3

На правах рукописи

МАХАНБЕТОВА БАКТЫГУЛ АЛИМЖАНОВНА

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОКСИДНОГО ПРИРОДНОГО И
СУЛЬФИДНОГО ТЕХНОГЕННОГО ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКИЯ**

8D07220 – Metallurgia

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант:
д.т.н., профессор
Шевко В.М.

Зарубежный научный консультант:
д.т.н., профессор Лавров Б.А.

Республика Казахстан
Шымкент, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

	ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	8
	ВВЕДЕНИЕ	9
1	ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКОВЫХ ОКИСЛЕННЫХ, СУЛЬФИДНЫХ РУД И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ	18
1.1	Цинковые окисленные руды	18
1.2	Хвосты обогащения цинковых руд	22
1.3	Цинковые сульфидные руды	24
	Выводы по разделу	31
2	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА	32
2.1	Применяемые методы исследования	32
2.1.1	Компьютерное термодинамическое моделирование	32
2.1.2	Рототабельное планирования второго порядка	33
2.1.3	Электроплавка	34
2.2	Инструментальные методы анализа.	35
2.2.1	Растровая электронная микроскопия	35
2.2.2	Рентгенодифрактометрический метод	35
2.2.3	Метод рентгеноспектрального микроанализа	36
2.2.4	Дифференциально термический анализ	36
2.2.5	Спектральный метод на анализаторе металлов и сплавов	36
2.2.6	Пикнометрический метод определения кремния по плотности	37
2.3	Химические методы анализа	37
2.3.1	Гравиметрический метод определения кремния	37
2.3.2	Комплексонометрический метод определения цинка	38
2.4	Характеристика сырья и анализы	38
2.5	Лабораторное оборудование и подготовка сырья	45
2.6	Установка переработки сырья и методики проведения	49
	Выводы по разделу	52
3	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РУДЫ ШАЛКИЯ И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ	53
3.1	Система окисленная руда Шалкия – углерод - железо	53
3.2	Система огарок после обжига хвостов обогащения руды Шалкия – углерод - железо	58
3.3	Система окисленная руда Шалкия - магнетит -углерод	63
3.4	Системы сульфиды (Zn, Pb, Fe) – магнетит - углерод	65
3.5	Система окисленная руда Шалкия с хвостами обогащения – магнетит - углерод	75
3.6	Система смесь окисленной руды Шалкия с сульфидной рудой - углерод - магнетит	80

3.7	Система хвостов обогащения – углерод - магнетит	85
	Выводы по третьему разделу	88
4	ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКИЯ И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ	90
4.1	Электроплавка окисленной руды совместно с коксом, магнетитовым концентратом и стальной стружкой	90
4.2	Электроплавка хвостов обогащения с коксом, магнетитовым концентратом и стальной стружкой	97
4.3	Кинетика извлечения кремния из цинксодержащих руд Шалкия и хвостов ее обогащения	107
4.4	Укрупнено-лабораторные испытания электроплавки хвостов обогащения руды Шалкия	110
	Выводы по разделу	114
5	ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСИЛИЦИЯ И ЦИНКОВЫХ ВОЗГОНОВ ИЗ РУД ШАЛКИЯ И ХВОСТОВ ЕЕ ОБОГАЩЕНИЯ	115
5.1	Экономические показатели разработанных технологий Переработка окисленной руды Шалкия	115
5.2	Переработка хвостов обогащения руды Шалкия	117
	Выводы по разделу	119
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	123
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Сертификат качества на железорудный концентрат ЗПЖК ТОО «ИСС»	140
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б- Графический материал о количественном распределений веществ в системе окисленная руда - магнетит -углерод	141
	ПРИЛОЖЕНИЕ В - Первичный табличный материал о количественном распределений веществ в системе окисленная руда Шалкия-углерод-железа	142
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Графический материал о количественном распределений веществ в системе РШС - 22С – nFe	145
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д - Система смеси РШО-РШХ- С- Fe ₃ O ₄	148
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Матрица исследований и их результаты по влиянию степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки	150
	ПРИЛОЖЕНИЕ Ж- Патент РК № 36683 на изобретение	151
	ПРИЛОЖЕНИЕ З- Акт укрупненно-лабораторных испытаний электроплавки хвостов обогащения Шалкия	152
	ПРИЛОЖЕНИЕ И- Акт внедрение в учебный процесс	160
	ПРИЛОЖЕНИЕ К – Диплом	163
	ПРИЛОЖЕНИЕ Л -Сертификат	164

Руда – минеральное сырье, которое технически возможно и экономически целесообразно использовать при существующем уровне техники и технологии

Руда сульфидная – руда, в которой полезное ископаемое находится в химических соединениях с серой

Руда окисленная – руда поверхностной части сульфидных месторождений, возникшая в результате окисления первичной руды

Хвосты обогащения – отходы, оставшиеся после процесса обогащения руды

Грануляция – это процесс формирования окатышей сферической формы из мелких частиц путем их перекачивания

Комплексная переработка минерального сырья – разделение полезного ископаемого на продукты с извлечением всех ценных компонентов

Химическая термодинамика – это раздел физической химии, изучающий энергетические аспекты химических процессов и принципы, определяющие состояние химического равновесия и позволяет проводить термодинамические расчеты, на основе которых можно определить возможность самопроизвольного протекания химических реакций в заданных условиях.

Термодинамическое моделирование – процесс потока минимума свободной энергии Гиббса или максимума энтропии для моделирования химического равновесия, включающий расчеты для сложных систем с несколькими компонентами.

Флотация – метод обогащения полезных ископаемых, основанный на различии физико-химических свойств поверхности минералов, их способности смачиваться водой

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений

ПАВ – поверхностно-активные вещества растворимые в воде и уменьшающие поверхностное натяжение

Шихта – смесь, состоящая из исходных материалов, которая подлежит к переработке

Магнетитовый концентрат – материал, полученный в результате обогащения магнетитовой железной руды или техногенных отходов.

Стальная стружка – отходы производства, которые остаются после механической обработки деталей резанием, точением, сверлением и фрезерованием

Кокс – твердый, пористый, продукт, получаемый при коксовании угля

Плавка – процесс, направленный на извлечение металлов из руд и получение сплавов с заданными свойствами.

Возгон- продукт, процесса возгонки вещества, в частности металла, образующегося при нагревании шихты, полупродукта или готового металла образующегося в основном из летучих компонентов расплава

Ферросплавы – сплавы железа с другими элементами.

Кулер – устройство для охлаждения и улавливания возгонов

Инерционный пылеуловитель - устройство для сепарации твердых частиц из газового потока

Рукавной фильтр - устройство для очистки воздуха от мельчайших частиц пыли.

Колошник – верхняя часть ферросплавной рудотермической печи

Пенообразования – это образование частицы, состоящие из жидкости и пузырьков газа

Графитовый электрод – изделие из графита, используемые, а качестве высокотемпературного проводящего материала для электродуговых и рудотермических печей

Графитовый тигель – сосуд, изготовленный из высококачественного графитового материала, рассчитанный на выдерживание высоких температур и экстремальных термических условий.

Дробление – процесс разделения кусков полезного ископаемого под действием внешних сил с образованием продукта крупностью от 10 до 1200 мм.

Измельчение – это процесс механического разделения кусков материала размером менее 10–25 мм под воздействием внешних сил в замкнутом объеме с целью достижения фракции размером ≤ 3 мм

ОБОЗНАЧЕНИЕ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими обозначениями и сокращениями:

ЮКУ - Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова

HSC-6.0 - программный комплекс Chemistry

$\Delta G_{\text{эл (исх)}}$ - масса элемента в исходной системе

$\Delta G_{\text{эл (прод)}}$ - масса элемента в образующемся продукте

ΔG - энергия Гиббса, кДж

α_{Si} - равновесная степень распределения кремния, %

α_{Zn} - равновесная степень распределения цинка, %

α_{Pb} - равновесная степень распределения свинца, %

$\alpha_{Si(\text{спл})}$ - степень извлечения кремния в сплав, %

$C_{Si(\text{спл})}$ - концентрация кремния в сплав, %

кг - килограмм

T - температура °C

РШС - сульфидная руда Шалкия

РШО – окисленная руда Шалкия

РШХ – хвосты обогащения сульфидной руды Шалкия

Мк – магнетитовый концентрат

FeSi10, FeSi15, FeSi25, FeSi45 – марки ферросилиция

т – тонна

X1, X2 – независимые кодированные факторы

Ст. с – стальная стружка

К – кокс

γ - степень замены железа магнетитового концентрата на железо
стальной стружки, %

РЭМ –растровая электронная микроскопия

ДТА –дифференциально-термический анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

ГОСТ 15.01-82 – Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок проведения патентных исследований.

СТ РК ГОСТ Р 15.011-2015 – Патентные исследования.

ГОСТ 14180-80. Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги.

ГОСТ 14048.1-93 - Концентраты цинковые. Метод определения цинка.

ГОСТ 13230.1-93 – Ферросилиций. Методы определения кремния.

СТ РК 2854-2016. Руда цинковая. Технические условия

ГОСТ Р 705 41 – 2022. Кокс литейный каменноугольный. Технические условия.

ГОСТ 1435-99. ПРУТКИ, ПОЛОСЫ И МОТКИ ИЗ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ НЕЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ. Общие технические требования.

ГОСТ 1415-93. Ферросилиций. Технические требования и условия поставки.

ГОСТ 12.1.005-88 – Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда.

ГОСТ 12.4.011-89. Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.

ВВЕДЕНИЕ

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

По данным геологической службы США в начале 21 века мировые запасы цинка составляли 190 млн. т, а с учетом подтвержденных запасов в Казахстане (34,5 млн.) - не менее 224,5 млн. т [1]. Казахстан занимает четвертое место в мире по запасам цинка после Австралии (64 млн. т), России (60 млн. т), Китая (44 млн. т), после Казахстана со запасами цинка Перу-21 млн. т, Мексика 14 млн. т, Индия 7,4 млн. т, США 6,6 млн. т, Южная Африка 6,2 млн. т и Швеция 4,1 млн.т. [2-3]. В мировом производстве цинка лидирует Китай - 4 млн. т в год, Перу -1,4 млн. т, Австралия -1,1 млн. т, входят также в десятку Индия, США, Мексика, Боливия, Казахстан, Россия и Южная Африка. В период с 2013 по 2023 годы мировое [4] и по Казахстану [5] производство цинка варьировалось от 13,0 до 13,84 млн т, в среднем составляя 13,35 млн т в год. При этом объем производства почти не растет, поскольку мировые запасы цинка в недрах практически исчерпаны, а новые месторождения характеризуются меньшими объемами и более низким качеством руды [6]. Для удовлетворения растущих потребностей промышленности в цинке (ежегодный прирост мировой потребности составляет 5% [6]) необходимо повышать эффективность переработки природного сырья и привлекать в производство некондиционное природное и техногенное сырье.

В Казахстане учтены запасы по более 83 месторождения [7-10], которые сосредоточенные в основном в Центральном, Восточном и Южном [11]. Компания LS разработала карту, отображающую крупнейшие цинковые месторождения [12]. В Восточно-Казахстанской области к ним относятся месторождения Малеевское и Чекмарь, в Карагандинской области - Жайрем, в Кызылординской области - Шалкия [13]. Наиболее крупным из них является месторождение Шалкия, которое, согласно [14], входит в мировую пятерку по запасам цинка. Среднее содержание цинка в балансовых рудах составляет 4,26%, свинца 1,22%, а в забалансовых соответственно 2,73 и 0,61% [15]. В соответствии [16] по содержанию сумма цинка и свинца руды делятся на три типа: богатые ($\sum \text{Zn}$ и $\text{Pb} > 7\%$), рядовые ($\sum \text{Zn}$ и $\text{Pb} > 4-7\%$) и бедные ($\sum \text{Zn}$ и $\text{Pb} > 2-4\%$). Сульфидная балансовая руда месторождения Шалкия, содержащая 5,54% $\sum \text{Zn}$ и Pb , по этому показателю относится к рядовой. Ее переработка экономически целесообразна по следующей технологической схеме: руда → дробление → измельчение → обогащение → обжиг концентрата → выщелачивание → очистка цинксодержащего → электролиз → катодный цинк [17]. Эта технология сейчас является доминирующей в производстве цинка. Она постоянно совершенствуется на каждом технологическом переделе, например, при обогащении руды [18], обжиге концентратов [19], автоклавное выщелачивание сульфидных концентратов [20]. Слабой стороной традиционной гидрометаллургической переработки сульфидных цинковых

руд является недостаточно высокие показатели их обогащения. Во многом это связано с тем, что из-за тонкого прораствания галенита со сфалеритом не удается селективной флотацией получить кондиционный цинковый концентрат [21]. Кроме того, существующие и разрабатываемые новые схемы переработки сульфидных цинковых руд, вследствие образования отходов (хвостов обогащения, кеков выщелачивания), характеризуются низким уровнем комплексного извлечения полезных компонентов. Проблемы традиционной гидрометаллургической переработки сульфидной цинковой руды показательно проявляются при переработке руды месторождения Шалкия, для которой до настоящей времени не найдена оптимальная технология комплексной переработки [22-24]. И тем не менее несмотря на очевидные слабости известной технологии в проекте расширения рудника Шалкия [25] переработка руды предлагается по традиционной схеме с заведомо низкими технологическими показателями. Так, в частности, в проекте заложено извлечение цинка в концентрат только на уровне 70%, а свинца – еще меньше (49%).

Отличительной особенностью руды Шалкия является значительное (до 55%) содержание в них кремнезема, который, как и 20% Zn и 40% Pb, полностью теряется с хвостами обогащения, образуя лежалые отходы.

Низкие показатели извлечения цинка из рудного тела месторождения Шалкия связаны с тем, что оно содержит около 4% окисленных руд с 2-3 Σ Zn и Pb, а также 40-50 SiO₂. Сейчас эти руды в виду отсутствия рациональной технологии не перерабатываются и вывозятся в отвалы.

Проблема рациональной переработки рудного тела месторождения Шалкия и его техногенных отходов, по нашему мнению, должна решаться комплексно на новых технологических принципах. Основной принцип решения проблемы должен базироваться разработке процесса к сырью, в отличие от традиционного принципа - «сырье к процессу». Причем реализация этого принципа должна базироваться на новой технологической идеологии. Фундаментальные основы новой модели организация производства, заложенные академиками Фереманом А.Е., Вернадским В.И., Бардимым И.П., Брицке Э.В, получили развитие в новых моделях комплексного использования сырья, описанные в частности в работах [26]. В ЮГУ в течение последних десятилетий в соответствии с новой моделью переработки сырья реализуется идеология совмещенного, одновременного получения из окисленного, оксидного и смешанного природного и техногенного сырья в одном печном агрегате нескольких видов марочной продукции и искусственного сырья для различных, отраслей промышленности. Так для переработки оксидных цинковых руд месторождения Ачисай, Шаймерден, Жайрем разработана и запатентована технология одновременного получения методом электроплавки кремнийсодержащих сплавов, карбида кальция и возгонов содержащих цинка. Для окисленных медных руд создана комбинированная хлоридно-электротермическая технология, обеспечивающая получение кремния и черновой меди [27]. В связи с этим идеология совмещенного получения

нескольких продуктов в одном печном агрегате –является основой для создания комплексной технологии переработки рудного тела Шалкия и хвостов ее обогащения.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Как правило свинцово-цинковые месторождения представляются сульфидными, смешанными и окисленными рудами. Большая часть цинка в мире производится из сульфидных руд по многостадийной технологической схеме [28].

Несмотря на это и довольно большой объем исследований в области гидрометаллургической переработки сульфидных цинковых руд, достигнутые производственные показатели и результаты этих исследований не позволяют в полной мере решить существующие и возникающие проблемы этого метода. Основная проблема переработки свинцово-цинковых руд связана с недостаточно высоким извлечением цинка в концентрат и образованием многотонажного отхода – хвостов обогащения, с которыми не только теряется цветные металлы, но и нерудные минералы с высокой концентрацией элементов. Низкие показатели обогащения руд связаны с тем, что в процессе дробления и измельчения горной массы удается получить сравнительно однородные зерна рудных минералов, отличающихся своими свойствами от минералов пустой породы. Потери значительной части цветных металлов с хвостами происходят в случае, когда рудные минералы образуют трудновскрываемые сростки с минералами пустой породы или когда извлекаемый металл изомерно входит в решетку сопутствующих минералов. Механическое дробление руды в этом случае любым известным способом разделения зерен минералов не позволяет достичь высоких показателей.

Часть рудного тела Шалкия представлена окисленной и смешанной рудой, которая практически не обогащается, а метод выщелачивания ее предусматривает извлечения цинка и свинца, не затрачивая нерудной составляющей. В связи с этим в работе в качестве исходных сырьевых данных является хвосты обогащения руды Шалкия и ее окисленная составляющая.

Обоснование необходимости проведения данной научно - исследовательской работы.

Окисленные свинцово –цинковые руды относятся к труднообогатимым, поэтому они преимущественно переходят в отвал.

Сейчас в мировой практике, очевидно в виду обозначенных выше проблем, отсутствует комплексная технология, которая позволяет перерабатывать не только лежалые и текущие хвосты обогащения, но и труднообогатимой окисленной части рудного цинксодержащего тела. Это, в частности, относится и к руде месторождения Шалкия, переработка которой сопровождается образованием хвостов, накоплением в отвалах окисленной руды и низкой степенью комплексного использования сырья. В связи с этим возникла объективная необходимость в создании способа комплексной переработки руд окисленных месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения на основе нового комплекса теоретических и прикладных

исследований, обосновывающих эту технологию. В частности, исследования углетермического восстановления цинка и свинца из сульфидов, кремния из его оксида, а также из руд и хвостов в присутствии магнетитового концентрата- донора кислорода (для окисления сульфидов) и источника железа при образовании кремнийсодержащих сплавов, на основании которых предоставляется возможным получения электроплавкой в одном печном агоегате одновременно кремнийсодержащих ферросилиция и возгонов, содержащих цинк и свинец.

Сведение о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

В процессе проведения научно-исследовательской работы выполнен детальный анализ литературной и патентной информации. Результаты показали, что несмотря на длительную продолжительность работы переработки рудного тела цинксодержащего месторождения Шалкия и хвостов обогащения, в настоящее время отсутствует эффективное-технологическое решение по их комплексной переработке с извлечением не только цветных металлов, но и с использованием нерудных веществ.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.

Научно-исследовательская работа была выполнена с использованием современных методов исследования и анализа. Применялись лицензированные программы термодинамического моделирования, поверенные аналитические приборы и сертифицированные методики, утвержденные аккредитованными лабораториями Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова ("ИРЛИП", "САПА") и Института геологических наук им. К.И.Сатпаева, ЦАЛ «A-MEGA- TRIDING», ХАЛ «SHIMKENT SMELTING»

Актуальность и новизна темы.

В виду наблюдаемой в настоящее время тенденции уменьшения концентрации металлов в рудах и увеличение доли труднообогатимого сырья, техногенных отходов актуальной становится задача не только создания эффективных технологий извлечения из них цветных металлов, но и комплексной переработки руд и производственных отходов. В частности, сейчас проблемой для цинковой подотрасли является низкие технологические показатели переработки высококремнистой (40-50% SiO_2) руды одного из наиболее крупных мировых цинковых месторождений - месторождения Шалкия. При переработке руды в цинковый концентрат извлекается не более 70% цинка, а в свинцовый концентрат- менее 50% свинца. Кроме того, на каждую тонну руды образуется 0,9 т хвостов обогащения, которые содержат значительные потери цинка и свинца, а также практически весь кремний. Окисленные руды, содержащие $\sum \text{Zn}$ и Pb 3-3,8%, 40-50% SiO_2 на долю которых приходится около 3,5-5,0% запасов цинка практически не перерабатываются гравитационным и флотационным методами [29]. Поэтому эти руды вывозятся в отвалы или перерабатываются вместе с основной сульфидной рудой, что снижает эффективность флотации руды Шалкия.

Учитывая это, в настоящее время для решения обозначенных проблем первостепенной и актуальной задачей является создание новой технологии, переработки не только окисленных руд месторождения Шалкия, но и хвостов обогащения сульфидной руд со значительным увеличением извлечения в целевой продукт не только основных металлов, но и нерудного компонента - кремнезема.

Новизна темы

-Установлено, что температура углестермического восстановления сульфида цинка значительно снижается (от 1619 до 1205 °C), если процесс проводится в присутствии магнетита, при этом ряд реакционной способности сульфидов изменяется в следующем образом $PbS > ZnS > FeS_2$.

-Найдено, что в равновесных условиях углестермическое восстановление ZnS в присутствии магнетита происходит через ряд стадий: на первой стадии Fe_3O_4 восстанавливается до Fe и FeO . Затем происходит восстановление части (27,3%) ZnS железом. На последней стадии ($T > 1600^\circ C$) завершается (до 88,3% при $1800^\circ C$) элементного цинка вследствие взаимодействия ZnS с FeO .

-Созданы термодинамические модели взаимодействия хвостов обогащения руды Шалкия, ее окисленной части и их смесей с углеродом, магнетитом, железом, в присутствии сульфидной руды, используя которые установлены температурные области восстановления и существования Fe_3Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$, $FeSi_2$, $FeSi_{2.33}$, $FeSi_{2.43}$, Si , $SiO_{(g)}$, Zn , $Zn_{(g)}$, Pb , $Pb_{(g)}$, а также области образования ферросилиция марок $FeSi25$, $FeSi45$ и $FeSi50$;

-Используя созданные 3D изображения плавки и их горизонтальные картины сульфидных руд, Шалкия и хвостов ее обогащения установлена причина уменьшения степени извлечения кремния в сплав при избытке углерода-образование газообразного SiO , и позитивное влияние железа на процессе в связи с разрушениями им карбида кремния;

- Установлена, что электроплавка хвостов обогащения руды Шалкия с магнетитом (вместо железа) происходит пенообразование расплава, из-за присутствие в расплаве газообразных продуктов восстановления сульфидов цинка, свинца, железа и CO , SO_2 , Zn , Pb ;

- Извлечение кремния в сплав при электроплавке окисленной руды Шалкия и хвостов ее обогащения в присутствии магнетита протекает в переходном режиме; повышение скорости извлечения кремния из шихты, содержащей окисленную руду, объясняется тем, что восстановление ZnO с углеродом более интенсивное, чем ZnS .

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами

Диссертационная работа выполнялось по теме «Разработка комплексной технологии переработки труднообоготимых полиметаллических руд месторождения Шалкия и Жайрем» в рамках программы BR 19777171 «Разработка принципиально новых технологий комплексной переработки поиметаллического сырья» на 2023-2025 гг по договору № 35 от 16 июня 2023 г. между РГП на ПХВ «Национальным центром по комплексной переработке

минерального сырья Республики Казахстан» и Комитетом промышленности Министерства промышленности и строительства Республики Казахстан

Цель работы. Теоретическое и экспериментальное обоснование создания технологии комплексной переработки окисленных цинксодержащих руд месторождения Шалкия и хвостов обогащения сульфидной руды с получением кремнистых ферросплавов и цинковых возгонов.

Объект исследования – окисленная цинксодержащая руда месторождения Шалкия, хвосты обогащения сульфидной цинксодержащей руды Шалкия и их смесей

Предмет исследования – комплексная технология переработки окисленной цинксодержащей руды месторождения Шалкия (2,4% Zn, 0,9% Pb, 55,5% SiO₂) и хвостов обогащения сульфидной руды Шалкия (2,14% Zn, 0,8 % Pb, 50,2% SiO₂) и их смесей.

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

- провести технологическую оценку природных цинксодержащих оксидных и сульфидных руд и хвостов ее обогащения на предмет целесообразности комплексной переработки с получением кремнистых ферросплавов и цинк-свинец содержащих возгонов;

- провести теоретическое и прикладные исследования по электротермической переработке окисленной руды Шалкия, хвостов обогащения и их смесей с одновременным получением ферросплава и возгонов содержащих цинка, свинца, используя при этом стальную стружку и магнетитовый концентрат

В частности:

Провести термодинамическое моделирование взаимодействия:

- сульфидов цинка и железа и их смеси с углеродом и магнетитовым концентратом с определением закономерности получения металлов;

- Термодинамическим моделированием, сопряженным с рототабельным планированием второго порядка определить оптимальную температуру и технологические параметры равновесной степени извлечения кремния в сплав, цинка и свинца в возгоны, концентрацию элементов в продуктах при взаимодействии окисленной руд Шалкия и хвостов обогащения и их смесей с железом, магнетитом и углеродом;

- Определить оптимальные технические параметры (расход магнетитового концентрата, стальной стружки, кокса и соотношение замены стальной стружки на магнетитовый концентрат) электроплавки окисленной руды Шалкия и хвостов обогащения сульфидной руды и их смесей, обеспечивающих одновременную максимальную степень извлечения кремния в ферросплав и цинка, свинца в возгоны; исследовать кинетику извлечения кремния в ферросилиций при электроплавке окисленной руды Шалкия и хвостов обогащения;

- Провести в непрерывном режиме укрупнено-лабораторные испытания электроплавки хвостов обогащения руды месторождения Шалкия в смеси с коксом, стальной стружки, магнетитовым концентратом и сульфидной рудой;

- Выполнить технико-экономическое обоснование разработанной технологии комплексной переработки цинксодержащей окисленной руды и хвостов обогащения сульфидной руды Шалкия с получением ферросилиция и возгонов, содержащих цинк –свинец.

Методологическая база.

В работе использованы методы: компьютерное термодинамическое моделирование с использованием программного комплекса HSC-6.0, HSC-10.0; рототабельное планирование второго порядка; геометрическая оптимизация; современное аналитическое оборудование: Растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-6490LV; рентгенофазовый анализ (РФА) – рентгеновский дифрактометр ДРОН -3(Powder Diffraction File, Release 2002 и программы HighScorePlus); микроанализ рентгеноспектральный –электронно зондовый – микроанализатор (Superprobe 733, JEOL); дифференциально термический анализ (ДТА) –дериватограф Q – 1000D MOM, Paulik-Erdey); спектральный анализ - спектрограф для металла и сплавов (портативный спектрометр X-MET 8000, Oxford Instruments); спектральный анализ - оптический эмиссионный спектрометр (FOUNDRY-MASTER Smart UVR, Hitachi High-Tech Analytical Science GmbH); метод определения влаги-автоматический анализатор влажности (AD MS-70); гравиметрический метод определения кремния [30]; комплексонометрический метод определения цинка [31].

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований термодинамического моделирования взаимодействия сульфидов цинка, свинца, железа (и их смесей), а также окисленных, сульфидных руд месторождения Шалкия, хвостов ее обогащения (и их смесей) с магнетитом, углеродом и железом

2. Оптимальные условия, обеспечивающие получение марочного ферросилиция при максимальном извлечении кремния в сплав, цинка и свинца в возгоны при электроплавке:

- окисленной руды Шалкия совместно с сульфидной рудой, коксом, магнетитовым концентратом и стальной стружкой;

- хвостов обогащения руды Шалкия совместно с сульфидной рудой, коксом, магнетитовым концентратом и стальной стружкой;

3. Результаты кинетики извлечения кремния из сульфидных руд и хвостов ее обогащения

4. Результаты укрупнено-лабораторных испытаний комплексной переработки электроплавкой хвостов обогащения руды Шалкия с получением марочного ферросилиция и возгонов, содержащих цинк и свинец.

1 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ, СУЛЬФИДНЫХ ЦИНКОВЫХ РУД И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

1.1 Окисленные цинковые руды

Окисленные руды чаще всего встречаются неглубоко, вблизи поверхности Земли, в верхней части месторождений. Это связано с тем, что именно в этих условиях происходит взаимодействие руд с кислородом и водой, что и приводит к их окислению. Основными минералами являются смитсонит - ZnCO_3 , каламин - $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, виллемит - $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$, гидроцинкит $\text{Zn}_5[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_6$, из нерудных примесей содержат кварц, силикаты, кальцит и др. В верхней части рудных залежей, между зоной окисления и зоной неизмененных сульфидных руд, располагается зона смешанных руд. В ней присутствуют как окисленные, так и первичные сульфидные минералы, которые составляют не более 5-7% от общей массы рудного тела [32]. Оксидные цинковые руды перерабатывают тремя способами: обогащением руды, пирометаллургическим и гидрометаллургическим методами. В мире существует ограниченное количество предприятий, специализирующихся на переработке окисленных цинксодержащих руд гидрометаллургическим и пирометаллургическим способами. Крупнейшими из них являются: "Электролайтик зинк компани оф Остролазия" и "Броккен-Хилл" в Австралии, Панте-Носса в Италии [33], а также ряд российских и постсоветских заводов, включая Владикавказский "Электроцинк", Алмалыкский и Беловский цинковые заводы, Ачисайский полиметаллический комбинат [34]. Два метода лежат в основе обогащения оксидных цинковых руд на промышленных предприятиях [35]. Флотация [36] с амиловым ксантогенатом калия 350 г/т, реагентом АЕРО 407 - 275 г/т, Na_2S - 7500 г/т, КМЦ — 1000 г/т получен концентрат с содержанием Pb 70,93 % и с извлечением 71,56 %, а для цинкового требует дальнейшей работы. В хвостах флотации осталось 91.51 % цинка с содержанием Zn 14.66 %. Окислы обрабатывают [37] сульфидизирующими реагентами (Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$), превращая их в сульфиды, которые затем легко флотируются стандартными собирателями, прямая флотация оксигидрильными или карбоксильными собирателями (мыла, жирные кислоты) позволяет достичь высокого извлечения полезных компонентов. Однако этот метод ограничен из-за низкой селективности собирателей, что приводит к извлечению в пенный продукт нежелательных примесей. Для повышения селективности флотации [38] применяют специальные реагенты-собиратели, которые избирательно взаимодействуют с определенными минералами и это позволяет более точно разделять полезные компоненты руды от пустой породы. В работе [39] используются собиратель (бутиловый ксантогенат калия), модификаторы и вспениватель для управления процессом флотации. Флотация [40] с использованием нового регулятора флотации – полиэлектролита ФС-413М,

полученного из полиэтиленполиамин и тиомочевина улучшает процесс флотации цинка. Для эффективного извлечения свинца и цинка из бедных руд предлагается новая технология [41], в печи кипящего слоя, сульфидирующий обжиг. Пиритный концентрат используется в качестве сульфидизатора и топлива, который превращает окисленные минералы в легко обогатимые сульфиды. Последующие стадии магнитной и флотационной сепарации позволяют значительно снизить потери металла по сравнению с традиционными методами. Проведенные эксперименты [42-43], показали, что сульфидирование окисленных минералов пиритом и газообразной серой при температуре 500-700°C в течение 45 минут является эффективным методом повышения извлечения ценных компонентов из руд и продемонстрировали высокую степень перехода окислов в сульфиды (90-95%). Метод сульфидирующего обжига [44-45], в атмосфере перегретого водяного пара с использованием некондиционного пиритного концентрата показали, что при температуре 923-1023 К и времени обработки 20 минут степень сульфидирования достигает 98-99%. Предлагается подвергнуть сульфидированный продукт к ультразвуковой обработке [46-47]. С применением пиритного концентрата (35-40% Fe и 39-50% S) степень сульфидирования цинка при температуре 650-700°C [48] составило 80-90%, концентрат полученный после обжига и сепарации с извлечением цинка 70% в концентрат содержал 45-50% Zn. В работе [49] не удалось добиться эффективной флотации каламин-смитсонитовой руды Шаймерденского месторождения при применении сернистого натрия и алифатических аминов в качестве собирателей. Применение метода [50] флотации с предварительным сульфидированием и активацией медным купоросом к Жайремским смитсонитовым рудам не позволило достичь извлечения цинка в концентрат более 60%. Для флотации смитсонитовых руд предлагается использовать лимонную кислоту для депрессии известняка и доломита, а жидкое стекло и едкий натрий — для силикатов и оксидов железа [51]. По этой предложенной схеме флотации позволило получить из обесшламленной руды цинковый концентрат, содержащий цинка - 43,5% при извлечении 83,6%, а применение коллектора DDA позволяет эффективно извлекать цинк в концентрат, достигая показателя извлечения до 84,5%, но содержания цинка -24,5% [52]. Неизбежным следствием флотационного процесса является образование хвостов.

В гидрометаллургии технологически наиболее совершенным методом переработки оксидных руд признано выщелачивание серной кислотой. Основная цель выщелачивания цинковых огарков серной кислотой – получить раствор цинка для последующего электролиза. Серная кислота выбрана из-за ее способности растворять оксид цинка и возможности регенерации. Для интенсификации процесса выщелачивания цинковых огарков широко применяют схемы с противоточным движением растворов. Наиболее распространенной является двухстадийная схема, обеспечивающая высокую степень извлечения цинка и оптимальное использование выщелачивающего

раствора. Процесс выщелачивания [53] многостадийен и включает в себя последовательную обработку исходного материала различными реагентами: первая стадия с серной кислотой с восстановителем строго контролируемых значениях окислительно-восстановительного потенциала (первой стадии $\varphi=380-420$ мВ, второй стадии $\varphi=420-460$ мВ, третья стадия аммиачно-карбонатным раствором г/дм³: 60-110 NH_{4общ}, 30-65 CO_{2общ}), четвертая-кислотой азотной, пятая- сульфатизирующий обжиг (затем серной кислотой), шестая – водным раствором фторида аммония. После очистки растворов достигается повышение эффективности извлечения ценных компонентов из сырья, что позволяет более полно использовать сырьевые ресурсы. В Казахстане были проведены экспериментальные работы по изучению возможности промышленного освоения оксидных цинковых руд месторождения Шаймерден [54-55].

Пирометаллургический метод позволяет перерабатывать сырье с высоким содержанием вредных примесей, его доля в общем производстве цинка составляет всего 15%, из-за большого расхода топлива, электроэнергии и получение нечистого металла. Обжиг цинковых концентратов – обязательный предварительный этап как в гидрометаллургическом, так и в пирометаллургическом производстве цинка. Он позволяет удалить серу, получить оксиды металлов и подготовить материал к последующим процессам [56]. Пирометаллургия цинка основана на восстановлении оксида цинка при температурах 1000-1300°C, что обеспечивает переход металлического цинка в парообразное состояние и его последующую конденсацию. Пирометаллургический процесс получения цинка может осуществляться в различном оборудовании, таком как горизонтальные и вертикальные реторты, шахтные печи (процесс JSP), шахтные электрические печи и руднотермические печи (стерлинг-процесс). Присутствие 3-4% примесей в дистилляционном цинке делает процесс рафинирования (ликвация и ректификация) обязательным этапом производства чистого металла [57-58]. В результате ректификации получают высокочистый цинк с содержанием основного вещества до 99,998%. При использовании горизонтальных реторт выход цинка в черновой металл составляет до 75%, в вертикальных ретортах - до 92-93%, в шахтных электропечах - 81-92%, методом JSP - до 93%, а стерлинг-процессом - 82-95%. В ходе высокотемпературной обработки оксидных цинковых руд в вращающихся (вельцевание) и шахтных печах часть цинка переходит в газовую фазу и конденсируется в виде возгонов. Вельцевание является более эффективным методом извлечения цинка (88% Zn, 92% Pb) и свинца в возгоны по сравнению с плавкой в шахтных электропечах (до 92% Zn). Несмотря на свою эффективность, все пирометаллургические процессы имеют существенные недостатки. Например, вельцевание характеризуется высоким расходом кокса и образованием отвального клинкера, что негативно сказывается на экономической эффективности и экологической безопасности процесса. Были проведены исследования по применению метода для переработки труднообогатимых

смешанных цинксодержащих руд [59]. Для извлечения металлов из окисленной свинцово-цинковой руды месторождения Ушкатын 1 сотрудниками института ГИНЦВЕТМЕТ были проведены теоретические и прикладные исследования в области хлоридовозгонки в печах КС на стадии полупромышленных испытаний было достигнуто извлечение цинка в кек 80%, свинца -78%. Остаточное содержание цинка в огарке составило цинка 0,16%, свинца-0,06% [60]. В ЮКГУ хлоридовозгоночный метод был разработан и испытан применительно к окисленной руде Ушкатын 1 [61-64]. Степень хлоридовозгонки в этом случае $\approx 70\%$. В отличие от работы ГИНЦВЕТМЕТ во вращающиеся печи был получен из нерудносоставляющих цементный клинкер, который соответствовал марки М400. Смешанная руда месторождения Шалкия было переработано в ЮКГУ также с получением цемент марки М400 с извлечением не менее 92% цинка в газовую фазу [65-67]. Для переработки цинк-олиганитовой руды Жайремской месторождении в ЮКГУ была создана технология получения из минеральной части руды керамзита с отгонкой металлов в газовую фазу. Это технология была апробировано в полупромышленном масштабе на Ленгерском керамзитовом заводе. Установка была снабжена с мокрой системой улавливания возгонов. Степень хлоридовозгонки в период испытания составила 92,5% цинка, свинца-94%. Огарок обжига – керамзит по заключению института «НИИ Керамзит» город Самара был рекомендован для получения конструкционно-теплоизоляционного керамзита бетона класса В3,5 и В5. После мокрого улавливания хлоридных возгонов из них получен прокаленный кек содержащий 51,2% цинка, 3,7% -свинца и минимальное количество хлора ($>0,1\%$) [68-70]. В.А. Луганов с сотрудниками были проведены исследование сульфидированием цинка олиганитовой руды пиритным концентратом, степень сульфидирование при 700°C составило не более 90%. Последующим из этой сульфидной руды получен цинковый концентрат с содержанием 45-50% цинка [71].

В металлургии известен опыт комплексной переработки цинковых окисленных и оксидных руд. Месторождения Жайрем, Шалкия, Шаймерден, Ачисай, Смена с получением кремнистых ферросплавов и возгонов, содержащих цинка и свинца. Так, например, в работах [72-73] описаны результаты исследования по комплексные переработки окисленных руд месторождения Жайрем и Шалкия содержащих 42-72,4% SiO_2 , 1,6-2,8% Zn, 0,3-1,8% Pb. Проведенный комплекс теоретических и прикладных исследования позволил создать технологию получения электроплавкой из руд месторождения Шалкия и Жайрем ферросилиций марки FeSi25-FeSi45 и возгонов, содержащих от 20 до 65% ZnO.

Для комплексной переработки оксидных цинковых руд месторождения Ачисай, Шаймерден [74-79] разработано технология получения их кремнийсодержащих ферросплавов, карбида кальция с извлечением цинка в возгоны. В частности, получен ферросилиций марки FeSi25 и лигатура Fe-Si-Al содержащий в сумме кремния и алюминия в пределах 19-46%. Литражом

от 160-350 дм³/кг карбид кальция и цинк содержащие возгоны с концентрацией цинка 41-70%. Способ позволяет перевести 78-89% кремния в ферросилиций и 79-83% кальция в карбид кальция, 91-99,8% Zn (в возгоны). По предварительному расчету рентабельность этого производства составляет 32-64% со сроком окупаемости инвестиции до 4-х лет.

1.2 Хвосты обогащения цинковых руд

При обогащении цинково-сульфидных различных месторождений образуется от 0,8-0,95 тонн хвостов на каждую тонну руды. Эти хвосты как правило содержат некоторые количества ценных металлов. Например, при обогащении сульфидной руды Шалкия образуется 0,92% в которой содержится 2,14% цинка и 0,6% свинца. Поэтому сейчас виду уменьшения содержания цветных металлов в рудах хвосты являются дополнительным сырьевым источником для получения цветных металлов [80-83].

Проблема эффективной переработки и безопасной утилизации хвостов обогащения приобретает все большую актуальность и выходит за рамки исключительно цинковой промышленности, охватывая широкий спектр горнодобывающих производств [84-90].

Активно ведется переработка хвостов, содержащие ценные металлы, как цинк, свинец, медь и серебро в Австралии, на месторождения «Брокен Хилл». Переработка отходов позволяет не только извлечь дополнительные ресурсы, но и снижает экологическую нагрузку, связанную с хранением многотонных отходов. Компания «Zinc Corporation» ежегодно перерабатывает 250 тысяч тонн отходов [91-93]. Компания «Mineral Mining and Metallurgy» с 1972 года занимается переработкой хвостовых отвалов, получая ежегодно порядка 12 тысяч тонн свинцово-цинкового концентрата [91-93]. Австралийская компания «Норте Брокен Хилл», базирующаяся в горнопромышленном регионе Нового Южного Уэльса, переработала 184,4 тысячи тонн хвостов, получив 8,3 тысячи тонн концентрата, содержащего 39,08% цинка, 8,73% свинца и 353 грамма на тонну серебра [91-93]. На обогатительной фабрике «Людерих» (Германия) ежедневно по флотационному методу перерабатывают 70 тонн отвальных хвостов, содержащих 4,59% цинка и 2,88% свинца, полученный концентрат содержит 59,32% Zn и 48,77% Pb [91-93].

Технология переработки хвостов обогащения предусматривает сульфидирующий обжиг для последующего извлечения цинка и свинца, затем осуществляется магнитная сепарация и флотационное концентрирование полученного шлама. В процессе сульфидирующего обжига соединения свинца приобретают лучшие флотационные свойства, а соединения железа – худшие. Одновременно увеличивается магнитная восприимчивость образующихся низших сульфидов железа. Такая обработка позволяет извлечь до 95% цинка и 80% свинца в сульфидный концентрат [94]. В работе [95] изучена возможность извлечения полезных компонентов из хвостов свинцово-

цинковой обогатительной фабрики. Рудная часть хвостов содержит свинец-0,21%, цинк-0,5% и золото-0,17 г/т, а нерудная – кварц-65% и полевые шпаты-20-25%. Предлагается комбинированный метод переработки: гравитационное обогащение на месте залегания хвостов с целью получения предварительного концентрата, который затем дорабатывается на флотационной фабрике вместе с первичным сырьем.

Возможно получение кондиционного баритового и пиритного концентрата, сульфидного пром продукта содержащего 6,2-7,7% цинка, 0,9-1,1% свинца, 0,7-0,9% меди при флотации цинксодержащих хвостов обогащения. На 4,5% увеличивается извлечение цветных металлов из руды в этом случае [96]. А при совместном использовании комбинированного собирателя и генератора водовоздушной микроэмульсии извлечение цинка увеличивается на 14,13% [97]. Была предпринята попытка комплексной переработка хвостов Баялдырского месторождения комбината Ачиполлиметала с получением цементного клинкера и возгонов, содержащих Zn, Pb [98].

В хвостохранилищах Мизурской (4 млн т) и Фиагдонской (3 млн т) (РСУ - Албания) фабрик сосредоточены значительные запасы цинка и свинца. Пределы изменения флотацией содержания основных металлов цинка 0,5 до 1,2%, свинца 0,05 до 0,81%, позволило получать из этих отходов концентраты цинка и свинца с содержанием металла более 20% [99]. Разработан новый [100] подход к переработке хвостов обогащения полиметаллических руд, основанный на сочетании измельчения до тонкости 40-80% класса -74 мкм, кислого хлоридного выщелачивания, флотации полученной пульпы и последующего осаждения металлов из раствора с выделением индивидуальных продуктов. Комбинированный метод [101] переработки хвостов включает в себя стадию тонкого измельчения до 98% класса -44 мкм, флотацию для извлечения свинца и цинка, кислотное выщелачивание при 20 °С полученных флотационных концентратов с использованием растворов соляной кислоты, хлорного железа или их смеси, и завершается осаждением свинца в виде сульфида. В качестве объекта исследования были использованы пробы хвостов флотации, отобранные из отвалов обогатительной фабрики на Урале [102]. Эти хвосты содержат золото (1,2-1,4 г/т) как основной ценный компонент, а также серебро (12 г/т), медь (0,66%) и цинк (0,50%). Минеральный состав хвостов флотации характеризуется высоким содержанием сульфидов (33%), представленных в основном пиритом (30,4%), халькопиритом (1,8%), сфалеритом (0,7%) и галенитом (0,1%), а породообразующие минералы представлены кварцем (32%), карбонатами (12%), хлоритами (11%) и серицитами (7%). В связи с плохими фильтрационными свойствами (<0,3 м/сут) хвосты окомковывали перед биовыщелачиванием с серной кислотой. Для биологического окисления сульфидов применяли смешанную культуру, включающую мезофильные и умеренно-термофильные бактерии. Цветные металлы были получены путем

извлечения из бактериального раствора, прошедшего стадию удаления железа, а цинк с осаждением в виде карбонатов.

После извлечения цветных металлов хвосты можно использовать в качестве закладочных и строительных материалов [103].

В хвостах Кентауской обогатительной фабрики накопилось около 150 млн. т хвостов обогащения свинцово-цинковых руд, которые содержат 0,6-0,9% Zn, а также 0,2-0,4% Pb, 0,02-0,4% Cu, 7-11 г/т Ag. Рыночная цена металлов (5% от цены металлов на ЛБМ) на декабрь 2024 г составляет ≈ 1 млрд. \$ США. Имея в виду, что эти хвосты содержат от 20-30% CaO в КазХТИ (ныне ЮКУ им.М.Ауэзова) они в смеси известняком и хлоридом кальция предлагается перерабатывать хлоридовозгоночным обжигом во вращающихся печах с одновременным получением цементного клинкера и хлоридных возгонов. Клинкер используется для производства цемента, а возгоны для получения цветных металлов [104].

1.3 Сульфидные цинковые руды

Основным источником промышленного получения цинка в мире (75-80%) являются сульфидные руды [105-107], которые подвергаются многоступенчатой обработке: дробление, измельчение, обогащение, обжиг, выщелачивание, очистка раствора и электролиз с получением катодного цинка [108].

Дробление и измельчения являются началом технологической цепочки, который осуществляется на специальном оборудовании и требует значительных энергетических затрат. Выбор схемы зависит от конкретных характеристик руды и требований технологического процесса. Одностадийное крупное дробление без грохочения и используется на фабриках «Кобар», «Камото», «Ангула», «Эртсберг», «Нептую», «Блэк» и других. Более распространенное двух- или трехстадийное дробление с открытым циклом в финальной стадии (например, на фабриках "Колон", "Сью Эл" «Эрдэнэт», «Аммут», «Бугенвиль» и др.) [109]. При трехстадийном (крупное, среднее, мелкое) дроблении для получения частиц размером $\leq 10-15$ мм [110-112]. Наиболее распространенными типами дробилок на обогатительных фабриках являются щековые, конусные, валковые и молотковые (роторные) [111-112].

Для оптимизации затрат на обогащение руды, перед каждой стадией дробления и измельчения проводится отсев мелких частиц. Это позволяет избежать повторного дробления и измельчения уже достаточно мелких фракций, что значительно снижает общие расходы. Дробление и измельчение составляют значительную около (50%) часть затрат на обогащение руды. Эти методы постоянно совершенствуются. В последнее время для повышения эффективности этих процессов активно применяются новые технологии, например, валковые дробилки высокого давления [113-115]. Под воздействием внутреннего давления минералы с разной прочностью внутри материала оказывают давление друг на друга, вызывая разрушение соседних

сростков. Этот процесс, успешно моделируется с помощью лабораторного гидравлического пресса [116-118]. Дробление в роллер-прессах происходит за счет сжатия и раздавливания материала между валками. Этот процесс позволяет более избирательно извлекать минералы и снизить энергопотребление. Описанное в работе [119] устройство представляет собой вертикальную валковую мельницу с интегрированным сепаратором. Такая конструкция улучшает качество дробления, снижает количество мельчайших частиц (менее 30 мкм) и износ деталей.

После дробления руду измельчают до размера зерен $\leq 0,074$ мм [120], в барабанных, шаровых, стержневых, вибрационных мельницах, мельницах самоизмельчения и полусамоизмельчения. Для эффективного измельчения сульфидных цинковых руд до очень фракции крупности ≤ 20 мкм требуется применение сложных многоступенчатых схем, включающих различные типы мельниц (шаровые, струйные, бисерные и планетарные) [121]. Это связано с необходимостью полного высвобождения ценных минералов из плотной вмещающей породы. Мельницы сверхтонкого измельчения, несмотря на высокое качество измельчения, характеризуются низкой производительностью и высоким энергопотреблением. Проблема уменьшения энергозатрат и увеличения производительности мельниц может быть частично решена путем применения поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые улучшают процесс диспергирования материала [122]. За счет снижения поверхностной энергии, эффект Ребиндера делает материал более склонным к образованию и распространению трещин, что приводит к снижению прочности. ПАВ распределяется по поверхности и не дает возможности слипанию трещин. Обработку сырья ведут в обратном водном растворе, содержащем 0,01-0,1 г/л ПАВ [123] с наложением ультразвука до 60 секунд, на движущейся ленте транспортера, частично погруженной в раствор ПАВ, что обеспечивает равномерное нанесение ПАВ и воздействие ультразвука. Для эффективного тонкого измельчения руды во вторичных шаровых мельницах рекомендуется использовать смесь шаров и гальки в соотношении (75 % шариков и 25% гальки 25). Такой подход позволяет снизить энергопотребление и уменьшить износ оборудования [124].

Обогащение цинковых руд производится методом флотации. Флотация играет ключевую роль в горнодобывающей промышленности [125], почти 90% руд цветных металлов обрабатывают этим методом. Флотационный процесс основан на том, что разные минералы по-разному взаимодействуют с поверхностями раздела фаз (жидкость-газ, твердое тело-жидкость и т.д.). Эта способность зависит от свойств минералов (плотность, смачиваемость, электрический заряд и др.). Флотация при цинковых руд решают следующие основные задачи [126]: отделения пустой породы от сульфидных руд; от цинка отделить минералы свинца и меди; выделение пирита и меди в самостоятельный продукт; извлечение золота и серебра. Методом флотации, например, при обогащении руды Шалкия содержащей 4,0% цинка и 1,5% свинца [127] получен цинковый концентрат с извлечением 70% цинка

содержанием 55% Zn. Свинцовый концентрат с извлечением свинца 49,0% содержанием 43,0% Pb. Хвосты после обогащения руды содержали 0,8% Zn и 0,71% Pb с хвостами теряется 19,0% цинка и 43,0% свинца и выход хвостов составил 91,2 %. Низкая эффективность обогащения руд объясняется тем, что этот метод, основанный на различиях в физических и физико-химических свойствах отдельных минеральных зерен, дает хорошие результаты только тогда, когда при дроблении и измельчении горной массы удается получить достаточно однородные зерна рудных минералов, чьи свойства отличаются от свойств минералов пустой породы [128-130]. Для улучшения флотации свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия используется доизмельчение промежуточных продуктов и аполярный реагент (керосина). В этом случае на 2-3% повышается извлечение цинка, свинца из шламовых частиц [131]. Улучшить показатели обогащения Шалкийской руды можно если заменить керосин на эмульгированую смесь дизельного топлива и нефти Кумкольского месторождения с соотношением 1:1. С применением смеси извлечения цинка в концентрат, содержащий до 57,9% повышается на 17%. В свинцовый концентрат извлечение свинца повышается на 16,6%. Содержание свинца в концентрате увеличивается до 51,3%. ОАО "Уралмеханобор" совместно с обогатительными фабриками внедряет новую технологию обогащения полиметаллических руд. Суть инновации заключается в использовании нового реагента – полиметиленафталинсульфоната (ПМНС), который подавляет активность цинковых минералов в процессе флотации. Это позволяет более эффективно разделять полезные компоненты руды [132]. ПМНС –реагент двух видов: сухой- ПМНС -2И и жидкий- ПМНС -4И. Использование реагента ПМНС-2И при цинксодержащей руде Ново-Шемурского месторождения, позволило повысить извлечение цинка в концентрат с 72,98 до 75,18%. Использование реагента ПМНС-4И при обогащении цинксодержащей руды Западно-Озерного месторождения позволило повысить извлечение цинка на 3,6%, снизить расход гидросульфида натрия и цинкового купороса на 30-40% уменьшить операционные затраты и уменьшить негативное воздействие производства на окружающую среду [133]. При селективной флотации свинцово-цинковые руды месторождения Акжал была изучена эффективность применения смеси цинкового купороса и тиосульфата натрия в качестве депрессора цинка при обогащении руды. При оптимальном соотношении их реагентов 5:1 концентрация свинца в свинцовый концентрат составляет 69,23%, цинка-8,52%[134]. В связи с близостью физических свойств полезных компонентов, флотация полиметаллических руд часто приводит к получению коллективных концентратов, содержащих несколько металлов, которые нельзя разделить гравитационными, магнитными и другими методами [135]. Экспериментальные работы по оптимизации флотации [136] с применением современных флотореагентов и флотационных колонн позволяет успешно разделять сложно перерабатываемые руды с срастающимися минералами. Так в ходе испытаний обогащения сульфидной руды отработан последовательный

процесс преимущественной флотаций: медь → свинец → цинк с извлечением 88,4% цинка в цинковый концентрат составило содержанием – 50,55% Zn и свинца с извлечением 73,04% его в концентрат, содержащий - 72,34% Pb. Сульфидную руду Китайской провинции Юньнань, содержащий 6,49% Zn, 2,98% Pb обогащали в условиях низкой щелочности с новыми реагентами (коллектор свинца – CuSO_4 , коллектор цинка - этилсантогенат). Получен цинковый концентрат с извлечением цинка 81,98% содержащий 56,96% Zn и свинцовый концентрат с извлечением свинца 81,98% содержащий -51,9% свинца [137]. По [138] для селективного повышения флотоактивности сульфидов применяются различные соотношения сульфгидрильных собирателей. Для повышения извлечения цинка при коллективной флотации сульфидной руды на 6,25-9,1% предлагается использовать машинное масло [139]. Рекомендуются с использованием смеси, состоящей из Na_2S , Na_2SO_4 и ZnSO_4 в соотношении $\sum \text{Na}_2\text{S}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{ZnSO}_4 = 1:2$ для увеличения степени депрессии сульфидных минералов [140]. При обогащении сульфидных минералов для увеличения степени интенсивности разделения предлагается использовать смеси с различным соотношением Na_2S и ZnSO_4 и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ равным (0,5:1,5) : (1:3):0,5 [141]. В работе [142] описаны результаты исследований переработки свинцово-цинковых упорных руд заключающиеся в сочетании открытой прямой селективной флотации с частично добавлением пирита, как реагента –депрессора в перечистные операции с получением концентрата цинкового и гидрометаллургической переработке свинцово-цинкового промпродукта. Общая степень извлечения цинка в концентрат готовый составляет 53% и 74,6% в продуктивный раствор. Для улучшения технологических показателей флотации свинцово-цинковых руд предлагается за счет использования при обогащении консорциума микроорганизмов *Ochrobactrum anthropic* и *Pseudomonas aeruginosa* JCM 5962. В этом случае в коллективный концентрат степень извлечения увеличивается почти на 40% [143]. В патенте [144] для сульфидных руд подбора эффективного флотореагентов описаны результаты использования компьютерной программы, учитывающей не только количество металлов в рудно- и дигидро/дипонного взаимодействия реагентов, Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, растяжения валентных связей, стерическую энергию, изгиба валентных углов. Гравитационном методом предобогащения руды с содержанием: Zn – 3,47%, Pb-0,75%, SiO_2 -49,63%, CuO-10,81%, C-5,99% показало, выход хвостов в легкой фракции составило 18,8% от руды и содержит Zn-1,9%, Pb-0,42, SiO_2 -69,50%, а в тяжелой фракции содержание свинца, цинка превышает в 3-4 раза [145].

Обжиг (окислительный) сульфидно – цинковых концентратов проводятся при 850-950°C в печи кипящего слоя. При обжиге происходит термическое разложение сложных сульфидов и окисление образовавшихся более простых соединений. Регулирование температуры в печи КС является критическим параметром, влияющим на эффективность процесса обжига. Низкая температура 850°C замедляет реакцию окисления (недостаточно для

поддержания горения) и снижает выход конечного продукта. Из-за возможности перегрева и образования шлака при температуре выше 950°C необходимо строго контролировать температурный режим. Для оптимизации работы печи, можно ввести автоматического регулирования температуры кипящего слоя во избежание колебания температуры в широких пределах [146]. В работе [147] для эффективного выщелачивания огарков предварительный обжиг проводится $t = 600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, в течение 1 часа в присутствии кальцийсодержащих добавок: CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , в различных соотношениях. Полученный огарок легко выщелачивается в серной кислоте в условиях, 85–90 °C, в течение 2 часа, Ж: $T = 5$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{исх.}} = 100\text{ г/дм}^3$. Так в работе [148] для увеличения производительности печей кипящего слоя для обжига цинкового концентрата предлагается введение в шихту шлама очистки сточных вод содержащую 62-68% Ca(OH)_2 и 17-30% Zn . Этот метод значительно уменьшает укрупнение частиц и налипание материала на дно. Производительность печи за счет этого возрастает в 1,3 раза. Для обжига низкосортных цинксодержащих концентратов с повышенным до 24% количеством примесей без настильобразовании на подине печи КС и выбросов из печи пыли и газа в работе [148] описаны полученные результаты исследований по совмещению в одном печном агрегате прокали, грануляции, закали и обжига при температуре 1173-1273К. Производительность печи увеличилась 1,6 раза с 2,4 до 3,9 т/м² в сутки по разработанной технологии. Обжиг проводят с присутствием известняка для уменьшения степени образования силикатов и ферритов цинка при обжиге цинковых концентратов[150]. В этом случае, степень извлечения в раствор увеличилось на 8,4%. В процессе исследования закономерностей окислительного обжига цинковых концентратов было установлено возникновение переменного электрического слоя. Повышение величины двойного электрического слоя уменьшает скорость окисления серы скорости десульфуризации, скорости десорбции серы и адсорбции кислорода, а также скорости образования растворимых со суммой [151]. Оптимальный режим [152] подачи кислорода в зависимости от загружаемой шихты печи КС значительно повышает технико-экономические показатели т.к повышение на 20% снижает SO_2 в отходящих газах и качество огарка улучшается, снижение избытка дутья $\geq 15\%$ ухудшает качество пыли и огарка. В работе [153] показано, что дутье должно быть в пределах от 26 до 30% для повышения степень десульфуризаций 96% и выхода пыли 25,4% составляет. При обжиге низкосортных цинковых концентратов в печах КС образуются два типа спеков: на подине печи пористый белого цвета и на стене темный плотный с содержанием 5% кремния. В результате статического обработки параметров работы печи КС и содержания металлов в обжигаемом концентрате получено регрессионное уравнение позволяющие оценить минимальную скорость подачи дутьевых газов, при которой спеки в печи КС не образуются [154].

Выщелачивание цинковых огарков серной кислотой проводится для перевода в раствор основной части цинка. На отечественных и зарубежных

предприятиях широко используется двухстадийная непрерывная схема выщелачивания (нейтральная и кислая) [155]. Наряду с традиционным методом переработки цинковых руд известны и разрабатываются другие способы. Так при обработке бедных концентратов, в процесс выщелачивания добавляют пероксодисерную кислоту при ее соотношении с серной кислотой (0,1-0,9) [156]. Установлено, что при таком соотношении компонентов поддерживается стабильный окислительный потенциал раствора, позволяющий достичь высокой степени извлечения цинка из руды. В [157] для оптимизации процесса выщелачивания руду предварительно обрабатывают органическим веществом (с эмпирической формулой $C_{57}H_{40}O_{33}$, взятым по отношению к кислому отношению 0,5-4,0%). Это позволяет снизить расход кислоты и ускорить процесс извлечения металлов. Для переработки сульфидно-цинкового сырья известен метод их автоклавного выщелачивания. Так в работе [158-160] показано, что двухстадийная схема выщелачивания концентрата, содержащего <49% Zn при 150-160°C и 0,5-0,8 Мпа позволят извлечь в раствор не менее 95% Zn. Из концентратов, содержащих 26-42% Zn с использованием ПАВ 2-3 кг/т концентрата при автоклавном их выщелачивании в раствор при 1,1 Мпа извлекается 98,4-98,7% Zn [161-162]. А также в работе [163] показаны результаты исследований извлечения цинка в присутствии комбинированных ПАВ лигносульфанат-алкиларил сульфат из концентратов. Определены условия, позволяющие повысить степень извлечения цинка в раствор на 17,1%. В работе [164] описан новый способ автоклавного выщелачивания цинковых концентратов с высоким содержанием железа и меди, с использованием пероксида водорода и ПАВ (лигносульфоната натрия). При концентрации серной кислоты 200-300 г/дм³; Ж: Т=4-5:1 150-170°C технологии обеспечивает степень извлечения цинка из концентрата не менее 99,8% из низкосортных сульфидных цинковых концентратов. Выщелачивание при атмосферном давлении успешно применяется на заводах "New Boliden" в Финляндии и Китае. В этих процессах осаждение железа происходит одновременно с выщелачиванием (в виде ярозита), а на заводе "Korea Zinc" в Южной Корее железо остается в растворе до отдельной стадии осаждения в виде гетита [165].

После выщелачивания цинковых огарков раствор, содержащий цинк очищается от примеси, а кеки подвергают дополнительной переработке. Для извлечения ценных компонентов из цинковых кеков [166] применяют два основных метода: пирометаллургический (вельцевание) и гидрометаллургический (выщелачивание серной кислотой). Новый метод выщелачивания цинковых кеков основан на применении раствора серной кислоты (100 г/л) с добавлением восстановителя (формиата натрия) и активатора (хлорида натрия с концентрацией 5-20 г/л) с воздействием СВЧ-излучения при повышенной температуре. Образование труднорастворимого феррита цинка $ZnFe_2O_4$, является основной причиной неполного выщелачивания цинка. Нерастворимых растворов соединений металлов с помощью термообработки [168] можно перевести в водорастворимую форму,

в присутствии водяного пара. При термообработке сульфид цинка превращается в ZnO , а феррит цинка $ZnO \cdot Fe_2O_3 - ZnSO_4$ и Fe_2O_3 , а для эффективного выщелачивания кека рекомендуется использовать раствор серной кислоты концентрацией не более 150 г/л.

Вельц-процесс, позволяет из кеков извлечь возгоны не менее 88% цинка и 93% свинца, но несмотря на свои достоинства, сопровождается образованием сложных для выщелачивания возгонов. Для решения этой проблемы применяют комбинированный метод очистки, включающий водно-щелочную отмывку и прокаливание вельц-окислов [169]. Этот метод позволяет эффективно снизить содержание вредных примесей (хлор, фтор) и улучшить экологические показатели цинкового производства. Новая технология [170] вельцевания цинковых кеков направлена на повышение эффективности процесса и улучшения качества получаемой вельц-окси. Качество вельц-окси повышается за счет предварительного смешения, отфильтрованного кека влажностью 19-23% с коксовой мелочью, флюсующими добавками. Сублимация цинка при вельц-обработке кеков делает этот метод одним из наиболее технологичных в металлургии цинка с применением нефтяного кокса. Нефтяной кокс обладает значительно меньшей зольностью (0,39%) по сравнению с металлургическим (9-12,7%), что позволяет снизить расход топлива в вельц-процессе и повысить его производительность.

Тем не менее недостатками вельцевания остается - формирование отвалного клинкера и значительные потери с ним углерода. Очистка сульфатных цинковых растворов происходит двухступенчатым методом [171]. На первой стадии производят окисление раствора кислородом воздуха в слабоокислой среде (pH 4,2-4,4), что необходимо для окисления железа (II) 0,8-1,0 г/л, которое легче удаляется из раствора. На второй стадии добавляют пульпу оксида кальция, повышая pH до 4,5-4,7 происходит осаждение ряда примесей, в том числе железа. Для очистки раствора от примесей используют также несколько иную двухступенчатую схему [172]. На первом этапе раствор разбавляют перекисью водорода и нагревают до температуры 20-55°C для окисления железа, а для более полного окисления добавляют диоксид марганца, содержащийся в отходах цинкового производства. Сыдыковым Б.Б. разработана технология очистки цинковых растворов автоклавно-ярозитным методом позволяет удалять из раствора 97% железа с высокой скоростью при температуре 100-160°C. Скорость осаждения железа в виде калиевого ярозита достигает $1,4 \cdot 10^3$ г-ион/дм³ [173].

Для получения цинка электролитическим методом используют нейтральный электролит содержащий Zn 100-140г/л и отработанный электролит в котором содержатся ионы цинка 50-60 г/л и ионы водорода с концентрацией из серной кислоты 90-120 г/л [174]. После очистки в растворах для электролиза цинка остаются примеси, которые оказывают значительное влияние на процесс. В зависимости от их электрохимических свойств-металлы, которые легче и труднее восстанавливаются чем цинк, органические

соединение, анионы. Добавка лигносульфоната и флокулянта К6645(25 мг/л), увеличивает поляризацию при всех величинах тока как с перемешиванием электролита, и без перемешивания. В работе [175] использовали мембранный электролиз для решения проблемы очистки промышленных растворов, получаемых в процессе выщелачивания низкосортных цинковых концентратов. Метод позволила исключить из технологической схемы операцию сгущения и эффективно окислять железо до 99,8–99,9%, что существенно улучшает качество конечного продукта. Изобретения [176] заключается в создании оптимальных условий для проведения электролиза цинка. За счет увеличения площади катодов, специальной конструкции ванны повышается эффективности процесса, снижается энергозатраты и улучшается качества получаемого цинка до – 99,995%. Для улучшения катодного цинка по свинцу и меди при электролизе цинка к сернокислотному раствору добавляют сурьму содержащую добавку (раствор трехоксида сурьмы в оксиэтилендифосфоновой кислоте) с концентрацией 0,2-0,3мг/л. Способ позволил получить катодный цинк содержащего 0,008% Pb, 0,005% Cu, 0,0024% Fe и 0,0021 C [177]. В соответствии [178] удешевление процесса электролиза цинка из сернокислотного раствора возможно если осаждения вести присутствии промпродукта щелочного рафинирования свинца, предварительно разбавленную в серной кислоте при соотношении к сурьме равном (8-10):1, смешанное с оксиэтилендифосфоновой кислотой при ее отношении к сурьме равном 2:1. Способ позволяет уменьшить усилия при сдирке цинка. Для повышения выхода товарного катодного цинка используется электролит, содержащий сульфат цинка, серную кислоту, клей, который смешиваются с раствором хромоксана или хромана [179].

Катодный цинк, получаемый электролизом, обладает высокой реакционной способностью и быстро окисляется на воздухе [180]. Для предотвращения потерь металла и обеспечения его длительного хранения, катодные листы переплавляют в чушки определенной формы и массы. На современных цинковых заводах (в Ля-Оройя -Перу, Носса, Косако -Япония, Трейл -Канада, Файнцинк -ГДР) переплавку цинка проводят в индукционных печах. Производительность таких печей составляет от 100—120 (при емкости печи 20 т) до 350—500 т/сут. Выход чушкового свинца достигает 98-98,5 %; потери цинка на угар достигают 0,3-0,4%, в дроссы и пыль переходит до 2 % катодного цинка.

Выводы по первому разделу

В приведенном аналитическом обзоре по переработке окисленных руд Шалкия, хвостов обогащения цинковой руды и сульфидных руд показанны, что несмотря на большой объем исследований по их переработке они характеризуется низкой степенью использования сырья. Это связано с тем, что технологии предусматривают преимущественно извлечение цветных металлов без получения из нерудной составляющей марочной продукции.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

2.1 Применяемые методы исследования

Для выполнения основных задач, поставленных в исследовании, использовали методы: компьютерное термодинамическое моделирование с использованием программного комплекса HSC-6.0; рототабельное планирование второго порядка; геометрическая оптимизация; обжиг; электроплавка; химические и инструментальные методы анализы.

2.1.1 Метод компьютерного термодинамического моделирование

Исследования проводили с помощью компьютерного термодинамического моделирования. Для этого использовали многофункциональный программный комплекс Outokumpu, который работает на основе принципа минимизации свободной энергии Гиббса ($\Delta G^0 \rightarrow \min$) [181]. Разработчики программного комплекса HSC-6.0 Chemistry от Outokumpu Research Oy (Финляндия) опирались на принципы консорциума SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). SGTE занимается созданием, поддержанием и распространением высококачественных термодинамических баз данных, которые необходимы для расчета равновесного состава химических систем. Цель SGTE – объединить усилия международных исследователей для унификации термодинамических данных и методов их получения. Разработки SGTE, консорциума, в который входят научные центры Германии, Канады, Франции, Швеции, Великобритании и США (www.sgte.org), легли в основу нашего исследования. Для проведения термодинамического моделирования мы использовали подпрограмму Equilibrium Compositions из комплекса HSC-6.0. Расчет равновесия в ней базируется на принципе минимума энергии Гиббса, используя следующее выражение:

$$G(x) = \sum_{a=1}^f * \sum_{j=1}^{ia} X_j \left(C_j + \ln \left(\frac{X_j}{X_a} \right) + \ln y_j \right) \rightarrow G(x) \min, \quad (1)$$

при ограничениях в виде системы линейных уравнений баланса массы вещества

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} X_j = b_i, \quad (2)$$

и условий нормировки:

$$\sum_{j=1}^{La} X_j = X_a, \quad (3)$$

где f – общее число фаз системы; B_i – общее число независимого компонента i в системе; j_a – масса чисел, показывающих число i –тых независимых компонентов в фазе a системы; n – число независимых компонентов системы; C_j – эмпирическая термодинамическая функция; X_a – общее число молей фазы a в системе; $\frac{X_j}{X_a}$ – мольная доля зависимого j компонента в фазе a ; Y_j – коэффициент активности j компонента. Параметры равновесия термодинамической системы рассчитываются путем решения математической задачи по поиску экстремума. При этом учитываются все ограничения, а для расчетов применяются функции Лагранжа и метод последовательных приближений Ньютона. База данных комплекса содержит информацию об энтальпии, энтропии и теплоемкости более 17 000 химических веществ.

При работе с комплексом HSC -6.0 исходные данные задавались в виде количественного (кг) распределения веществ в исследуемой системе. Далее мы определяли равновесную степень элемента (α , %) по продуктам взаимодействия. Для этого, согласно разработанному в ЮКУ алгоритму [182], расчеты проводились по следующей формуле:

$$(4) \quad \alpha_{эл} = [G_{эл(прод)}/G_{эл(исх)}] \cdot 100,$$

где $G_{эл(исх)}$ – масса элемента в исходной системе, кг; $G_{эл(прод)}$ – масса элемента в образующемся продукте, кг.

2.1.2 Метод рототабельного планирования второго порядка

Исследования проводили с использованием планирования эксперимента по рототабельному плану второго порядка.

Количество необходимых опытов (N) определялось по формуле:

$$N = 2^2 + 2n + m_0, \quad (5)$$

где n – число факторов; 2 – число «звездных» плеч для каждого фактора; m_0 – число опытов в центре плана.

Величина «звездного» плеча определялось количеством факторов. Параметрами оптимизации являлись: степень извлечения кремния в тепень ферросплав, $\alpha_{Si}(\%)$ и содержание кремния в сплаве $C_{Si}(\%)$.

Расчет коэффициентов уравнений регрессии: $\alpha_{Si}C_{Si} = f(\text{независимые переменные})$, дисперсий коэффициентов и последующий статистический анализ уравнения проводился на ЭВМ. В процессе получения адекватного уравнения использовали следующие формулы:

$$T^2_{\text{воспр}} = \sum_{u=1}^{m_0} (Y^0_T - Y_0)^2 / m_0 - 1; \quad (6)$$

$$\text{дисперсия воспроизводимости: } Y_0 = (\sum_{u=1}^{m_0} Y^0_T) / m_0. \quad (7)$$

Число степеней свободы дисперсии воспроизводимости:

$$f_{\text{воспр}} = m_0 - 1 \quad (8)$$

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии производилась по критерию Стьюдента:

$$t_j = B_j / S_{bj}. \quad (9)$$

Коэффициенты уравнения регрессии считали значимыми, если расчетное значение t_j < табличного $t_{\text{пр}} = (f_{\text{воспр}})$. Табличное значение Стьюдента для принятого уравнения значимости (P) и $f_{\text{воспр}}$ определяли по таблице кванталей и распределения Стьюдента. Остаточная дисперсия:

$$S^2_{\text{ост}} = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / N - 1 \quad (10)$$

Число степеней свободы остаточной дисперсии:

$$f_{\text{ост}} = N - 1 \quad (11)$$

Адекватность уравнения регрессии определяли по критерию Фишера:

$$F = (S_{\text{ал}})^2 / (S_{\text{воспр}})^2. \quad (12)$$

Дисперсию адекватности определяли из выражения:

$$S_{\text{ал}}^2 = (S^2_{\text{ост}} * f_{\text{ост}} - S^2 * f_{\text{воспр}}) * f_{\text{ал}}^{-1}. \quad (13)$$

Число степеней свободы дисперсии адекватности:

$$f_{\text{ад}} = f_{\text{ост}} - f_{\text{воспр}}. \quad (14)$$

Уравнения считали адекватным, если расчетный F_p меньше табличного $F_{1-p}(f_{\text{ад}}, f_{\text{воспр}})$. Табличное значение Фишера по задаваемому уровню значимости (P) и в выражениях () приняты следующие обозначения: n – число опытов в матрице планирования; m_0 – число опытов в центре плана; Y_0 – экспериментальное среднеегеометрическое значение параметра оптимизации в центре плана; Y^0_T – текущее значение параметра оптимизации в центре плана;

U_i – текущее значение параметра оптимизации, U_i –текущее значение параметра оптимизации, рассчитанное по уравнению регрессии после отсева незначимых коэффициентов; P –уровень значимости (доли единицы); l –число значимых коэффициентов.

Перевод уравнения из кодированного в натуральных вид проводили по формуле:

$$x_i = (z_i - z_i^0) / \Delta z \quad (15)$$

где z_i - натуральное значение i -го фактора на верхнем или нижнем уровне; z_i^0 –натуральное значение i -го фактора на основном (нулевом) уровне; Δz –интервал варьирования i -го фактора в натуральном выражении; x_i –кодированное значение i – го фактора на верхнем или нижнем уровне.

Определение коэффициентов уравнения регрессии, как в натуральном, так и в кодированном виде, а также построение поверхностей отклика и их сечений, осуществлялось с использованием разработанных методик [183,184].

2.1.3 Электроплавка

Электроплавка сырья (окисленные руды Шалкия, хвосты обогащения сульфидной руды Шалкия и их смеси, магнетитовый концентрат, кокс, стальная стружка) проводились в дуговых одноэлектродных печах: лабораторная электропечь малой мощности (15 кВ·А); средней мощности (25 кВ·А); укрупнено-лабораторная установка (45 кВ·А).

2.2 Инструментальные методы анализа

Для анализа фазовых составов и структуры исходных руды, хвостов, шихтовых материалов и конечных продуктов использованы инструментальные методы.

2.2.1 Растровая электронная микроскопия

Исследование данного метода осуществлялось на базе испытательной региональной лаборатории инженерного профиля «Конструкционные и биохимические материалы» при Южно-Казахстанском университете им. М. Ауэзова г. Шымкент. Для этого использовался растровый электронный микроскоп JSM -6490LV (Япония), оснащенный системами энергодисперсионного микроанализа INCA Energy и структурного анализа HKL – Basic. Исследование проводилось по стандартной методике электронно-микроскопического анализа микроструктуры и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа материалов. Многоцелевой растровый электронный микроскоп (полезное увеличение 300000) сочетает в себе возможности работы как в стандартном, так и в низковакуумном режимах.

Позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем.



Рисунок 1- Растровый электронный микроскоп JSM-6490LV.

2.2.2 Метод рентгенодифрактометрический

Анализ проводили с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН -3. В качестве источника излучения применялось $\text{CuK}\alpha$ -излучения с β -фильтром. Параметры съемки дифрактограмм были следующие: напряжение - 35 кВ; ток – 20 мА; режим съемки - 2θ ; скорость детектора – 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на полуколичественной основе по дифрактограммам порошковых проб. Для определения количественных соотношений кристаллических фаз использовались методы равных навески искусственных смесей. В процессе исследования были определены количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм осуществлялась с помощью картотеки ICDD (база порошковых дифрактометрических данных PDF 2, версия 2022года) и программы HighScorePlus. Для основных фаз был выполнен расчет их процентного содержания. Некоторые примеси, идентификация которых была затруднена из-за их низкого содержания, наличия всего 1-2 дифракционных рефлексов или слабой окристаллизованности, не могли бы однозначно определены.

2.2.3 Метод рентгеноспектрального микроанализа

При исследовании образцов применяли рентгеноспектральный микроанализ с использованием электронно-зондового микроанализатора Superprobe 733 JEOL (Япония)

Анализ элементного состава образцов и фотосъемка в различных видах излучений проводились с помощью энергодисперсионного спектрометра Inca Energy фирмы Oxford Instruments (Англия). Этот спектрометр был установлен на микроанализаторе Superprobe 733. Анализ выполняли при ускоряющем напряжении 25 кВ и ток зонда 25 нА.

Контрастность на изображениях в обратно-рассеянных электронах прямо пропорционален среднему атомному номеру минерала: чем выше концентрация тяжелых элементов в участке зерна, тем светлее он выглядит на

изображении. Данный метод позволил эффективно обнаруживать и анализировать минеральные зерна, содержащие тяжелые элементы.

2.2.4 Дифференциально термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполнили на Дериватографе Q-1000D MOM (Paulik – Erdey, Венгрия). Исследование проводили в температурном диапазоне от комнатной температуры до 1000°C; скорость нагрева 0,6-20°C/мин; автоматическое накладывание грузов; навеска для анализа 10 г; определения тепловых эффектов. Метод исследования химических и физико-химических процессов, происходящих в веществе в условиях изменения температурного режима. Дериватография основана на сочетании дифференциального термического анализа с термогравиметрией. Её функцией является определение количества воды и гидроксидов в минералах, которые происходят под действием теплового эффекта, регистрирую изменение массы образца.

2.2.5 Спектральный метод на анализаторе металлов и сплавов.

Этот метод проводился на портативном спектрометре X-MET 8000 для анализа металлов и сплавов. Диапазон измеряемых элементов: от Mg до Bi. Детектор (SDD высокого разрешения) и рентгеновская трубка (родиевый анод, максимальное напряжение 50 кВ, ток 200 мкА) производства Oxford Instruments. Специализированное программное обеспечение и операционная система на базе Linux®. Встроенный промышленный компьютер, процессор 800 МГц, 512 Мб оперативной памяти и 16 Гб памяти для хранения данных – это 100 тысяч анализов. Минимальная требования к пробоподготовке и не разрушает поверхности образцов. Время выхода в режим готовности от включения – 20 секунд. Время измерения до 5 секунд и настроен на 6 спектров с разных точек, а затем усреднение всех спектров с выводом на цветной сенсорный дисплей. USB разъем для передачи данных без подключения анализатора к ПК.



Рисунок 2 - Портативный спектрометре X-MET 8000.

2.2.6 Пикнометрический метод определения кремния по плотности

Это экспресс метод, применяемый для быстрого установления марки ферросилиция. Прибор для определения плотности ферросилиция состоит из конической колбы емкостью 500 мл, в горло которой плотно вставлена резиновая пробка, а в последнюю- бюретка с емкостью 50 мл. Нижний конец бюретки обрезан так, чтобы не осталось суженной части. Бюретка должна иметь деления в 0,1 мл. Исследуемый ферросплав берем в виде небольших кусочков размером 3-5 мм и взвешиваем по 100 г легко проходящих через горлышко пикнометра. Залитый уровень керосина должен доходить до нулевого или иного определенного деления бюретки. Высыпаем пробу в колбу, по внесении всей пробы в колбу последняя слегка вращаем для удаления с ферросилиция пузырьков воздуха. После этого отмечаем объем жидкости в бюретке и разность между последним и первым (до введения ферросилиция) показаниями бюретки соответствует объему, занимаемому 100 г пробы ферросилиция, выраженному в миллилитрах. По таблице находим соответствующее процентное содержание кремния и за анализ принимаем усредненный из трех навесок.

2.3 Химические методы анализа

При исследовании образцов для определения количественного состава применялись гравиметрический и титриметрические методы анализа

2.3.1 Гравиметрический метод определения кремния

Определение гравиметрического метода основана на выделении кремния в виде кремниевой кислоты из сернокислого раствора, прокаливании кремниевой кислоты до диоксида кремния и удалении в виде тетрафторида кремния путем обработки осадка фтористоводородной кислотой [185].

2.3.2 Комплексометрический метод определения цинка

Комплексометрический метод предназначен для определения титрованием цинка трилоном Б при рН 5,6 - 5,8 в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. При титровании мешающие элементы: железо, свинец, марганец, алюминий первоначально отделяются от цинка осаждением их труднорастворимых соединений (гидроксидов железа, марганца, алюминия, сульфата свинца); элементы - медь, кадмий и следы алюминия маскируются комплексообразователями (медь- тиосульфатом натрия, кадмий йодидом калия, следы алюминия - фторидом аммония) [186-187].

2.4 Характеристика сырья и анализы

Месторождения Шалкия было открыто на юге Казахстана Жанакурганском районе, Кзылординской области 1963 году. По качественному составу руда относится к свинцово –цинковой с суммарным содержанием цветных металлов 4,5% из них 20-30% относится к свинцу, а остальное 70-80% к цинку.

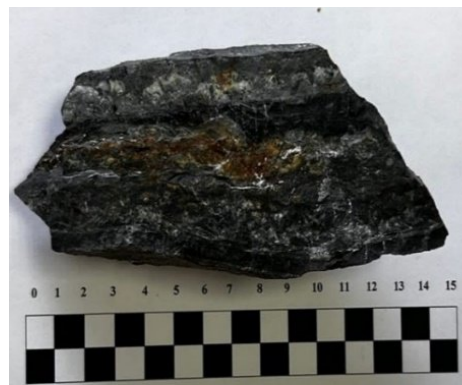
Месторождения принадлежит «Шалкия Цинк» (входит в «Тау-Кен Самрук»). Руда относится к труднообогатимым из-за очень тонкой вкрапленности минералов галенита, сфалерита, пирита (0-20 мкм) и их тесно взаимоотношения между собой и с трудно измельчаемыми кварцитами (50-52 % SiO_2) и доломитами. Но из-за значительных запасов он является потенциальным объектов для производства свинца и цинка. Запасы составляют балансовой руды (4,28% Zn, 1,18% Pb) 125,0-129,35 млн и 107,79-119,56 млн окисленные-забалансовые руды (2,73-3,35% Zn%, 0,61-1,68% Pb) Хвосты обогащения – находящегося в Баялдырском хвостохранилище за период 2004-2008 гг. работы Кентауской обогатительной фабрики с годовой производительностью 350 тыс.т. руды содержат 2,14% цинка и 0,6% свинца. Для извлечения металлов из руды будет использоваться селективная флотация, поэтому в 2023 году планировали запуск обогатительной фабрики с производительностью в год 4 млн т переработки руды, но, однако планы сместились на 2026г.

Окисленная руда месторождения Шалкия имеет несколько зон залегания руд, различающихся по составу зависимости от глубины: до глубины 60 м залегают выщелоченные лимонитизированные породы, в которых мало карбанотов свинца и цинка; от 60 до 70м – основные карбанатные цинка- свинцовые руды; глубже сначала встречаются смешанные руды, а затем на большой глубине первичные сульфидные руды. Окисленные и смешанные руды поднимаются из шахты и складировается на открытой поверхности. (рис.3). Окисленные руды Шалкия не обогащаются. Кондиционные концентраты из них получить невозможно, руды не перерабатываются в виду отсутствия экономически оправданной технологии. В настоящее время руды не перерабатываются.

А



В



А терикон ,

В –образец

Рисунок 3- Руда окисленная Шалкия и фото образца

Вещественный состав руды анализировали с помощью растрового электронного микроскопа JSM -6490LV и электронно-зондового микроанализатора Superprobe 733. Фазовый состав определили методом рентгенодифракционного анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН – 3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения и β -фильтра. Дифференциально- термический анализ проводили на Дериватографе Q-1000D MOM . Рентгенофазовый анализ окисленной руды Шалкия показан на рисунке 5. Результаты исследования минерального состава руды представлена в таблице 2. Элементный состав руды показан на рисунке 6 и дериватограмма на рисунке 7.

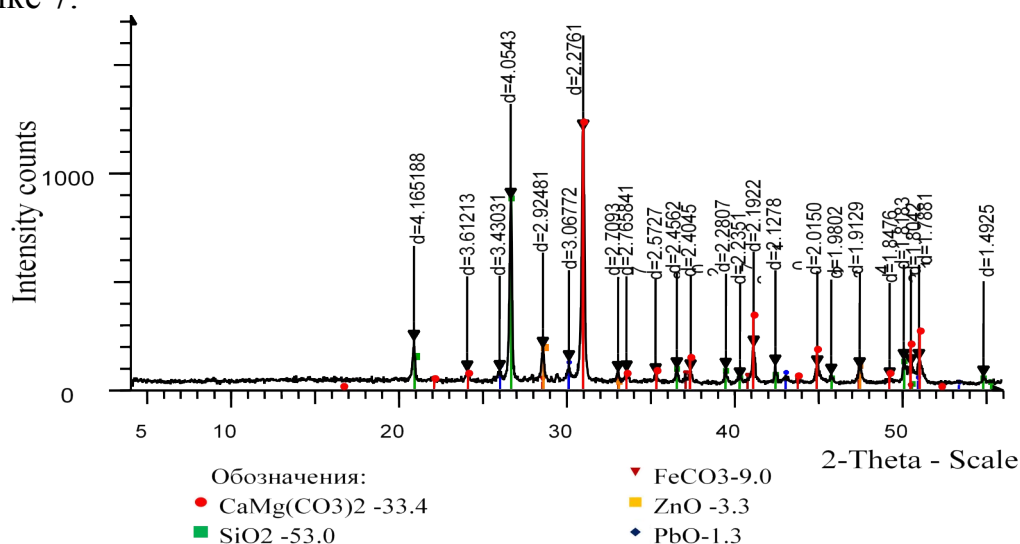
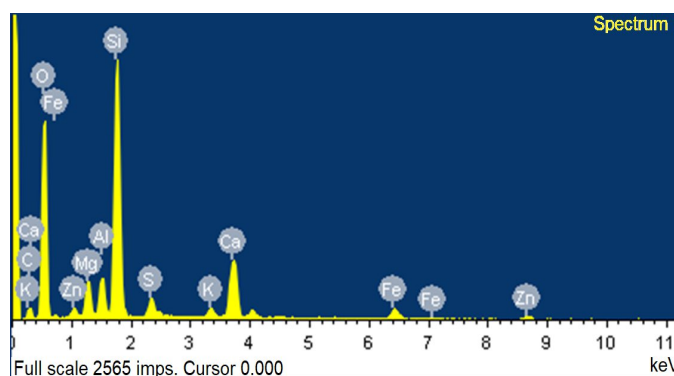


Рисунок 4 - Дифрактограмма окисленной руды Шалкия

Таблица 1 – Минеральный состав сульфидной руды

Формула	Массовая доля, %
ZnO	3.3
PbO	1.3
FeCO_3	9.0
SiO_2	53.0
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	33,4

Элементы	Весовой, %
Zn	2,61
Fe	8,22
Si	26,05
Ca	7,87
Mg	4,54
Al	6,83
K	0,21
S	0,88
C	1,21



О	41,58
итого	100

Рисунок 5 - РЭМ анализ окисленной руды Шалкия

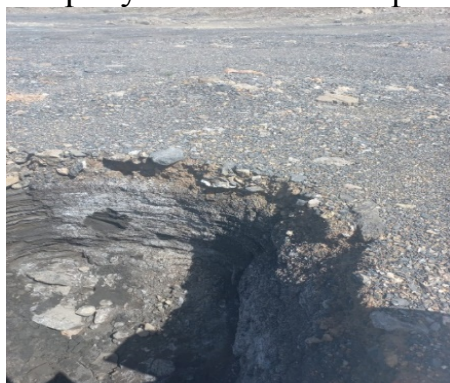


Рисунок 6 -Дериватограмма окисленной руды Шалкия

Из дериватограммы руды Шалкия рисунок 7 видно, что потеря массы руды составляет 27,21 %. Эндоэффекты при 780 и 860 °С связаны с декарбонизацией доломита.

Хвосты обогащения руды Шалкия при флотации сульфидных руд содержит определенное количество цветных металлов: цинка (1-3%) и свинца (0,5-0,8%). Выход хвостов составляет 920-960 кг на каждого тонну руды Шалкия, которые в настоящее время не перерабатывается из каждой тонны образуются 920-960 кг хвостов обогащения, которые в настоящее время не перерабатывается.

На рисунке 8 показано фотография хвостов обогащения руды Шалкия.



хвосты обогащения



фото из спутника

Рисунок 7 - Хвосты обогащения руды Шалкия

Рентгенофазовый анализ хвосты обогащения руды Шалкия показан на рисунке 8, а минеральный состав на основании этого анализа в таблице 2. Элементный состав руды показан на рисунке 9 и дериватограмма на рисунке 10.

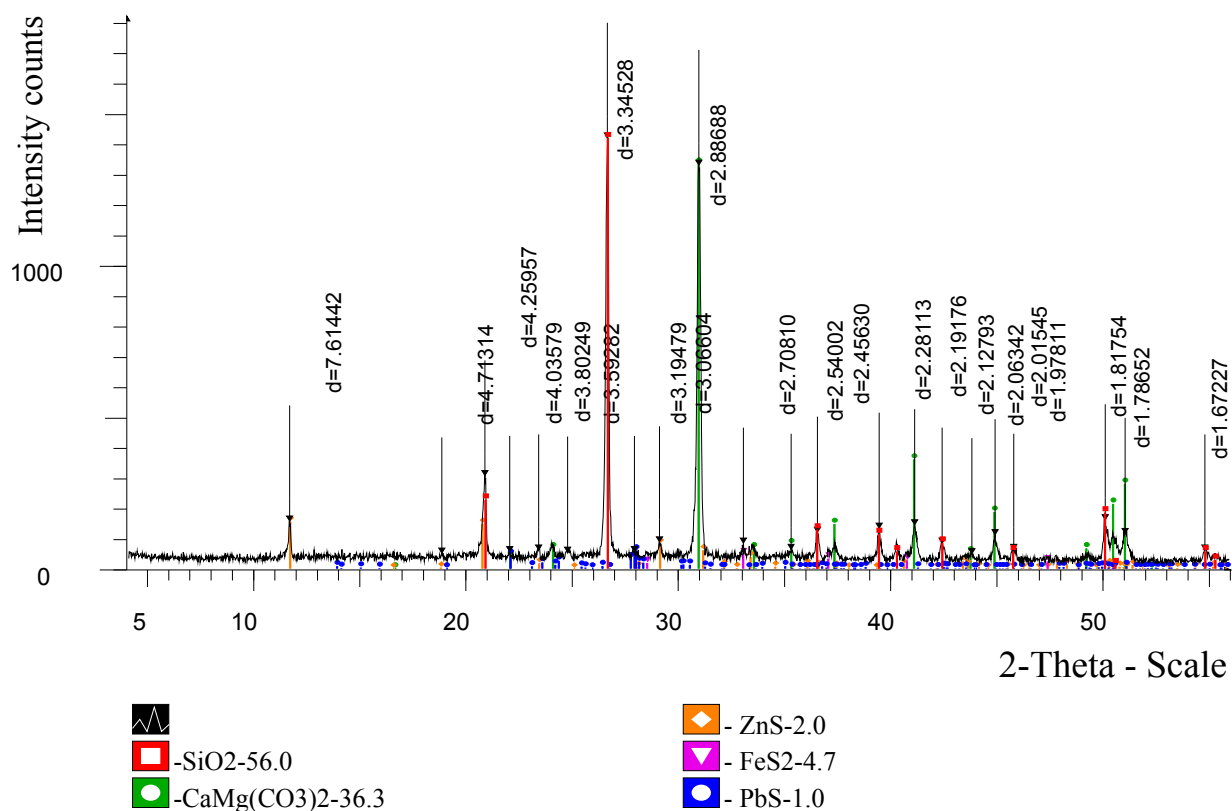


Рисунок 8 - Дифрактограмма хвосты обогащения руды Шалкия

Таблица 2 – Минеральный состав хвосты обогащения руды Шалкия

Формула	Массовая доля, %
SiO_2	56,0
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	36,3
ZnS	2,0
FeS_2	4,7
PbS	1,0



Рисунок 9-Дериватограмма хвостов обогащения руды Шалкия

Из рисунка 10 следует, что при нагреве до 1000⁰С потеря массы хвостов составляет 23,5%. Эндотермические эффекты с минимумами при 770⁰С и 880⁰С относятся к разложению $MgCO_3$ и $CaCO_3$. Незначительный экзотермический фон при 420-660⁰С относится к окислению сульфидов цинка, свинца и железа.

Элемент	Весовой %
Zn	2.14
Si	23.58
Mg	3.07
Al	2.67
Fe	4.72
S	1.28
K	0.94
Ca	7.07
O	47.96
C	6.57
Итого	100.0

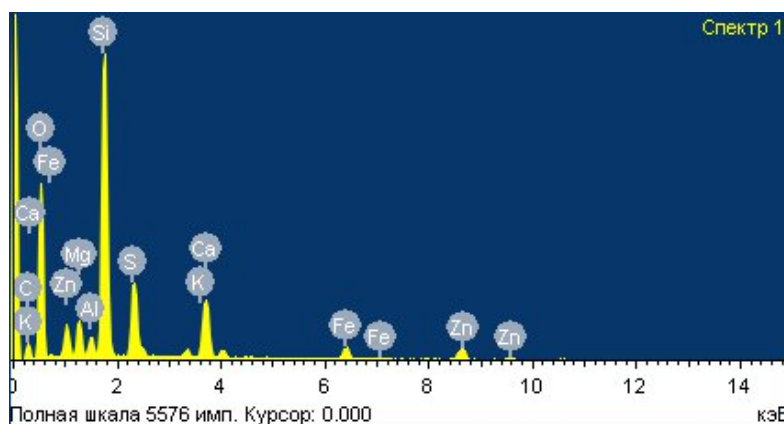


Рисунок 10 - РЭМ анализ хвосты обогащения руды Шалкия

Сульфидную руду добывают шахтным способом. Она имеет темно серый цвет, мелкозернистую структуру и текстуру тонкослоистую. Руда имеет разно ориентированные прожилки кварц-карбонатного состава.



Рисунок 11 - Сульфидная цинковая руда

В свинцово-цинковой руде основными минералами являются галенит, сфалерит и пирит, остальную значительную часть составляет кварцит (диоксид кремния 50%) и доломит.

Результаты исследования минерального состава руды представлена в таблице 3. Элементный состав руды показан на рисунке 12 и дериватограмма на рисунке 4.

Таблица 3 – Минеральный состав сульфидной руды

Название	Формула	Массовая доля, %
Сфалерит	ZnS	9,1
Галенит	PbS	2,2
Пирит	FeS ₂	5,9
Кварц	SiO ₂	49,3
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	33,4

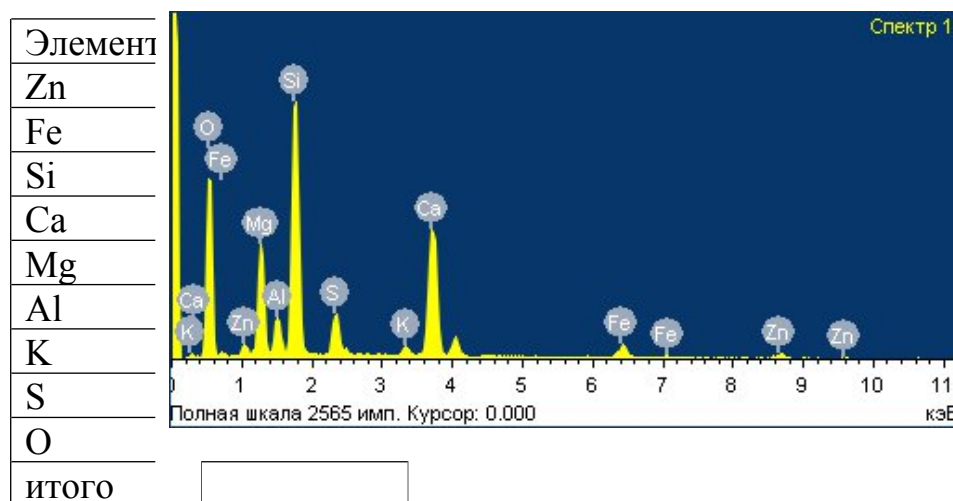


Рисунок 12

- РЭМ анализ сульфидной руды

Шалкия

Магнетитовый концентрат СКК ТОО «Iron Concentrate Company» полученный из отходов Балхашского медеплавильного комбината был использован в наших исследованиях [188]. Концентрат мелкодисперсный

химический и минеральный состав, которого показан в таблицах 4 и 5 и в приложении А.

Таблица 4 - Химический состав железорудного концентрата.

Наименование продукта	Содержание, %			
	Fe _{общ}	SiO ₂	S	Zn
Железорудный концентрат	64,78	10,76	0,10	0,014

Таблица 5 - Минеральный состав железорудного концентрата.

Наименование продукта	Магнетит	Гематит	Силикаты	Кварц	Карбонаты
Содержание, %	85,9	2,9	0,4	10,6	0,2

По РЭМ – анализу (рисунок 13) магнетитовый концентрат содержит 65,71% железа и 5,14 % кремния.

Элемент	Весовой %
Fe	65,71
Al	1,02
Si	5,14
Ca	1,05
O	27,08
Итого	100.0

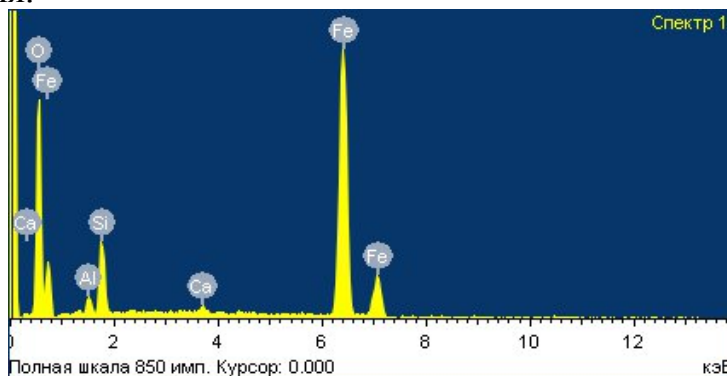


Рисунок 13 - РЭМ анализ магнетитового концентрата.

Кокс для лабораторных исследований использовали Заринский ОАО «Алтай-кокс» и Кемеровский ПАО «Кокс». Химический состав кокса показан в таблице 6 [189].

Таблица 6 - Химический состав кокса

Наименование показателя	Содержание, %
Массовая доля общей серы, % не более	1,4
Зольность, % не более	12,0
Массовая доля общей влаги, % не более	5,0
Массовая доля углерода, % не менее	87,1

Стальную стружку для лабораторных исследований использовали углеродистой стали, которая остается после их механической обработки: сверления, фрезерования, точения и резания. Стружка тонкая, по цвету не отличается от металла на срезе. Химический состав стальной стружки показан в таблице 7 [190].

Таблица 7- Химический состав стальной стружки

Наименование показателя	Содержание, %
Массовая доля кремния, % не более	0,33
Массовая доля фосфора, % не более	0,03
Массовая доля марганца, % не более	0,28
Массовая доля углерода, % не более	1,29
Массовая доля серы, % не более	0,018
Массовая доля железа, % не менее	97,3

2.5 Лабораторное оборудование и подготовка сырья

При подготовке сырья использовали методы дробления,измельчения, грохочения, грануляция и обжиг. Окисленную и сульфидную руду дробили до фракции 1.0-2.0 см, кокс 1.0-1.5 см. Стальную стружку обрезали до размера 1.0-1.5 см. Рассев проводили на ситовом анализаторе А20. Хвосты обогащения и магнетитовый концентрат гранулировали (1,0-1,5см) и сушили при 100-120 °С. Хвосты обогащения обжигали в вращающиеся барабанной печи. Шихтовые компоненты взвешивали на электронных весах

Щековая дробилка (рисунок 14) использовалось марки А- МАТЕСТ А92 производительностью 100-400 кг/ч, материал вала сталь, материал щеки-марганцевая сталь, расстояния между щеками от 2 до 15 мм (регулируется), обеспечивала после 2-х ступенчатого дробления 100% выход материала фракции < 5 мм (в т.ч. фракции ≤ 2 мм - 15-20%).



Рисунок 14 - Щековая дробилка марки А- МАТЕСТ А92

Шаровая мельница (рисунок 16) марки МШ -100 имела внутренний диаметр 37 см и длину 47 см. Помол сырья осуществлялся за счет перекачивания в мельнице 50 шаров общей массой 13 кг. Частота вращения барабана, об/мин- от 10-20. Производительность шаровой мельницы составляла 8-10 кг/час.



Рисунок 15 - Шаровая мельница

Тарельчатый гранулятор ГТ-1 (рисунок 16) диаметр тарелки 1,1 м, высота борта -0,14 м). Состоит из тарелки, привода, рамы и нож-скребка. Угол наклона регулируется до 55° , скорость вращения-7-15 об/мин. Производительность гранулятора – 8-10 кг окатышей в час диаметром 0,5-2.



Рисунок 16 - Тарельчатый гранулятор ГТ-1

Ситовой анализатор (рисунок 17) использовался марки «Вибротехник А12». В состав анализатора входят: вибропривод, просеивающая часть

I



II



Рисунок 17 - Ситовой анализатор А12 (I) и рассев сырья (II)

(комплект сит, поддона и крышки) и устройство крепления от сит. Диаметр «сита 120 мм, частота колебаний 1200-1500 кол/мин 1200.

Сушильный шкаф (рисунок 18) марки BINDER 67/350. Размеры рабочей камеры шкафа 500x550x500 мм, диапазон автоматического регулирования 50-350°C, время разогрева до номинальной температуры 35 мин. Для электроплавки магнетитовый концентрат гранулировали и высушили при 110°C



Рисунок 18-Сушильный шкаф BINDER 67/350

Обжиг проводили в барабанной вращающейся печи производства ООО «Уралэлектропечь». Основными элементами печи (рисунок 20) являются: барабан, камера нагрева барабана, привод вращения барабана, рама печи, опорная стойка, стержневые (карборундовые) нагреватели.



Рисунок 19 - Барабанно вращающиеся печь марки ПБ 2.13/14

Барабанную вращающуюся печь разогревали до 900°C. Загружали приготовленные гранулированные хвосты обогащения порциями по технологическому режиму, через загрузочный бункер. Обожженный огарок сыпался в стальной противень. На рисунке 20 фрагменты обжига хвостов.

На рисунке 21 показаны подготовленные к плавке материалы: гранулированный совместно с бентонитовой глиной и высушенный при 110°C магнетитовый концентрат, гранулированные и обожженные хвосты обогащения, кокс, сульфидная и окисленная руда Шалкия.

I



II



Рисунок 20 - Фрагменты обжига: I –загрузка, II- обжиг

I



II



III



IV



V



VI



I- окисленная руда, II-хвосты обогащения, III-магнетитовый концентрат, IV- кокс, V- сульфидная руда, VI- стальная стружка
Рисунок 21 - Подготовленный сырьевой материал

2.6 Установка переработки сырья и методики проведения

Переработка сырья (окисленные и сульфидные руды Шалкия, хвосты обогащения сульфидной руды Шалкия, магнетитовый концентрат, кокс, стальная стружка) осуществлялись в дуговых одноэлектродных печах.

Лабораторная одноэлектродная электропечь малой мощности (15 кВ·А) показана на рисунке 22.

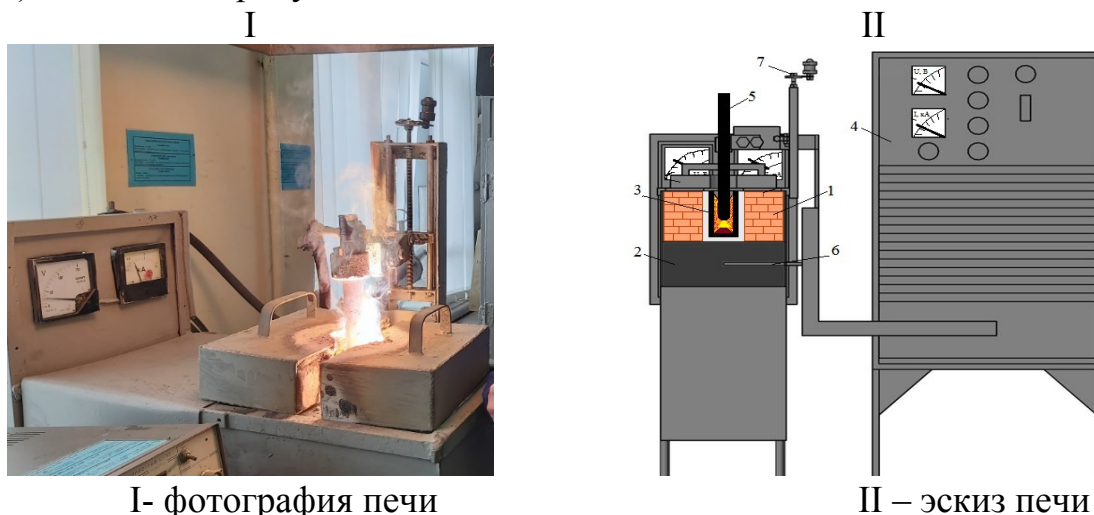


Рисунок 22- Электропечь одноэлектродная дуговая малой мощности:

- 1- Футеровка печи хромомagneзитовая, 2- подина из графита, 3- тигель маленький графитовый, 4 – ТДЖФ-1002 марки трансформатор, 5- электрод графитовый, 6- тоководпод снизу, 7- токоподвод сверху.

Электропечь малой мощности была футерована кирпичом –хромомagneзитовым. Подовый электрод был выполнен из графитового блока (подина). На подину устанавливался графитовый тигель размером $d=6\text{ см}$ и $h=12\text{ см}$. В печи плавил шихту массой 1,5-2,5 кг. Верхняя часть печи закрывалась съемной крышкой, в которой были предусмотрены отверстия: одно для графитового электрода диаметром 3 см и одно для отвода газов. Для поддержания и перемещения электрода печь была оснащена винтовым механизмом. Энергия подавалась от печного трансформатора 1002, оборудованного тиристорным регулятором мощности до 15 кВ·А. Во время плавки контроль тока и напряжения осуществлялся с помощью амперметров и вольтметров. Эти измерительные приборы были установлены как панели трансформатора, так и на панели электропечи (амперметр TENGGEN 42L6 GB/T7677-1998, вольтметр CHNT4227- Китай). Температуру измеряли лазерным пирометром GM2200. Плавка начиналась с предварительного разогрева тигля дугой в течение 30-35 минут. Затем в тигель загружали первую порцию шихты и плавил ее до полного расплавления согласно установленному режиму. После этого оставшуюся шихту загружали порциями и также проплавливали. После электроплавки печь охлаждали в течение 6-7 час. Графитовый тигель извлекали из печи и разбивали. Продукты

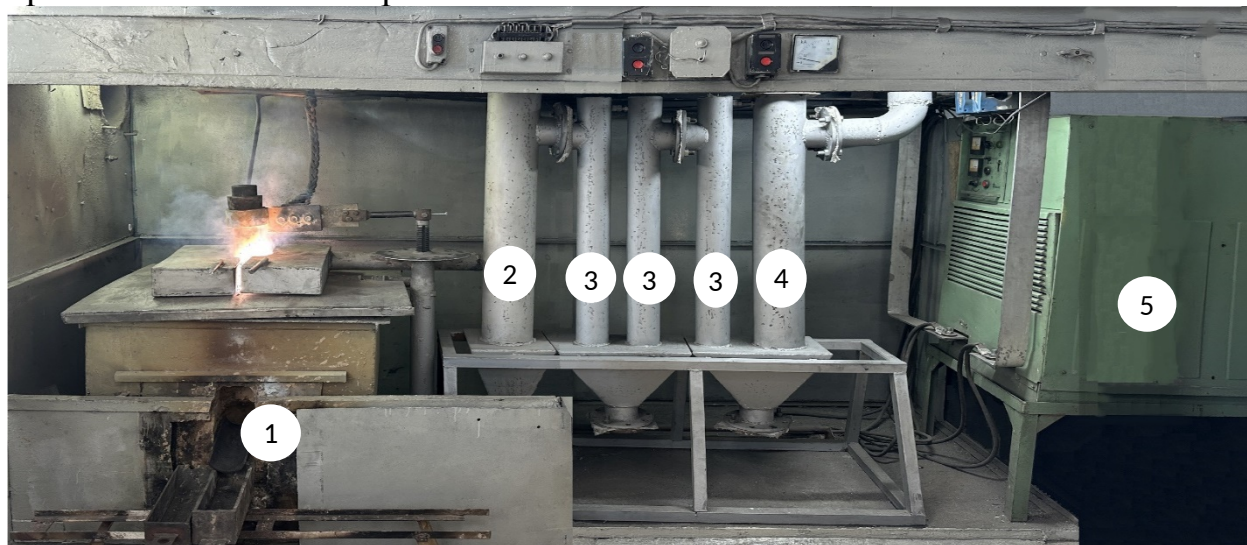
взвешивали и анализировали на металлы. Возгоны собирали с электродержателей и с электрода. Они также анализировались методами, описанными в главе 2.

Лабораторная одноэлектродная дуговая электропечь средней мощности (25 кВ·А) показана на рисунке 23. Методика проведения опытов были аналогичным при проведении исследований на маломощной печи. Она в отличие от малой электропечи имела графитовый тигель больших размеров ($d=13,5\text{ см}$, $h=230\text{ см}$). Масса шихты, проплавляемой в печи составляла 3,5-5,0 кг.



Рисунок 23 - Фотография одноэлектродной дуговой электропечи средней мощности (I) и печного трансформатора (II)

Укрупненная – лабораторная установка показана на рисунке 24. Одноэлектродная дуговая электропечь установки внешними размерами 76x76x71 см и объёмом ванны 23750 см³ (25x25x38 см) была футерованная хромомagneзитовым кирпичом.



1-электропечь, 2- инерционный пылеулавнитель, 3-кулера, 4- рукавной фильтр, 5- трансформатор

Рисунок 24 – Укрупненная лабораторная установка с системой улавливания возгонов

В печи между футеровкой и внешним кожухом было заполнено асбестовыми изоляциями (асбестовые листы толщиной 2,5 см). Подина печи представляет собой графитовый блок размером 70х70х25 см. Сверху печь закрывалась открывающейся крышкой, в которой было отверстие диаметром 9,0 см для ввода графитированного электрода ($d=7,5$ см). Для управления положением электрода печь была оборудована винтовым механизмом. Летка (отверстие для слива) диаметром $d=6,0$ см находилась на 45 см ниже верхнего края печи. Энергия в печь подавалась от трансформатора ТДЖФ -1002, оснащенного тиристорным регулятором мощностью 45 кВ·А. Короткая сеть состояла из алюминиевых шин (1,5 х 4,5 см), подключенных к трем медным шпилькам в графитовой подине, и гибкой части, идущей от шины к электроду. Контроль параметров плавки осуществлялся с помощью амперметров и вольтметров, установленных на панели трансформатора (ТДЖФ -1002) и на панели электропечи (амперметр TENGGEN 42L6 GB/T7677-1998, вольтметр СННТ4227- Китай). Температуру измеряли лазерным пирометром GM2200. Под сводом температуру измеряли термопарой ТПП-0678 886 и прибором МЕТАКОН RS-485 регистрировали, а также дополнительно измерения температуры производились лазерным пирометром GM2200 (Китай).

Система улавливания возгонов состояла из инерционного пылеуловителя ($d=16$ см, высотой 99 см), последовательно соединенных трех кулеров ($d=11$ см, высотой 99 см), и рукавного фильтра ($d=16$ см, высотой 99 см), (материал фильтра-БЭЛТЕКС) с системой встряхивания, а также бункерами для улавливания возгонов (высота 33 см). Возгоны, образованные в печи, через газоход, поступали в инерционный пылеуловитель. Затем газовый поток проходил последовательно три кулера и попадал в рукавный фильтр, температура в котором составляет 80-60 °С. Периодически фильтр встряхивали. Под действием механического воздействия (постукиванием и встряхиванием) возгоны осыпались в нижнюю часть системы улавливания – бункера, и извлекались. Очищенный и охлажденный газ выводится из системы и выбрасывается в атмосферу дымососом.

Перед тем как начать электроплавку шихты, печь разогревали в течение 6 часов при силе тока 400-600 А и напряжения 37- 45 В. После разогрева в ванну загружали 15 кг шихты. Расплав (шлак и ферросплав) после проплавления сливали через летку в чугунные изложницы размером 25х8х10 см, толщина которых составляло 1,0 см. Перед сливом расплава летку прочищали ломиком, а затем дополнительно обрабатывали аппаратом прожига. После того как расплав (шлак и ферросплав) сливался в изложницу перемещали из ниши на предварительное охлаждение, которого длилось 1-1,5 часа. Затем изложницу перемещали на основную площадку охлаждения. После полного остывания содержимое изложницы разделили на сплав и шлак. Далее порциями загружалась оставшая часть шихты (8-10 кг). После слива расплава летка закрывалась огнеупорной глиной. Собранные возгоны с системы улавливания и сплавы анализировались методами, описанными в главе 2.

Вывод по разделу:

Для полноты решения поставленных задач, в диссертационной работе использованы методы: компьютерного термодинамического моделирования с использованием многофункционального программного комплекса Outokumpu, который работает на основе принципа минимизации свободной энергии Гиббса ($\Delta G^0 \rightarrow \min$); планирования эксперимента по рототабельному плану второго порядка; геометрическая оптимизация; инновационные аналитические приборы: растровый электронный микроскоп JSM 6490LV, рентгеновский дифрактометр ДРОН -3 (Powder Diffraction File, Release 2022 и программы HighScorePlus); электронно – зондовый микроанализатор (Superprobe 733, JEOL); дериватограф Q-1000D MOM (Paulik-Erdey); спектрограф для металла и сплавов X –MET 800 (Oxford Instruments); оптический эмиссионный спектрометр (FOUNDRY-MASTER Smart UVR, Hitachi High-Tech Analytical Science GmbH); гравиметрический метод определения кремния; комплексонометрический метод определения цинка и свинца.

При подготовке сырья использовали метод дробления, окомкования и рассев. Исследование проводили на трех установках: на электропечи малой мощности, средней мощности и укрупненно – лабораторной установке.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РУД ШАЛКИЯ И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

В этой главе приведены результаты исследований термодинамического моделирования взаимодействия окисленных руд месторождения Шалкия, хвостов обогащения и их смесей с сульфидной рудой углеродом в присутствии не только железа, но и в присутствии магнетита- донора кислорода при окислении сульфидов (цинка, свинца. железа) и источника железа.

3.1 Система окисленная руда Шалкия – железо - углерод

Определялось влияние количества железа и температуры на равновесное распределение элементов в системе окисленная руда Шалкия (РШО) –Fe – С. Первичный табличный материал о количественном (кг) равновесном распределений веществ в рассматриваемой системе, полученной при помощи программного комплекса HSC-6.0 при давлении 1 бар и где количество железо менялось от 10 до 30%, а углерода составляло 25% показан в приложении Б.

Равновесное распределение кремнийсодержащих веществ при 10% железа показано на рисунке 26. Из рисунка 26 следует, что образования силицидов железа начинается при температуре 1300°C, при 1400°C-Si, SiO₂-1500°C, Fe₅Si₃-1400°C, FeSi_{2,43}-1700°C, FeSi_{2,33}-1600°C, FeSi₂- 1500°C. При температуре 1800°C в виде суммы железа и кремния максимальная степень извлечения кремния в сплав составляет 65,18%.

Влияние температуры на равновесное распределение цинка и свинца представлена на рисунке 27. Для полного извлечения цинка в газовую фазу (более 99%) требуется температура свыше 1600°C, а для свинца (более 90%) необходима температура выше 2000°C.

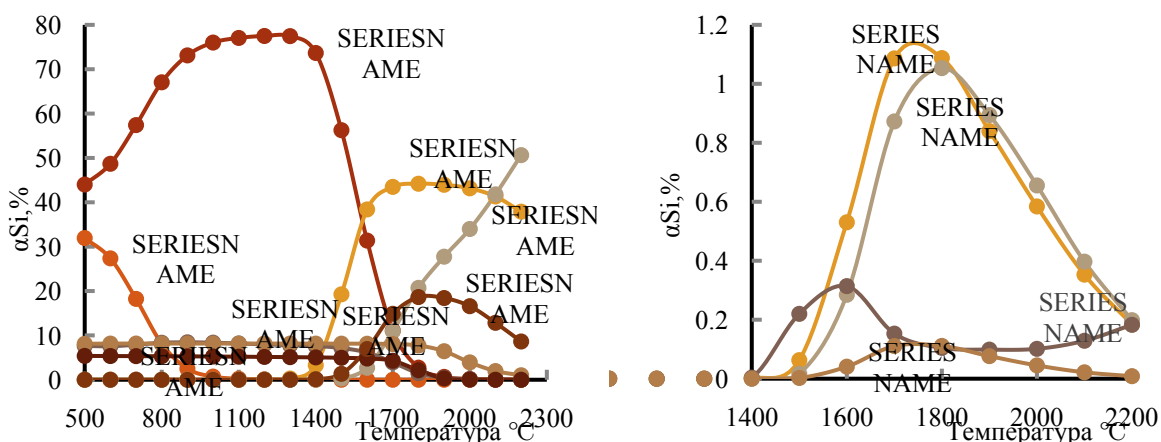


Рисунок 25- Температурная зависимость равновесного распределения кремнийсодержащих веществ в системе РШО –С-10 Fe

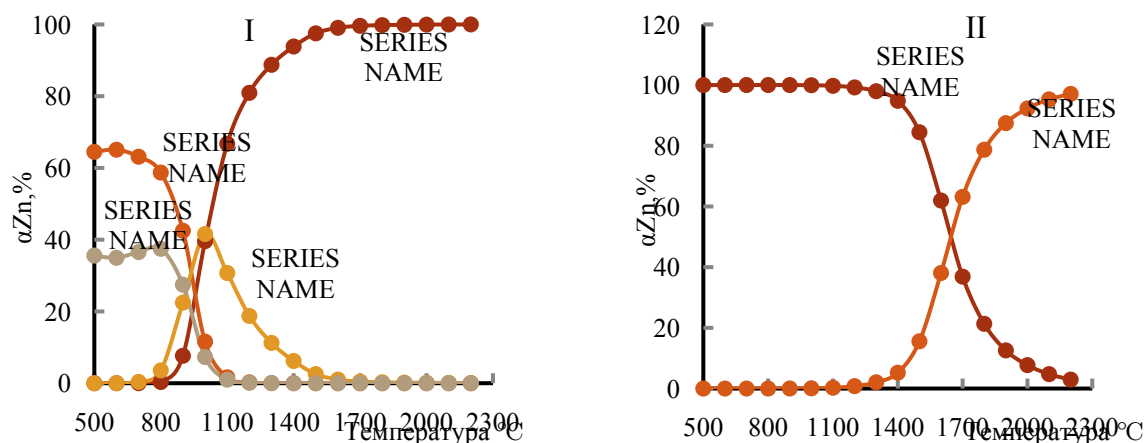


Рисунок 26- Температурная зависимость равновесного распределения цинка –I и свинца- II в системе РШО –С-10 Fe

На рисунке 28 показано влияние температуры на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$

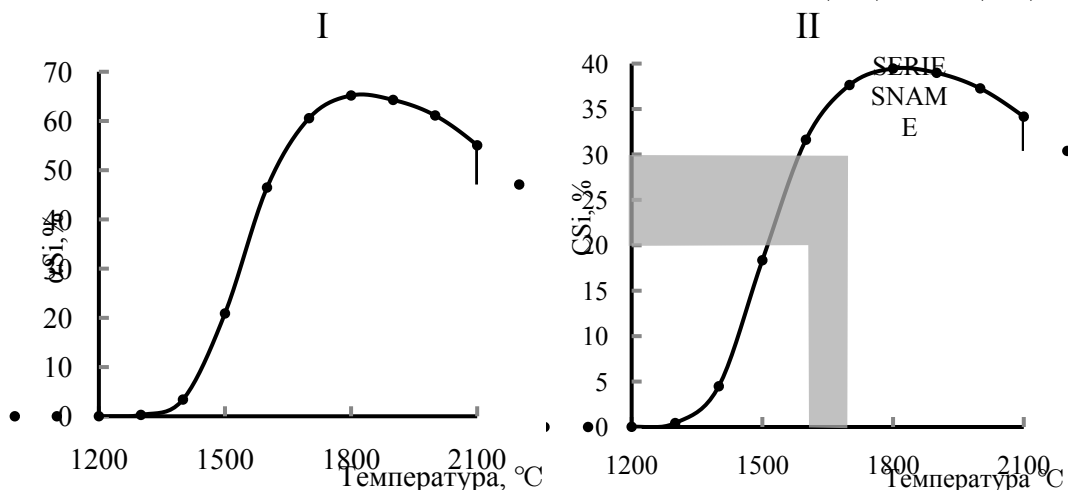


Рисунок 27 – Влияние температуры на степень извлечения (I) и содержание (II) кремния в сплаве в системе РШО-С-10Fe

При 1800°C достигается максимальное извлечение кремния в сплав 65,2% и его наибольшая концентрация 39,45% . Однако при дальнейшем повышении температуры извлечения кремния снижается, поскольку он активнее переходит в газообразную форму SiO. Образование ферросилиция марки FeSi25 наблюдается в температурном интервале 1505-1590°C.

На рисунке 27 показано влияние температуры на равновесное распределение кремнийсодержащих веществ при 20% железа от массы руды.

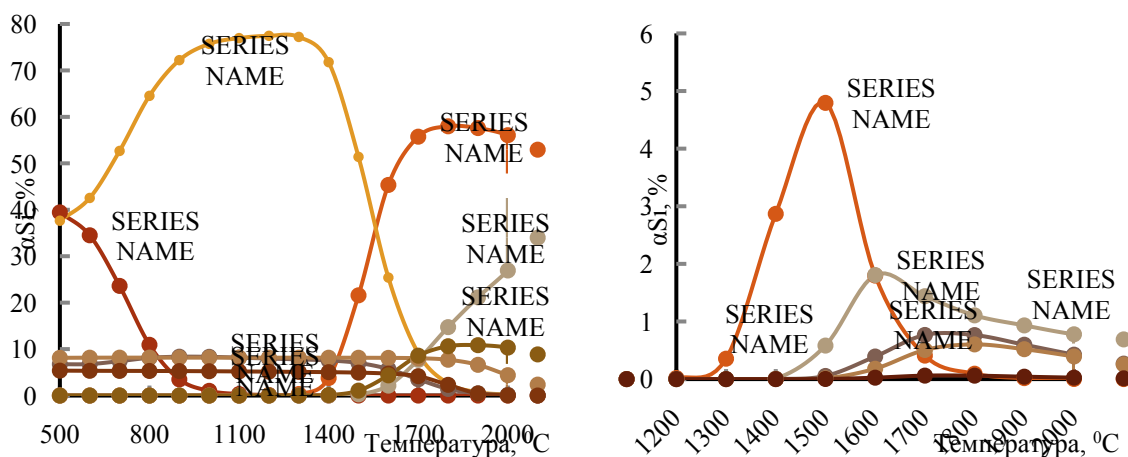


Рисунок 27 - Влияние температуры на равновесное распределение кремнийсодержащих веществ в системе РШО-С-20Fe.

Из рисунка 27 видно, что кремний в системе находится в FeSiO_3 , FeSi , SiO_2 , $\text{SiO}_{(g)}$, Fe_3Si , Al_2SiO_5 , CaSiO_3 , Fe_5Si_3 , MgSiO_3 , ZnSiO_3 , Si , Na_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, FeSi_2 . Силицид железа (FeSi) начинает образовываться при температуре $>1300^\circ\text{C}$, элементный кремний при 1400°C , SiO_g - 1500°C , кроме этого, Fe_5Si_3 - 1400°C , $\text{FeSi}_{2,43}$ - 1700°C , $\text{FeSi}_{2,33}$ - 1600°C , FeSi_2 - 1500°C . Кремний максимально 57,97% в FeSi переходит при температуре 1800°C .

Влияние температуры на равновесное распределение цинка и свинца представлена на рисунке 28.

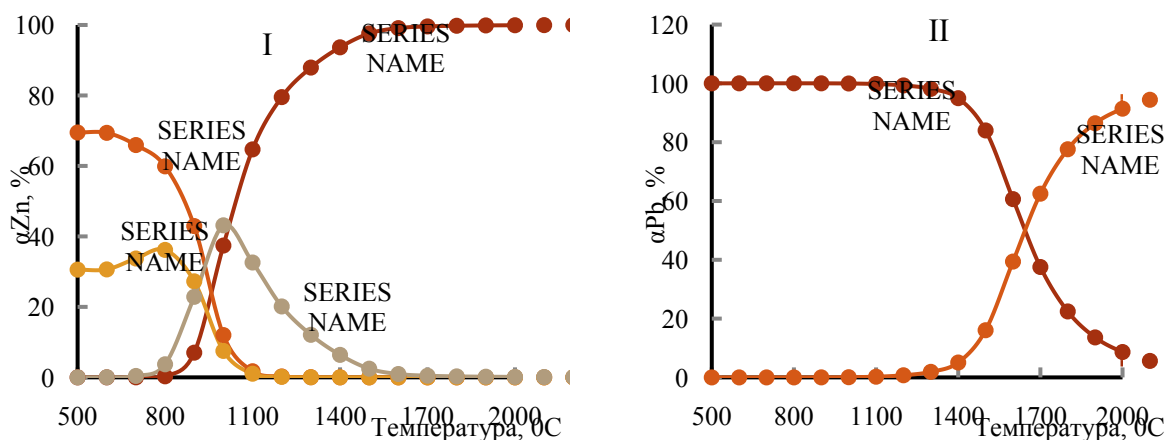


Рисунок 28- Температурная зависимость равновесного распределения цинка –I и свинца- II в системе РШО –С-20 Fe

Из рисунка 28 следует, что цинк начинает восстанавливается, а также переходит в газ при температуре более 800°C и практически полностью 99,11% переходит в газ при температуре 1600°C . Свинец начинает переходит в газ при температуре более 1200°C и максимально 96,33% наблюдается при 2200°C .

Влияние температуры на концентрацию примесных элементов в системе РШО-С-20Fe показано в таблице 8, а степень извлечения кремния в сплав и концентрация кремния в сплаве показано на рисунке 29.

Из графика видно, что наибольшая концентрация кремния в сплаве составляет 33,28% при температуре 1800°C. В таблице 8 показано, что в температурной области 1500-1800°C сплав содержит до 0,1% Al, от 0,17 до 0,021% Zn, от 1,92 до 0,42% Pb, от 16,2 до 33,28% Si, от 81,71 до 66,19% Fe. Ферросилиций образующийся в температурном интервале 1510-1620°C относится ферросилицию марки FeSi25.

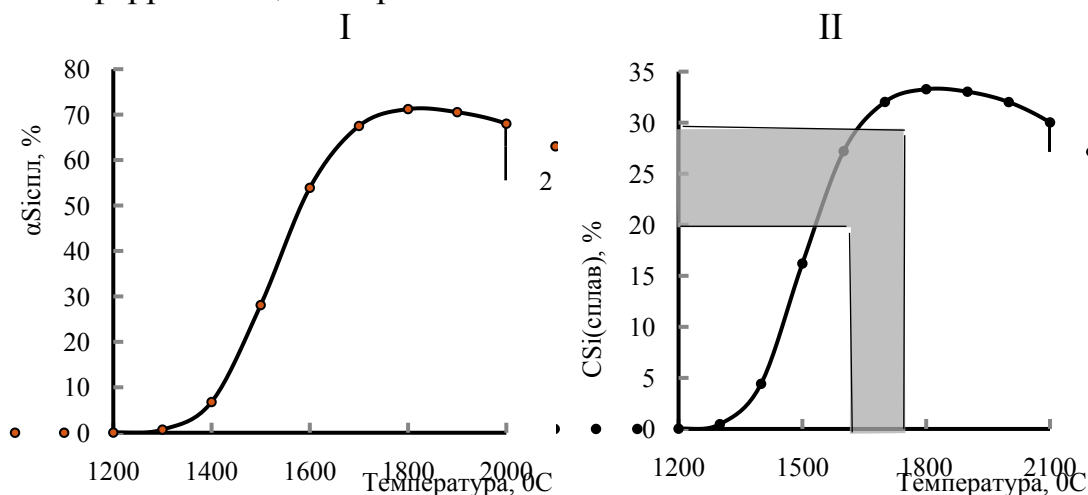


Рисунок 29 – Влияние температуры на степень извлечения (I) и содержания (II) кремния в сплав в системе РШО-С-20Fe

Таблица 8. Влияние температуры на концентрацию примесных элементов с системе РШО-С-20 Fe.

Элементы	Температура, °C						
	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
Zn	0,49	0,17	0,06	0,03	0,02	0,01	0,01
Pb	2,47	1,92	1,22	0,71	0,42	0,25	0,16
Fe	92,62	81,71	71,52	67,22	66,19	66,34	66,70
Al	0	0	0	0,02	0,10	0,37	1,12

Рисунок 31 содержит данные об изменении поведения свинца, цинка и кремния в системе окисленная руда Шалкия –25% углерод-30% железа, из которого видно, что кремний в системе находится в FeSiO_3 , FeSi , SiO_2 , $\text{SiO}_{(g)}$, Fe_3Si , Al_2SiO_5 , CaSiO_3 , Fe_5Si_3 , MgSiO_3 , ZnSiO_3 , Si , Na_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, FeSi_2 . Силицид железа FeSi начинает образовываться при температуре $>1200^\circ\text{C}$. На рисунке 31(B) цинк в системе представлен следующими соединениями ZnO , ZnSiO_3 , Zn(g) , Zn . Цинк начинает восстанавливаться при температуре более 800°C и переходит в газ, а практически полностью 99,12% переходит при температуре более 1600°C . Свинец в газ переходит максимально 95,54% при температуре 2200°C (рисунок 30-IV)

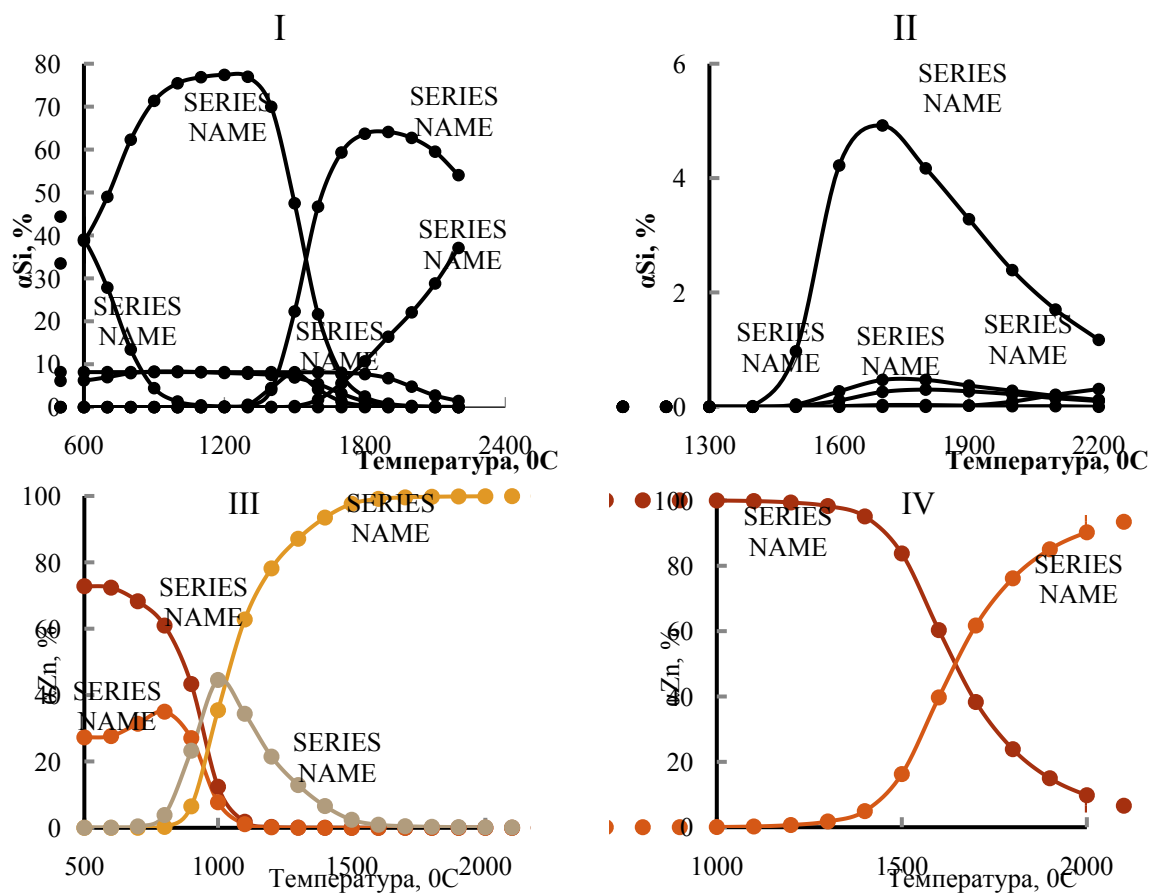


Рисунок 30- Температурная зависимость равновесного распределения кремния (I-II), цинка –(III) и свинца- (IV) в системе РШО –С-20 Fe

Информация на рисунке 31 показывает, как температура влияет на извлечения кремния в сплав и на концентрацию кремния в сплаве. Максимальная извлечения кремния в сплав достигает 75,4% при 1800°C и концентрация кремния при этом в сплаве составляет 28,89%.

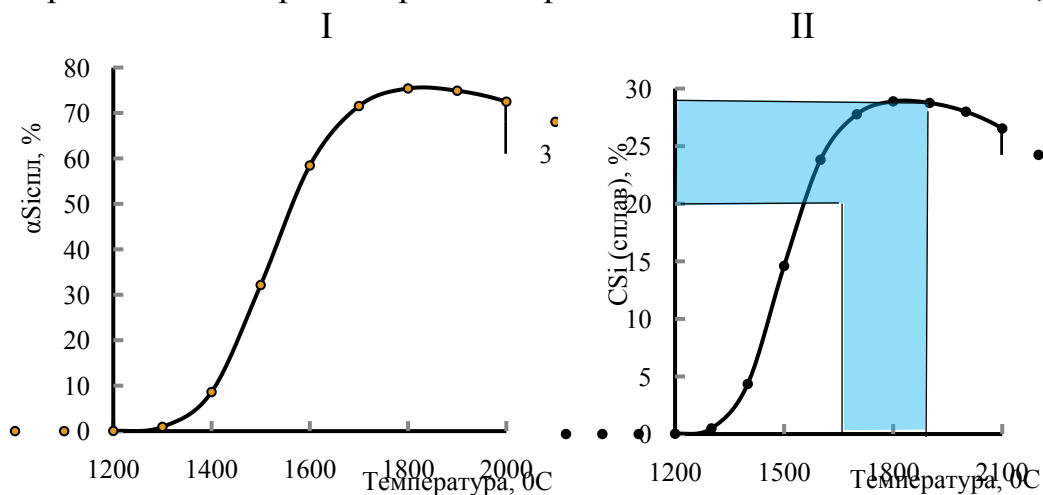


Рисунок 31- Влияние температуры на степень извлечения (I) и содержания (II) кремния в сплав в системе РШО-С-20Fe

На рисунке 32 (I) показано, как температура и содержание железа влияют на извлечения кремния в сплав. Заметно, что увеличение количество железа приводит к повышению степени извлечения кремния. Максимальное извлечение кремния 75,4% наблюдается при 30% содержании железа и температура 1900°C. При этом, как показано на рисунке 32 (II), концентрация кремния в сплаве снижается с увеличением содержания железа. Максимальная концентрация кремния в сплаве, составляющая 39,45% наблюдается при 10% содержании железа.

На рисунке 32 (I) показана информация о влиянии температуры и количества железа на извлечение кремния в сплав. Видно, что с увеличением количество железа степень извлечения кремния в сплав возрастает. Максимальная степень извлечения кремния в сплав (75,4%) происходит в присутствии 30% железа при температуре 1900 °С. Концентрация кремния в сплаве при увеличении количества железа- снижается (рисунок 32-II). Максимальная концентрация кремния в сплаве наблюдается при количестве железа 10% составляет 39,45%.

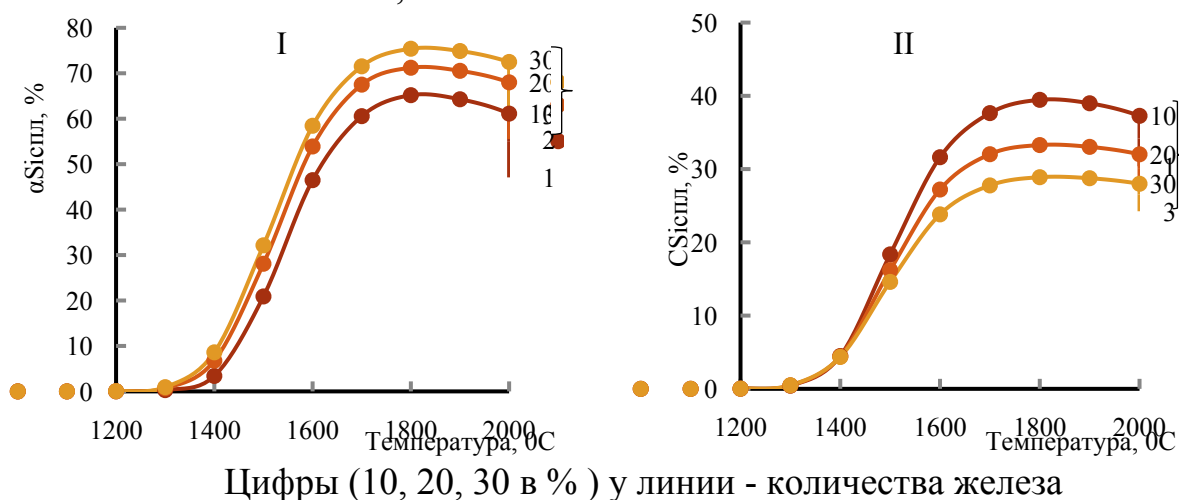


Рисунок 32- Влияние температуры и количества железа на извлечения кремния в сплав и концентрацию кремния в сплаве.

3.2 Система огарок после обжига хвостов обогащения руды Шалкия – углеродо - железо

Имея в виду, что оксиды цинка, свинца, железа восстанавливается углеродом легче, чем сульфиды в этом разделе приводятся результаты исследований взаимодействия огарка после обжига хвостов обогащения руды Шалкия с железом и углеродом. (информация об обжиге хвостов обогащения сульфидной руды Шалкия показана [191]).

На рисунках 34 и 35, а также в таблице 9 представлена информация о том, как температура и железа влияет на равновесное распределение кремния (I) и цинка (II). Температура начала образования Тн кремнийсодержащих веществ показано в таблице 9.

Таблица 9. Температура начала образования (Тн, °C) кремнийсодержащих веществ

Количество железа, %	FeSi	FeSi ₂	FeSi _{2,33}	Fe ₃ Si	Fe ₅ Si ₃	FeSi _{2,43}	CaSi	SiC	SiO _g	Si
20,0	1300	1400	1500	1300	1500	1600	1700	1500	1400	1300
100,0	1300	1400	1500	1200	1500	1600	1800	-	1500	1400

Видно, что по мере увеличения Тн, кремнийсодержащие вещества располагаются в ряд: FeSi (1200 °C), Fe₃Si (1200-1300 °C), Si (1300-1400 °C) Fe₅Si₃ (1400-1500 °C) SiO_g (1400-1500 °C), SiC (1500 °C), FeSi₂ (1500 °C), FeSi_{2,33} (1500-1600 °C), FeSi_{2,43} (1600 °C), CaSi (1700-1800 °C). Причем увеличение железа повышает Тн FeSi_{2,33}, CaSi, SiO_g, Si и уменьшает Fe₅Si₃, Fe₃Si [192].

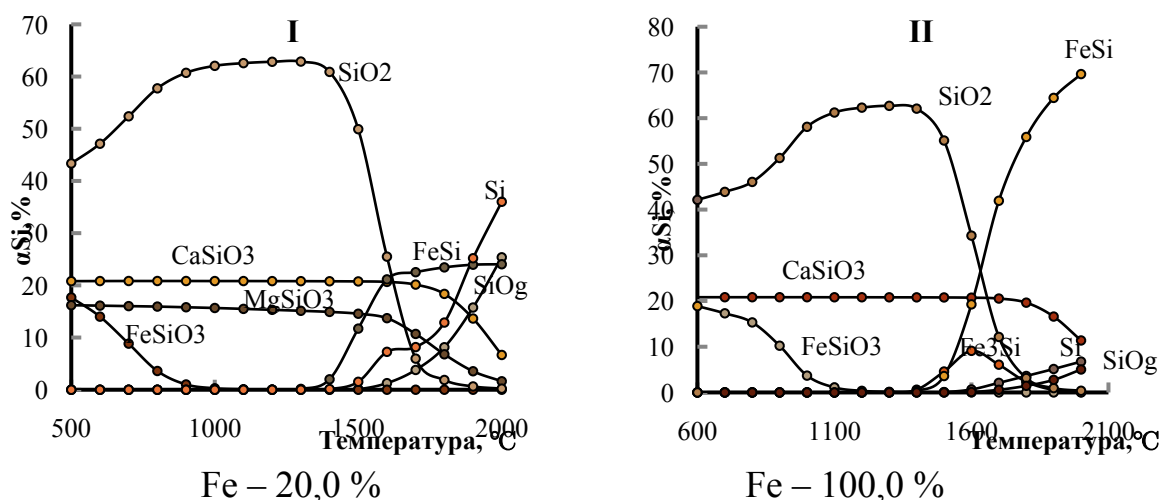


Рисунок 33- Влияние количества железа (I-20,0%, II- 100,0%) и температуры на равновесное распределение кремнийсодержащих веществ

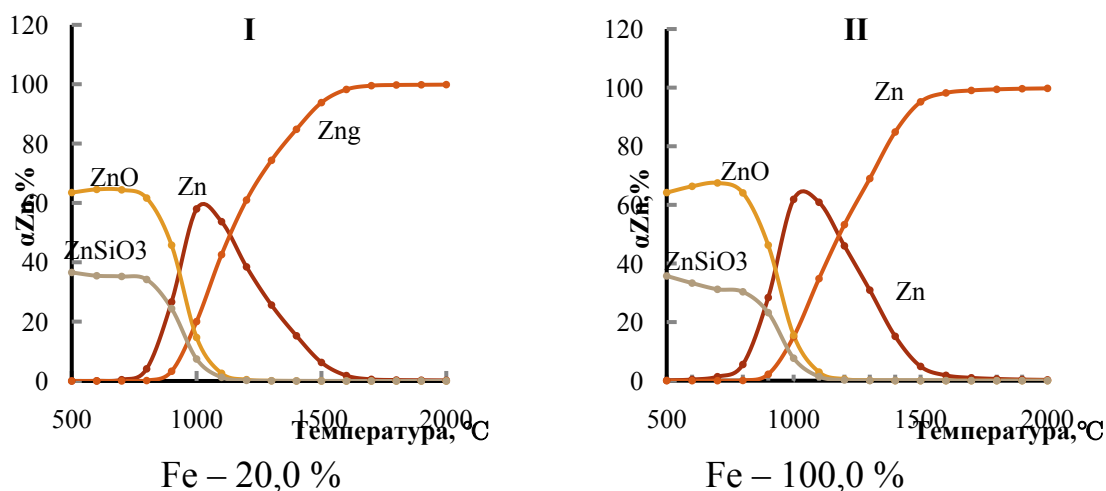


Рисунок 34 - Влияние количества железа (I-20,0%, II- 100,0%) и температуры на равновесное распределение цинксодержащих веществ

Изменение содержания железа в шихте в технологической области температур 1700-1800°C оказывает значительное влияние на распределение кремния. Например, при 1800°C увеличение количества железа приводит к следующим изменениям: увеличивается извлечение кремния FeSi с 23,4% до 64,43%; снижается содержание кремния в SiC с 8,14% до 2,75%; при 1700°C содержание кремния в SiO₂ снижается с 27,5 до менее 0,01%. Однако, при этом извлечение кремния в элементное состояние уменьшается с 12,87% до 5,13% [192].

Согласно рисунку 71, содержание железе в шихте практически не влияет на степень перехода цинка в газовую фазу. Например, при температуре 1700-1800°C этот показатель составляет 99,5-99,7% при 20% железа и 99,1-99,4% при 100% железа. Влияние железа на степень извлечения свинца в газовую фазу представлено в таблице 10 [192].

Таблица 10-Влияние количества железа на извлечение свинца в газ, %

Количество железа, %	Температура, °C						
	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
20,0	1,99	6,76	25,17	58,99	75,54	82,58	87,96
100,0	1,85	8,13	23,42	39,18	52,40	65,18	77,90

Видно, что увеличение количества железа в шихте существенно снижает извлечение свинца в газ. Так, при 1800 °C этот показатель снижается от 75,44 до 52,30% [192].

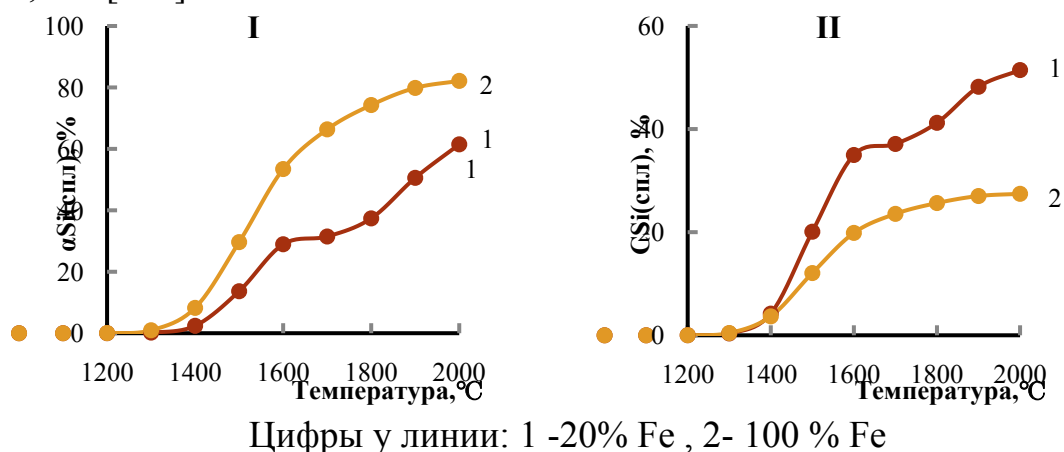


Рисунок 35 – Влияние количества железа и температуры на степень извлечения кремния в сплав (I) и концентрацию (II) кремния в сплав

Как показано на рисунке 35 (I), увеличение температуры в диапазоне 1400-2000°C и количества железа способствует более полному извлечению кремния в сплав в виде Σ силицидов железа и элементного кремния [192].

Однако при этом концентрация кремния в сплаве снижается. Для получения ферросилиция марок: FeSi50 -20% железа и температура 1880-2000°C; FeSi45 – температура 1790-1880°C; FeSi25 – при железа 20% температура 1500-1550°C и при железа 100% температура 1640-1780°C. Важно отметить, что при получении марки FeSi25 степень извлечения кремния в сплав относительно низка. Например, при 20% железа она составляет 13-19,4%, тогда как при 100% железа достигает 59-72%.

Учитывая, что железо по разному влияет, имеет противоположный характер на степень извлечения кремния в сплав и его концентрацию, дальнейшее исследования по определению параметров процесса, обеспечивающих условия получения марочного ферросилиция (при $\alpha_{Si} \rightarrow \max$), проводились методом рототабельного планирования второго порядка с последующей геометрической оптимизацией. В качестве независимых переменных были: температура (Т, °C) и количества железа (Fe, % от массы огарка). Матрица планирования и полученные результаты результаты исследований представлены в таблице 11[192].

Таблица 11. Матрица планирования и результаты исследований

№	Переменные				$\alpha_{Si(спл)}$, %		$C_{Si(спл)}$, %	
	Кодированные		Натуральные		По исслед.	По уравн.	По исслед.	По уравн.
	X1	X2	T, °C	Fe, %				
1	-1	-1	1644	32,0	43,5	42,11	33,0	32,06
2	+1	-1	1856	32,0	57,7	58,12	41,3	40,64
3	-1	+1	1644	88,0	58,0	58,27	24,3	23,80
4	+1	+1	1856	88,0	74,6	76,68	29,0	28,83
5	+1,414	0	1900	60,0	74,2	72,57	35,3	35,64
6	-1,414	0	1600	60,0	47,3	48,23	25,2	26,00
7	0	+1,414	1750	100,0	71,0	69,48	24,5	24,73
8	0	-1,414	1750	20,0	44,1	44,92	38,0	38,91
9	0	0	1750	60	65,6	65,0	31,6	31,64
10	0	0	1750	60	65,0	65,0	31,8	31,64
11	0	0	1750	60	64,3	65,0	31,5	31,64
12	0	0	1750	60	66,0	65,0	31,0	31,64
13	0	0	1750	60	64,1	65,0	32,2	31,64

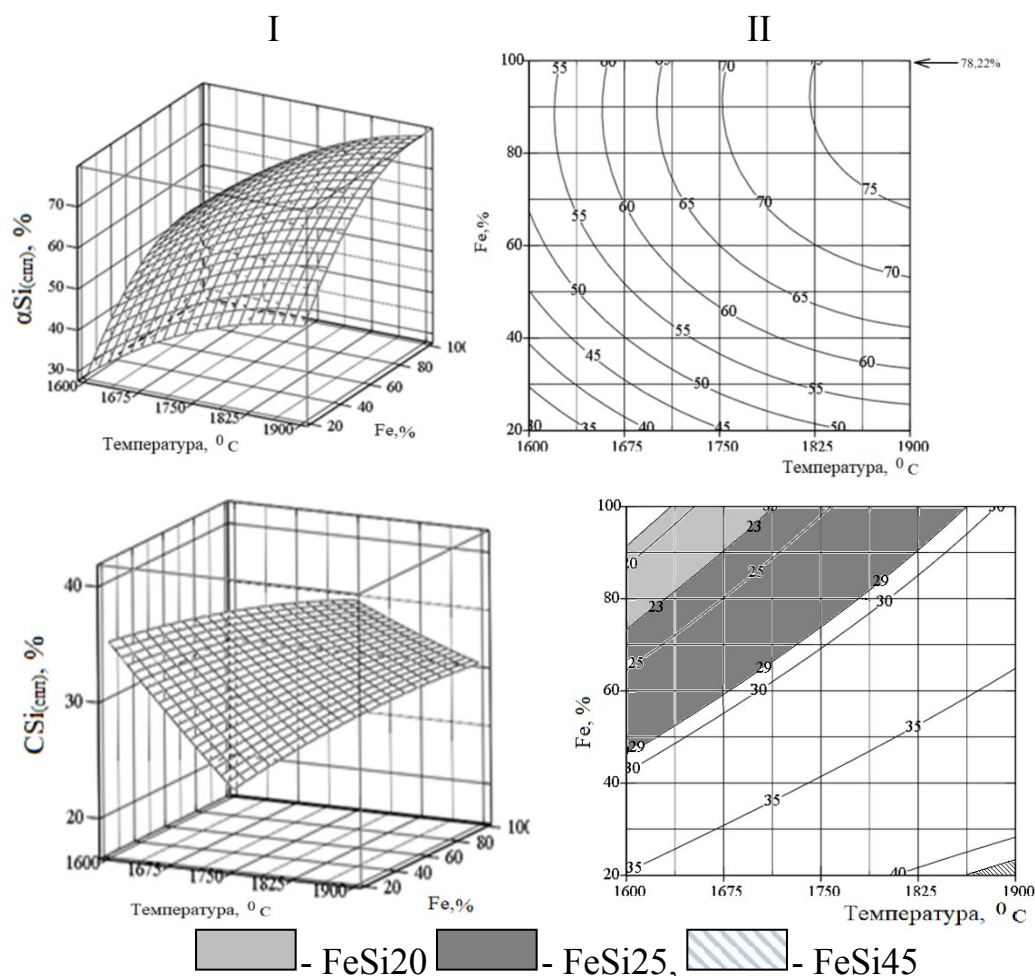
Из таблицы 11 видно, что максимальная ошибка для $\alpha_{Si(спл)}$ составляет 3,18% (поз.1 таблицы 24), а для $C_{Si(спл)}$ - 3.18% (поз.6 таблицы 11) [192].

С применением полученных результатов в таблице 11 по методике были получены следующие уравнения регрессии $\alpha_{Si(спл)} = f(T, Fe)$ и $C_{Si(спл)} = f(T, Fe)$:

$$\alpha_{Si(спл)} = -7,19,24 + 0,785 \cdot T + 0,533 \cdot Fe - 2,04 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 4,97 \cdot 10^{-3} \cdot Fe^2 + 2,02 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Fe; \quad (16)$$

$$C_{Si(спл)} = -92,601 + 0,141 \cdot T - 0,723 \cdot Fe - 3,62 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,14 \cdot 10^{-4} \cdot Fe^2 + 3 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Fe. \quad (17)$$

По критерию Стьюдента определялась значимость коэффициентов уравнения [192]. Коэффициенты уравнения оказались значимыми в обоих уравнениях. При помощи критерия Фишера (F) определялась адекватность уравнений. Для уравнения 16 $F_{\text{расчет}}=4,94$, а для уравнения 17 $F_{\text{расчет}}=6,54$. В нашей серии исследований табличный F критерий составляет 6,59. Неравенства $F_{\text{расчет}} < F_{\text{табл}}$ указывает на то, что оба уравнения регрессии в нашем случае являются адекватными. По методике на основании уравнений 16 и 17 были построены плоскостное и объемное изображения влияние температуры и железа на $\alpha_{\text{Si(спл)}}$ и $C_{\text{Si(спл)}}$ (рисунок 36) [192].

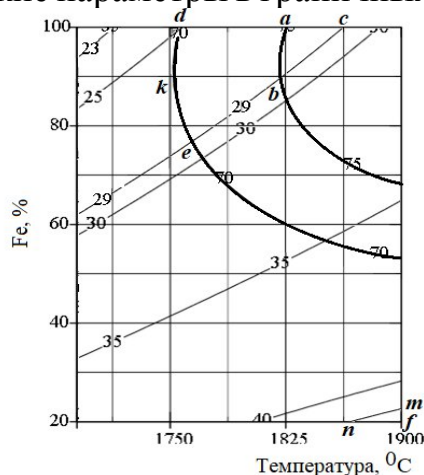


I-3D изображение, II- изображение плоскостное

Рисунок 36-Температурная зависимость по влиянию температуры и количества железа на степень извлечения кремния в сплав и концентрацию кремния в сплаве

Из рисунка 36 следует, что в температурной области 1600-1900 $^{\circ}\text{C}$ α_{Si} в сплав может изменяться от 30% (1600 $^{\circ}\text{C}$ и 20% Fe) до 75,7% (1900 $^{\circ}\text{C}$ и 100% Fe). Концентрация кремния в сплаве изменяется от 17,4% (1600 $^{\circ}\text{C}$ и 100% Fe) до 41,6% (1900 $^{\circ}\text{C}$ и 20% Fe). На рисунке 36 показаны области, в которых возможно образование ферросилиция марок FeSi20, FeSi25, FeSi45[192].

Геометрическая оптимизация о совмещенной информации по влиянию температуры и железа на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$, показана на рисунке 37 В таблице 12 показаны технологические параметры в граничных точках рисунка 38[192].



(—)- $C_{Si(спл)}$, %; (---)- $\alpha_{Si(спл)}$, %

Рисунок 37- Совмещенная информация о влиянии температуры и количества железа на извлечение кремния в сплав и содержание в нем Si

Таблица 12. Параметры технологического процесса, соответствующие граничным точкам рисунка 38.

Граничные точки на рисунке 11	Технологический параметр			
	T, °C	Fe, %	$\alpha_{Si(спл)}$, %	$C_{Si(спл)}$, %
a	1826	100	75.1	27.8
b	1821	88.4	75.1	29.1
c	1868	100	77.5	29.1
d	1754	100	70.1	25.1
k	1753	90.1	70.1	29.1
e	1765	76.5	70.1	29.1
n	1864	20.1	50.4	41.2
m	1905	22.5	54.1	41.2
f	1905	20.1	51.3	41.8

При соблюдении условия $\alpha_{Si(спл)} > 75\%$ (75-75,7%) формирующийся в области abc сплав относится к марке FeSi25 [192]. Для этого необходима температура 1820-1867 °C и 88,3-100% Fe. А при $\alpha_{Si(спл)}$ от 70 до 75% образующийся ферросплав, с содержанием кремния 25-29%, также относится к FeSi25 (область abekd) и процесс в этой области проходит при температуре 1752-1825 °C и 76,4-100% железа. Процесс получения ферросилиция марки FeSi45, содержащего 41,0-41,6% Si необходимы условия, ограничивающие область nmf (1863-1900 °C, 20-22,4% Fe), при этом однако $\alpha_{Si(спл)}$ составит 50,5-54,0%[192].

Результаты исследований приведенных в настоящем разделе опубликованы в [191, 192].

3.3 Система окисленная руда Шалкия –магнетит – углерод.

Исследовали, как температура и количества железа влияет на равновесное распределение элементов в системе РШО - Fe_3O_4 -C.

Определялось влияние температуры и количества железа на равновесное распределение элементов в системе РШО-С- Fe_3O_4 . Графический материал о количественном (кг) равновесном распределений веществ в системе, где количество углерода составляло 26%, а магнетит 36 % от массы руды показан в приложении В.

Влияние температуры на равновесное распределение кремнийсодержащих веществ представлена на рисунке 38. Из рисунка 38 видно, что силициды железа начинает формироваться при температуре более 1200°C , а при 1400°C - кремний и газообразный SiO .

Влияние температуры на равновесную степень распределения цинка, свинца показана на рисунке 40. Из рисунка 40 следует, что для полного ($>99\%$) извлечения цинка в газ необходимо температура $>1600^\circ\text{C}$ и $>2000^\circ\text{C}$ для свинца ($>90\%$).

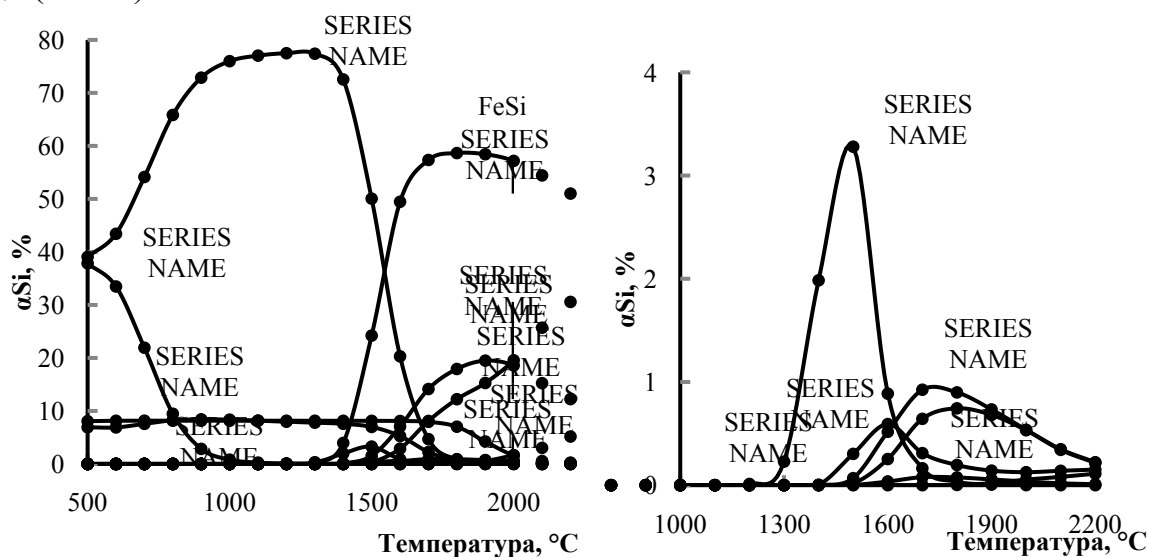


Рисунок 38- Температурная зависимость равновесного распределения кремнийсодержащих веществ в системе РШО - Fe_3O_4 – С

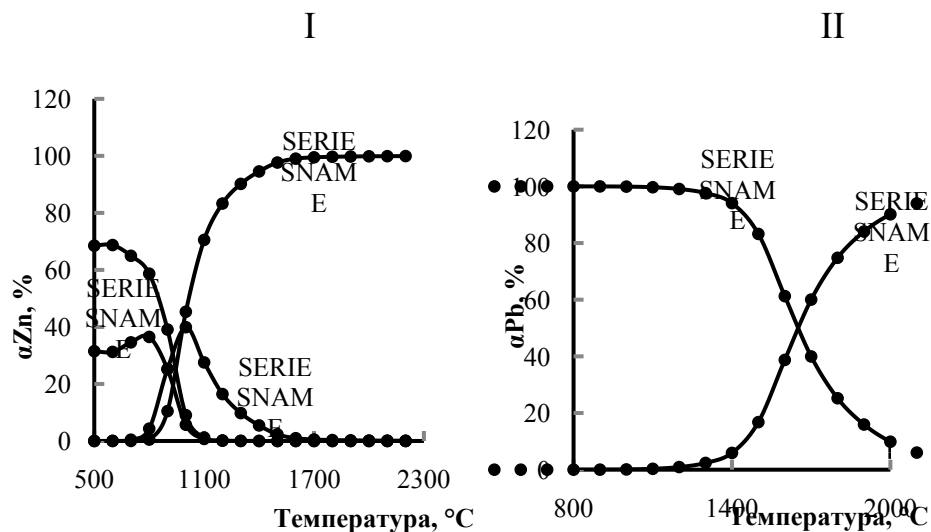


Рисунок 39 - Температурная зависимость равновесного распределения цинксодержащих (I) и свинецсодержащих (II) веществ в системе РШО- Fe_3O_4 -C

Информация на рисунке 40 показывает, как температура и количества магнетита влияет на извлечения кремния в сплав и концентрацию кремния в сплаве. Максимальная извлечения кремния в сплав достигает 80,12% при $1800^{\circ}C$ и концентрация кремния при этом в сплаве составляет 36,09%. С возрастанием температуры степень извлечения кремния в сплав уменьшается из-за перехода кремния в газообразованный SiO . А также образование ферросилиция марки FeSi25 происходит в температурной области 1510 - $1600^{\circ}C$.

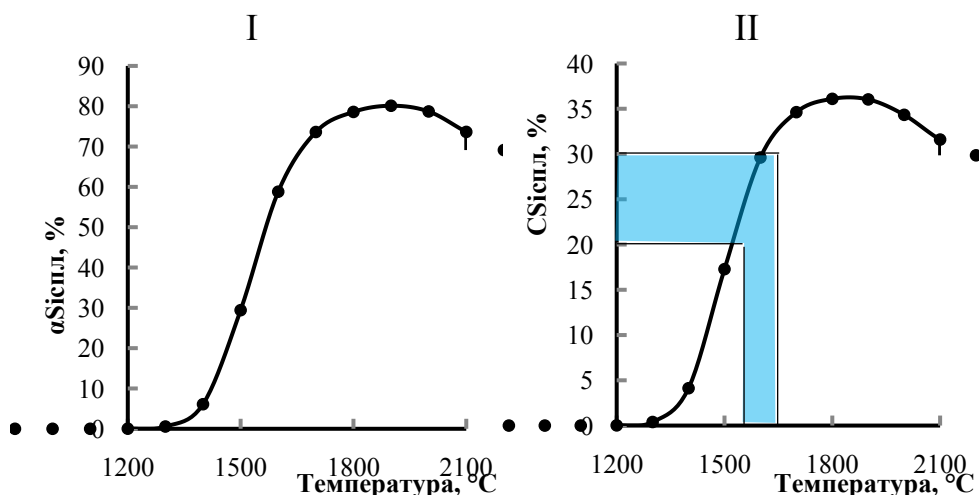


Рисунок 40 - Влияния количества магнетита и температуры на извлечения кремния (I) и концентрацию (II) кремния в сплаве

Из сопоставления данных по взаимодействию окисленной руды месторождения Шалкия в присутствии железа и магнетита следует, что из

окисленной руды с магнетитом кремний извлекается в большей мере (примерно на 10%), но однако концентрация кремния в сплаве не превышает 36,09%, чем из окисленной с железом – 39,45

3.4. Система сульфиды цинка, свинца, железа – углерод - магнетит

В отличие от классического метода получения ферросилиция из шихты, содержащий кварцит, кокс и стальную стружку нами прилагается получение его из шихты, содержащей сульфидную высококремнистую руду Шалкия, кокс, стальную стружку с частичной заменой ее на магнетитовый концентрат. Магнетитовый концентрат является не только источником железа, но еще и окислителем сульфидов [193-194]. Предварительно о взаимодействии сульфидов с Fe_3O_4 судили по ΔG^0 реакций (таблица 13):

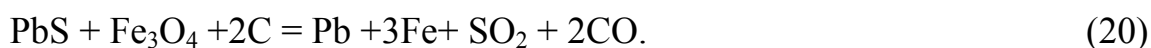


Таблица 13. Влияние температуры на ΔG (кДж) взаимодействия сульфидов с Fe_3O_4

Номер реакций	Температура, °C										
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
1	122,7	62,9	3,4	-55,8	-114,7	-173,5	-233,4	-286,8	-340,0	-392,1	-443,6
2	27,7	72,1	171,5	-270,4	-368,8	-467,4	-568,6	-657,4	-746,1	-834,6	-922,9
3	108,1	50,4	-3,9	-57,3	-110,4	-163,3	-217,3	-264,7	-312,1	-359,1	-406,0

Реакция 1 становится возможной при 1205,7°C, реакция 2 при 1238,8°C, а реакция 3-при 1192,8°C. Из сравнения полученных данных с литературными данными по взаимодействию ZnS с углеродом видно, что в присутствии Fe_3O_4 температура восстановления Zn из ZnS уменьшается на 414,7 градуса (от 1619,8 до 1205,7°C) [193, 194]. Полученные результаты послужили причиной более глубокого термодинамического анализа взаимодействия сульфидов металлов с Fe_3O_4 и углеродом методом компьютерного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-6.0. Были рассмотрены системы $\text{ZnS-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$, $\text{PbS-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$, $\text{FeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$, $\text{ZnS- PbS-FeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$, сульфидная руда Шалкия (PIHS)- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$.

Система $\text{ZnS-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$. В таблице 14 и на рисунке 41 показан первичный табличный и графический материал в рассматриваемой системе

Таблица 14. Первичные табличные данные о количественном (кг) равновесном распределении веществ в исследуемой системе, полученное с помощью программного комплекса HSC-6.0 при давлении 1 бар.

C:\HSC6\Gibbs\ShalkiyaKorenZnS.OGI					Data															
	Phase	Units	MW/gmol	Mn	Mix															
				0,000	200,000	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatu	0	C	0,000	600,000	2000,000	600,00	700,00	800,00	900,00	1000,00	1100,00	1200,00	1300,00	1400,00	1500,00	1600,00	1700,00	1800,00	1900,00	2000,00
Fe	5	kg	55,847	19,215	167,876	19,21	55,04	84,97	92,55	92,47	90,67	88,51	86,26	83,69	81,06	87,29	126,62	167,88	167,88	167,88
Fe3O4	2	kg	231,539	0,000	140,173	140,17	80,32	45,74	35,44	31,58	29,11	27,03	25,09	21,92	15,35	993	5,21	0,00	0,00	0,00
ZnS	3	kg	97,440	0,000	96,936	96,94	96,91	96,89	96,79	96,58	96,17	95,26	93,36	89,66	82,79	69,30	34,97	0,00	0,00	0,00
FeO	2	kg	71,846	0,000	92,588	57,81	68,70	62,97	62,90	66,54	70,98	75,36	79,38	84,56	92,59	88,39	44,10	0,00	0,00	0,00
Zn(g)	1	kg	65,380	0,000	59,548	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,29	0,89	2,20	4,69	9,24	17,86	38,83	57,72	58,73	59,55
SO2(g)	1	kg	64,059	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	0,48	2,02	7,97	31,37	56,87	57,79	58,54
CO(g)	1	kg	28,010	2,995	1,000	2,99	15,52	31,08	37,76	40,30	41,67	42,64	43,41	44,23	45,44	46,28	46,97	49,40	50,21	50,86
CO2(g)	1	kg	44,010	8,027	1,000	13,47	23,62	26,57	25,30	23,64	22,12	20,81	19,67	18,41	16,52	15,22	14,14	10,31	9,05	8,03
C	5	kg	12,011	0,001	1,000	19,04	10,90	3,42	0,90	0,27	0,09	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnS(g)	1	kg	97,440	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,20	0,89	3,99	10,89	9,50	8,36
FeS2	3	kg	119,967	0,000	1,000	0,29	0,30	0,31	0,38	0,50	0,76	1,30	2,41	4,30	6,99	9,28	6,60	0,00	0,00	0,00
Fe2O3	2	kg	159,692	0,000	1,000	3,09	1,68	1,02	0,88	0,86	0,87	0,89	0,89	0,86	0,70	0,52	0,20	0,00	0,00	0,00
ZnO	2	kg	81,379	0,000	1,000	0,39	0,41	0,42	0,48	0,57	0,61	0,59	0,53	0,46	0,39	0,30	0,13	0,00	0,00	0,00
Zn	5	kg	65,380	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,07	0,09	0,11	0,13	0,16	0,28	0,32	0,25	0,19
SO3(g)	1	kg	80,058	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3C	4	kg	179,552	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

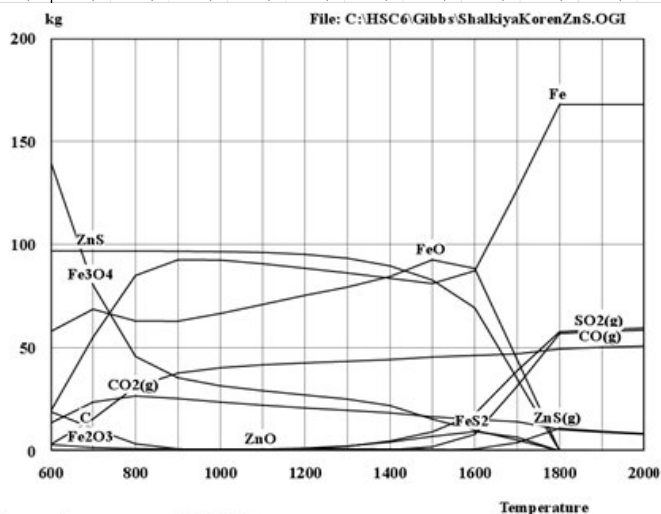


Рисунок 41 - Первичный графический материал о количественном (кг) равновесном распределении веществ в исследуемой системе, полученное с помощью программного комплекса HSC-6.0 при давлении 1 бар.

На рисунках 42 и 43 показано количественное равновесное распределение цинка и железа в данной системе.

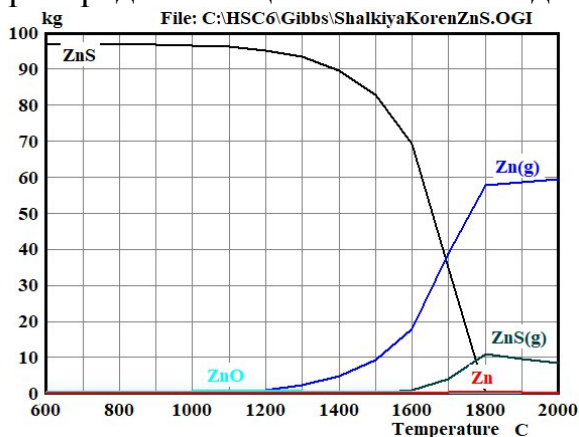


Рисунок 42-Зависимость количественного распределения цинка от температурных условий

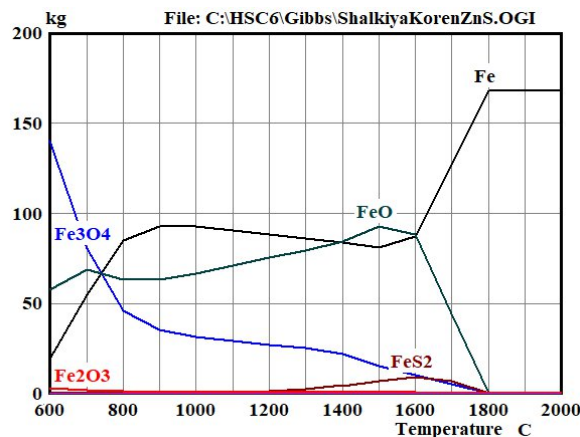


Рисунок 43- Зависимость количественного распределения железа от температурных условий

На основе данных из рисунков 41, 42, 43 следует, что в данной системе кроме исходных веществ (ZnS , Fe_3O_4 , C) формируется FeO , Fe , Fe_2O_3 , FeS_2 , ZnS_g , CO_2 , CO , SO_2 [194]. Целевой газообразный цинк формируется при температуре более 1100°C . В системе кроме целевого продукта (Fe) образуется до 1800°C оксид железа (II). Некоторая часть цинка при температуре более 1600°C переходит в газообразный цинк в виде сульфида.

Влияние температуры на равновесную степень распределения (α , %) цинка и свинца показано на рисунке 44.

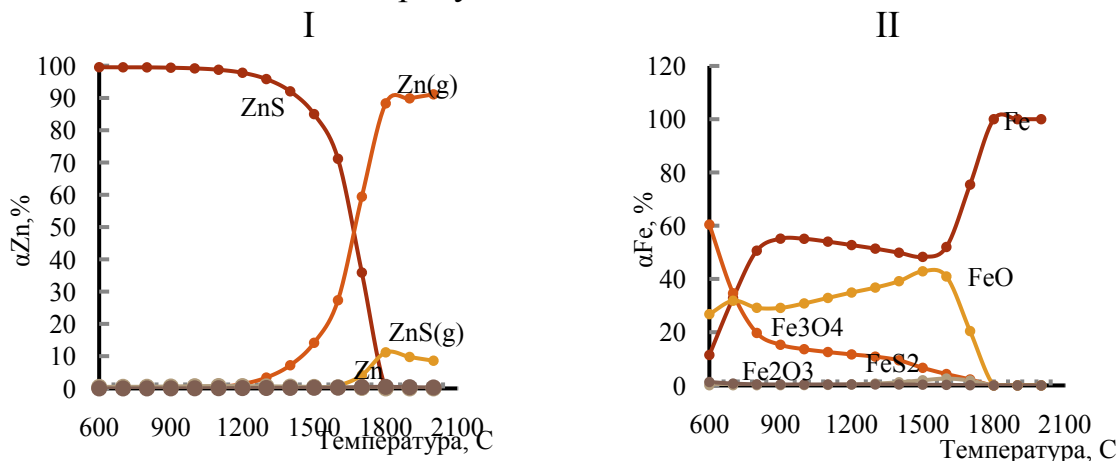
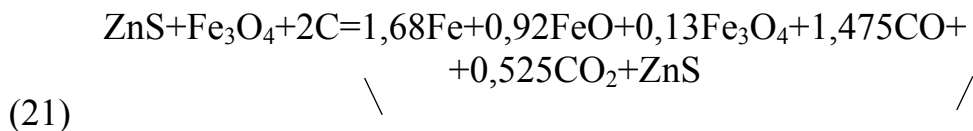


Рисунок 44 – Зависимость распределение цинка (I) и железа (II) от температуры

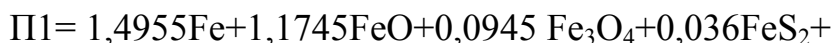
При температуре более 1800°C , большая часть цинка ($>85\%$) переходит в газовую фазу в виде ZnS . Более сложно проходит распределение железа. Оно полностью восстанавливается до элементного при 1800°C .

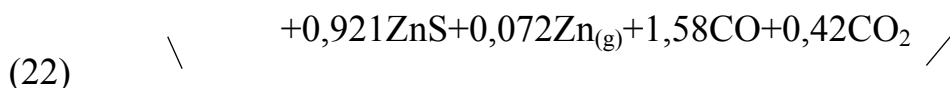
Результаты количественного распределение элементов дают возможности установить равновесные закономерности и особенности взаимодействия в системе $\text{ZnS-Fe}_3\text{O}_4\text{-2C}$. На первом этапе (до 1100°C) протекает углетермическое восстановление Fe_3O_4 , тогда как ZnS не изменяется [195]. Химическое уравнение, описывающее этот процесс при 1000°C , представлено ниже:



II

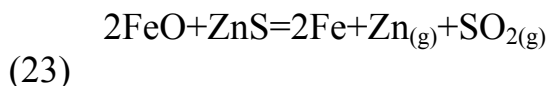
Второй этап, при взаимодействии железа с ZnS ($2\text{ZnS} + \text{Fe} = 2\text{Zn} + \text{FeS}_2$) начинается образование газообразного элементного цинка и FeS_2 . Этот процесс достигает максимума при 1600°C и продолжается до 1800°C [195]. Например, при 1400°C его можно описать следующим уравнением:



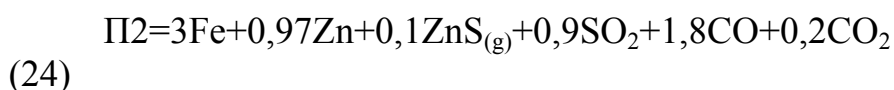


П2

При температуре более 1600⁰С происходит значительное одновременное образование Zn_(g), Fe и SO_{2(g)} с уменьшением количества FeO. Этот основной процесс образования Zn_(g) и Fe объясняется реакцией:



Исходя из этого окончательное уравнение взаимодействия в исследуемой системе, например, при 1800⁰С принимает вид:



[195].

Система PbS-Fe₃O₄-C. На рисунке 46 и 47 показано равновесное количественное (кг) распределение свинца и железа в системе PbS - Fe₃O₄-2C

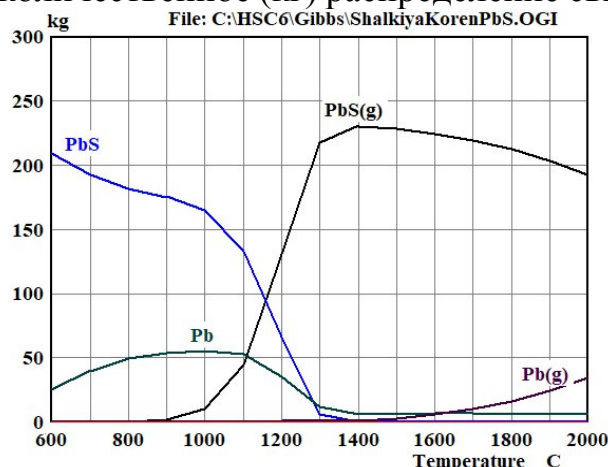


Рисунок 45- Зависимость количественного распределения свинца от температуры

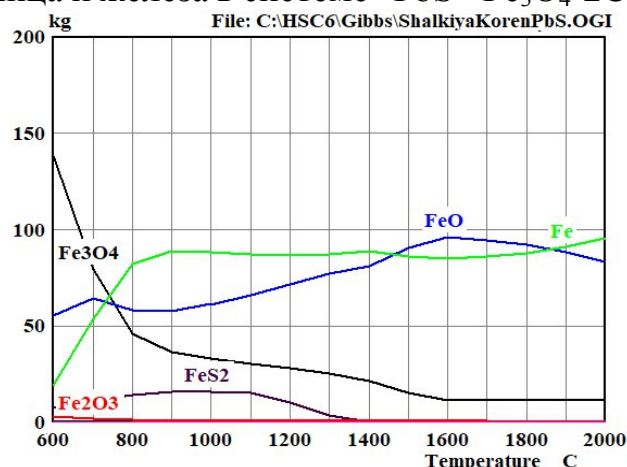


Рисунок 46- Зависимость количественного распределения железа от температуры

На рисунке 47 видно, что в системе основная часть свинца переходит в газ в виде сульфида свинца при температуре 1400⁰С. А в пределах 1400-1600⁰С наблюдается максимальная степень перехода свинца в виде PbS_(g), далее до 16,7% при 2000⁰С начинает переходить в газообразное состояние в виде элементарного свинца (рисунок 47 - I).

Элементарное железо начинает образовываться уже при 600⁰С. В температурном интервале 900-2000⁰С от 50 до 56,7% железа переходит в элементарное состояние. Степень перехода железа в FeO колеблется в пределах от 38,4 до 44,4% (рисунок 47- II).

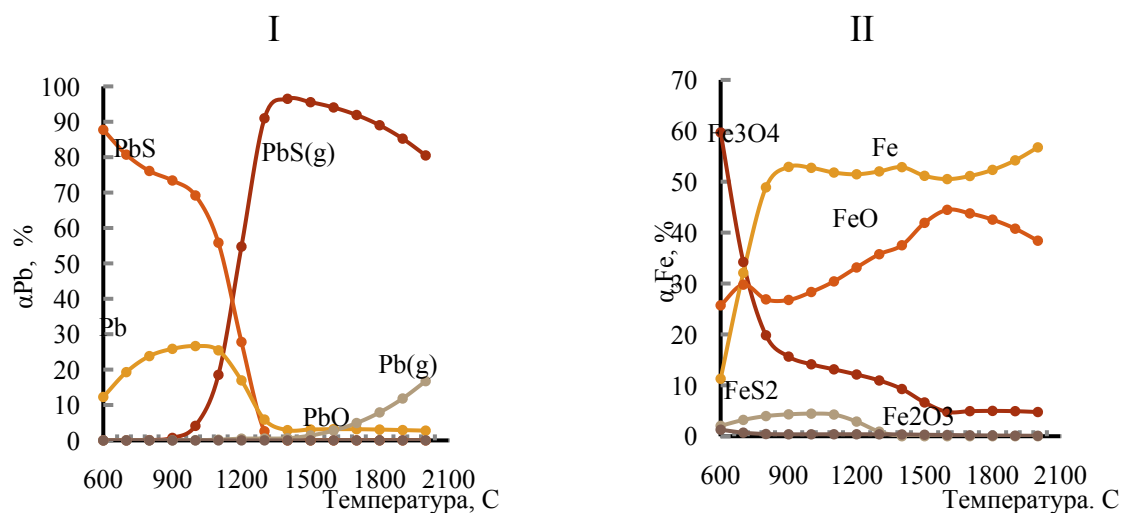


Рисунок 47- Температурная зависимость степени распределение α , % свинца (I) и железа (II)

FeS_2 - Fe_3O_4 -C. На рисунке 48 (I) представлена информация о равновесном количественном распределении (кг), а также о степени распределении железа (II) в системе FeS_2 - Fe_3O_4 -C при давлении 1 бар.

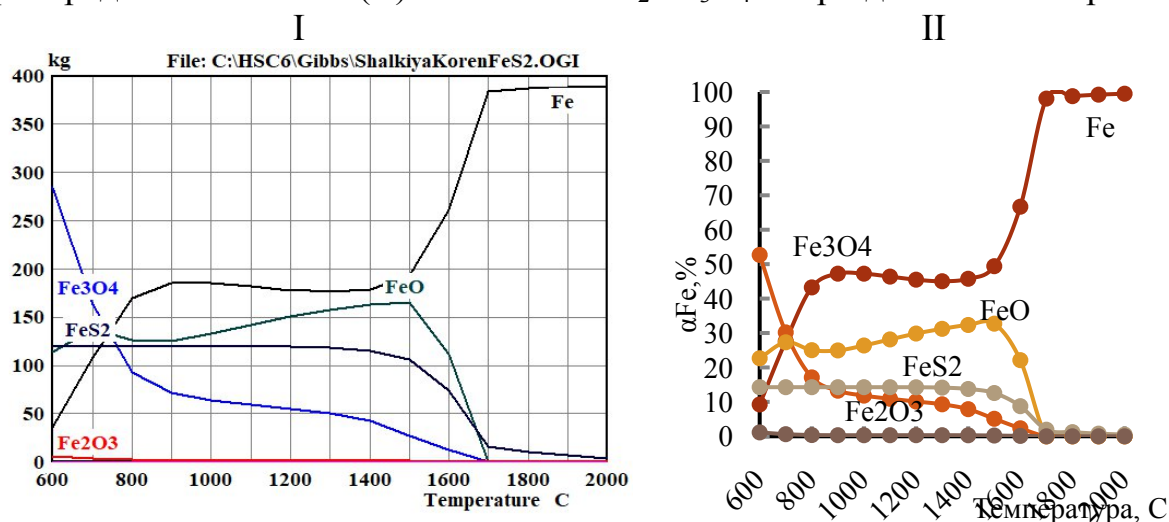


Рисунок 48- Температурная зависимость о равновесном количественном распределении (I) и о степени распределении железа (II) в системе FeS_2 - Fe_3O_4 -C.

Видно, что при взаимодействии в рассматриваемой системе продуктами являются железо, FeO и в небольшом количестве Fe_2O_3 . Основная часть железа начинает восстанавливаться при температуре более 1500 °C. На рисунке 49 (II) показано равновесное распределение железа в системе FeS_2 - Fe_3O_4 -C. Из него

видно, что в температурном диапазоне 1700-2000°C более 98% железа в этой системе переходит в элементное состояние [195].

Система $ZnS - FeS_2 - PbS - Fe_3O_4 - 2C$. На рисунке 49 показано равновесное количественное распределение веществ, содержащих цинк, свинец, железо и серу. Наблюдается, что большая часть сульфида цинка (ZnS) переходит в газовую фазу при температуре 1700°C, при этом небольшая доля сульфида цинка также переходит в виде газообразного $ZnS(g)$. Основная часть свинца переходит в газ в виде $PbS(g)$ при 900 °C. Железа в основном при температуре 1600°C восстанавливается до элементного.

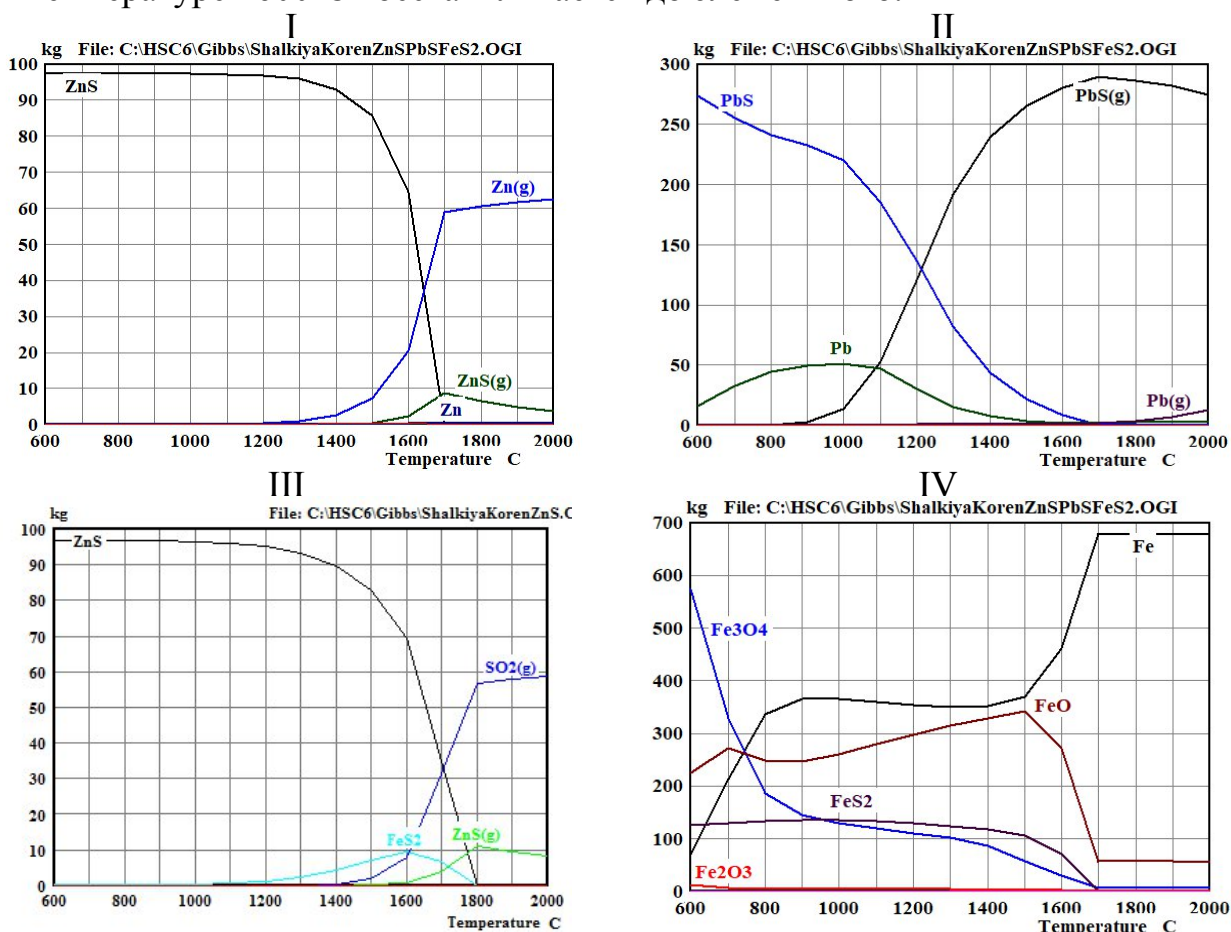


Рисунок 49 - Температурная зависимость количественного распределения цинксоодержащих (I), свинецсоодержащих (II), серооодержащих (III) и железосоодержащих (IV) веществ в системе $ZnS - FeS_2 - PbS - Fe_3O_4 - 2C$

На рисунке 50 представлена данные о равновесной степени распределения цинка, свинца, серы и железа в исследуемой системе[195]. Из этих данных видно, что > 90% цинка переходит в газообразное состояние при температуре выше 1800°C. В газообразный ZnS переходит на 9% при 1700 °C. Свинец, как и в предыдущих двух случаях, при высоких температурах переходит в газ в виде сульфида (90,57-98,71% в температурном интервале 1500-2000 °C), не большая часть его переходит в элементный газообразный (4,96% при 2000 °C).

В температурном интервале 800-1500 °C степень перехода железа в элементное состояние составляет 46,1-50,75%. В температурной области 1700-2000 °C железо переходит в элементное на 93,2-93,4%.

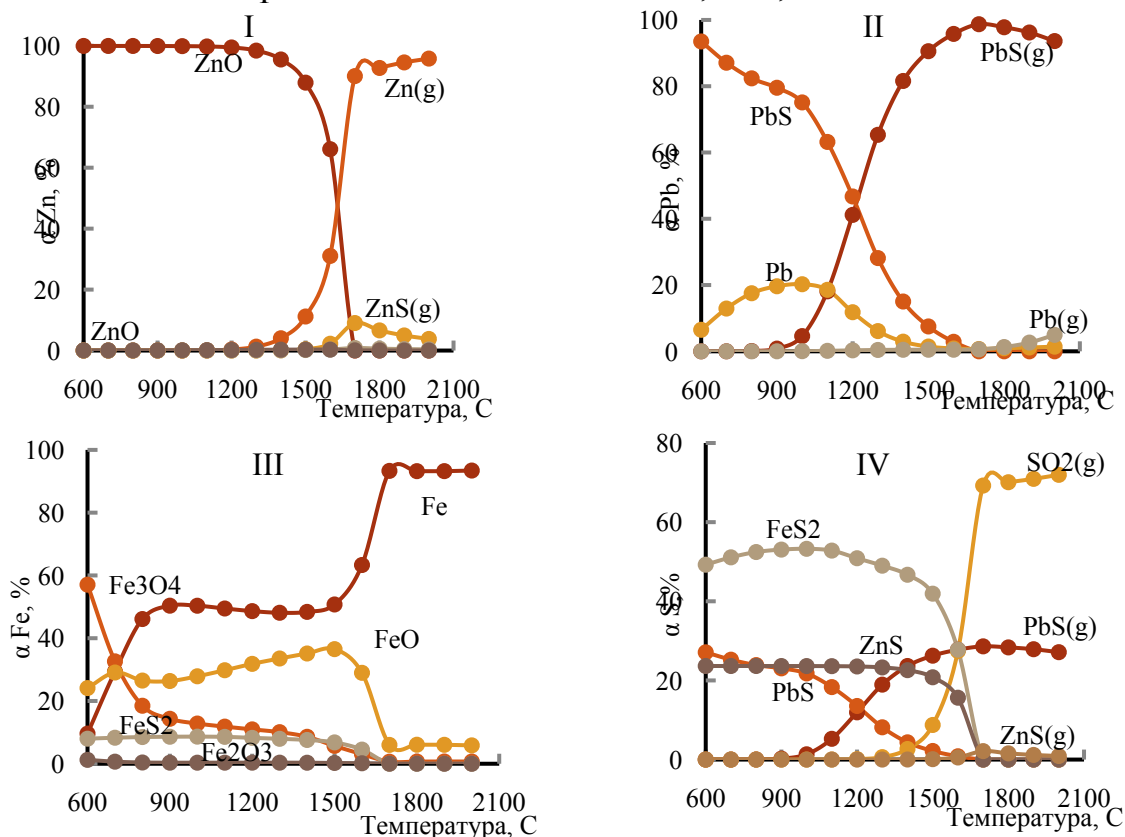


Рисунок 50- Температурная зависимость о равновесном степени распределения веществ цинка (I), свинца (II), железа (III) и серы (IV) в системе ZnS -FeS₂-PbS-Fe₃O₄-2C

Серу из FeS₂ и ZnS при температуре >1700°C окисляется до SO₂, а PbS остается в этом соединении в газообразном виде. В основном часть серы (69,7%) переходит газ в виде SO_{2(g)}, а со свинцом в газе остается 27-28% серы, и не более 2,1% с ZnS.

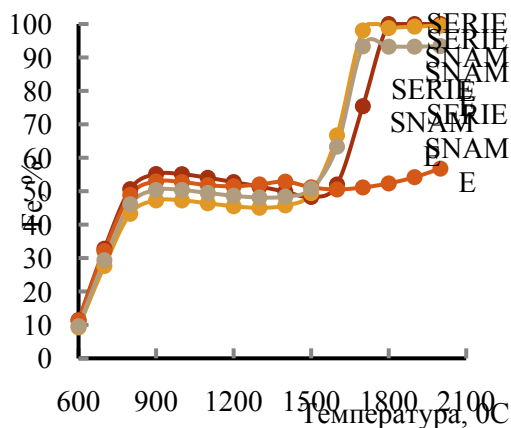


Рисунок 51- Сравнительная информация образования элементного железа в системах ZnS-Fe₃O₄-2C (1), PbS -Fe₃O₄-2C (2) , FeS₂ -Fe₃O₄-2C (3) и ZnS -FeS₂-PbS-Fe₃O₄-2C

Из сравнительной информации видно, что введение в систему $\text{ZnS-Fe}_3\text{O}_4\text{-2C}$ сульфида свинца и сульфида железа позволяет более полно и при меньшей температуре извлечь цинк в газовую фазу. При температуре 1700°C извлечение цинка, в газовую фазу увеличивается в 1,5 раза. Извлечение сульфида свинца (PbS) протекает гораздо сложнее: в диапазоне от 1200°C до 1500°C присутствие сульфидов цинка, свинца и железа уменьшает отгонку PbS ; при температуре выше 1600°C эти же сульфиды увеличивают отгонку PbS . Перехода железа в элементное состояние в системе $\text{ZnS-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$, $\text{FeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ идентичен (рис.48). Основная часть железа переходит в элементное состояние при температурах выше $1700 - 1800^\circ\text{C}$. Исключением является система $\text{PbS-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$, где лишь часть железа (48-56%) переходит в элементное состояние. Это объясняется особенностями взаимодействия PbS с Fe_3O_4 и углеродом в этой системе.

Взаимодействие сульфидной руды Шалкия с углеродом и железом.

Определялось влияния температуры и количества железа (13, 21,29) на равновесное распределение элементов при постоянном количестве углерода (22% от массы руды) в системе Шалкия сульфидная руда (далее ПШС)-C-nFe. В приложении Г показан графический материал о количественном (кг) равновесном распределений веществ в рассматриваемой системе, полученной при помощи программного комплекса HSC-6.0 при давлении 1 бар Из этой информации следует, что основными продуктами взаимодействия являются SiO_2 , FeSiO_3 , FeSi , CaSiO_3 , MgSiO_3 , Al_2SiO_5 , Si, SiC, Fe_3Si , Na_2SiO_3 , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2,33}$, Fe_5Si_3 , $\text{FeSi}_{2,43}$, CO [196]. В таблице 13 представлены данные о влиянии температуры на равновесную степень извлечения цинка в газовую фазу, а таблица 14 содержит информацию о переходе свинца в газ при температурах $1000\text{-}2000^\circ\text{C}$.

Таблица 13. Данные о влиянии температуры и количества железа о переходе цинка в газовую фазу

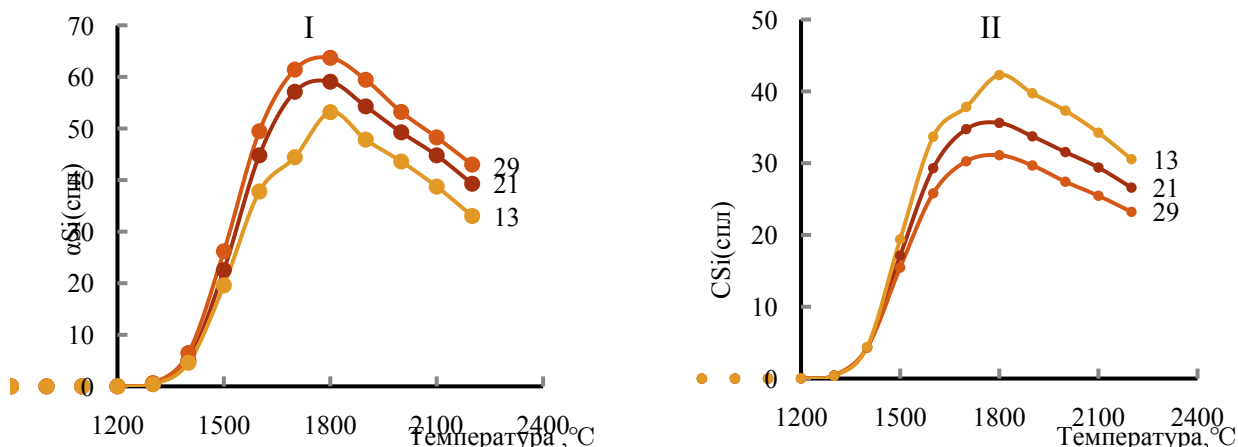
Количество Fe, %	Температура, $^\circ\text{C}$										
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
13	0,11	1,87	17,18	55,98	86,06	96,52	98,97	99,68	99,83	99,93	99,96
21	0,11	1,75	16,26	54,46	85,67	96,63	99,03	99,61	99,81	99,91	99,95
29	0,10	1,65	15,46	53,07	85,31	96,68	99,05	99,60	99,79	99,89	99,93

Таблица 14. Данные о влиянии температуры и количества железа о переходе свинца в газовую фазу

Количество Fe, %	Температура, $^\circ\text{C}$										
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
13	0,07	0,28	0,87	2,31	5,75	15,61	36,98	66,73	81,90	91,34	95,04
21	0,06	0,26	0,80	2,14	5,54	15,96	37,93	62,68	80,22	89,75	94,04
29	0,06	0,24	0,74	2,0	5,36	16,1	38,43	61,9	78,3	87,73	92,64

Видно, что независимо от количества содержания железа при температуре более 1700°C цинк более 99% переходит в газовую фазу, а при температуре 2000°C свинец >95% при 13% Fe переходит в газ хуже чем цинк.

На рисунке 52 показано, как температура и количества железа влияют на степень извлечения кремния в сплав, а также на его конечное содержание в этом сплаве.



Числа рядом с линиями показывают количество железа, в % от массы руды

Рисунок 52- Графические данные как температура и количества железа влияют на степень извлечения (I) кремния в сплав, а также на его конечное содержание (II) в этом сплаве.

Обобщенные данные показывают, что увеличение содержания железа приводит к повышению степени извлечения кремния в сплав. Максимальный переход кремния в сплав (63,7%) достигается при добавлении 29% железа. Однако дальнейшее снижение степени извлечения кремния α_{Si} связано с его переходом в газообразный оксид кремния (SiO_r). При этом с увеличением количества железа в системе концентрация кремния в сплаве $C_{Si(спл)}$ снижается. Например, при температуре 1800°C она может уменьшаться до 31,1%. Это объясняется тем, что с увеличением количества вводимого железа, который полностью переходит в сплав,

Учитывая, что температура по-разному влияет на извлечения кремния и содержание его в сплаве, а именно имеет противоположный характер. Дальнейшие исследования проводились с использованием рототабельного планирования второго порядка. Матрица этого исследования, а также его результаты, влияния температуры и количества железа на степень извлечения кремния в сплав $\alpha_{Si(спл)}$ и его концентрацию в сплаве $C_{Si(спл)}$, представлены в таблице 15 [197].

Таблица 15. Матрица планирования и результаты исследований.

№ п/п	Независимые факторы				$\alpha_{Si(спл)},\%$		$C_{Si(спл)},\%$	
	Кодированные		Натуральные					
	X1	X2	T, °C	Fe, %	По иссл.	По уравн.	По иссл.	По уравн.
1	-1	-1	1559	15.3	24.00	23.94	26.30	25.23

2	1	-1	1841	15,3	53,10	54,27	41,80	41,30
3	-1	1	1559	26,7	48,20	46,63	26,00	25,05
4	1	1	1841	26,7	59,00	58,66	31,30	30,92
5	1,414	0	1900	21	54,30	53,63	33,70	34,03
6	-1,414	0	1500	21	22,60	23,67	17,40	18,52
7	0	1,414	1700	29	61,40	62,67	30,60	31,24
8	0	-1,414	1700	13	44,40	43,53	37,90	38,71
9	0	0	1700	21	56,50	57,22	34,90	34,68
10	0	0	1700	21	57,10	57,22	34,00	34,68
11	0	0	1700	21	56,90	57,22	34,40	34,68
12	0	0	1700	21	57,30	57,22	34,80	34,68
13	0	0	1700	21	58,30	57,22	35,30	34,68

На основании таблицы 14, полученные уравнения регрессий имеют вид:
 $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})} = -1676,285 + 1,78 \cdot T + 13,527 \cdot \text{Fe} - 4,67 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 6,34 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Fe}^2 - 5,69 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \text{Fe}$; (25)
 $\text{CSi}_{(\text{спл})} = 743,763 + 0,824 \cdot T + 4,74 \cdot \text{Fe} - 2,11 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,522 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Fe}^2 - 3,173 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \text{Fe}$. (26)

На рисунке 54 представлены объемные и плоскостные изображения, построенные на основе уравнений регрессии [197].

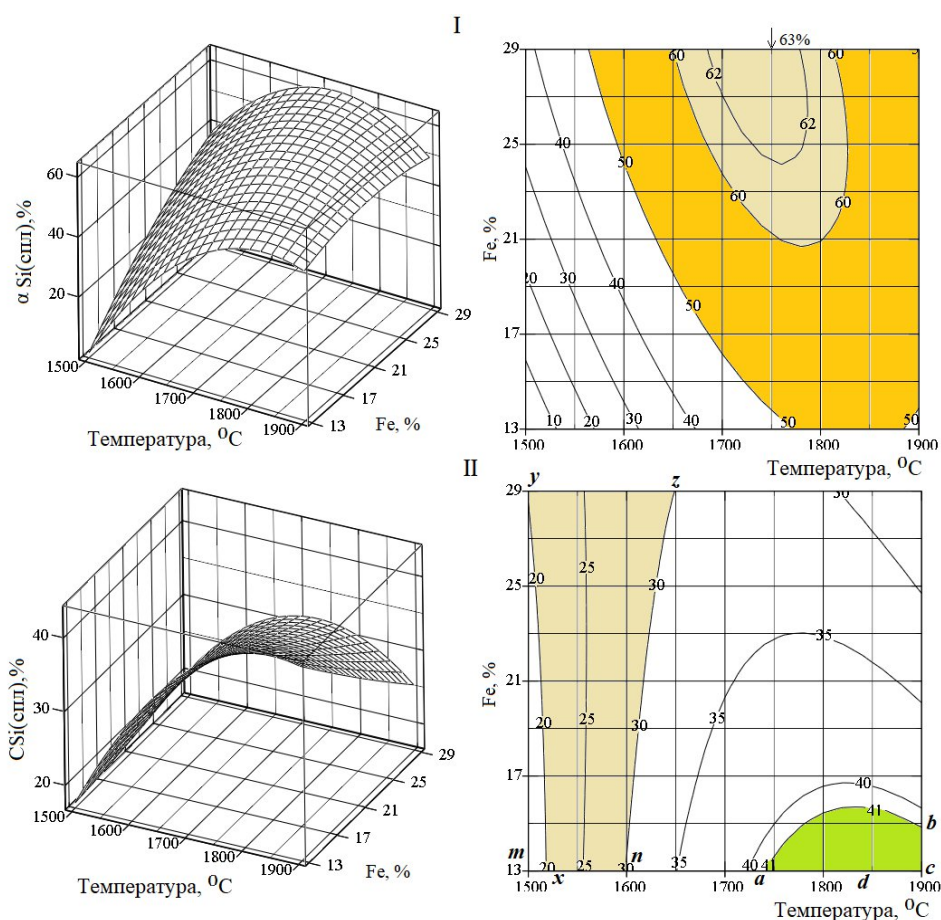


Рисунок 53- Влияние температуры и содержание железа на степень перехода кремния в сплав (I) и концентрацию этого элемента в сплаве (II)

Из рисунка видно, что максимальная степень извлечения кремния в сплав составляет 63,1% при 29 железа и температуре 1730°C. Концентрация кремния в сплаве, согласно рисунку 53 (II), варьируется от 17,37 до 43,55%. На рисунке 53 (I) выделенная область abcd 1780-2000°C, 13-15,8% Fe, в которой $\alpha\text{Si}_{\text{спл}}$ составляет 48-52% содержания кремния соответствует ферросилицию марки FeSi45. В области – uxzn образуется ферросилиций марки FeSi25, а в области uxm – марки FeSi15 [197]. В системе PHS-C-nFe данные о количественном и равновесном распределении серы между продуктами показано в [198].

Результаты исследований приведенных в настоящем разделе опубликованы в [193, 194, 195, 196, 197, 198].

3.5 Система смесь окисленная руда Шалкия и хвостов обогащения - углерод - магнетит

Исследования проводили со смесью окисленной руды Шалкия (РШО) и хвостов обогащения сульфидной руды (РШХ) с отношением РШО/РШХ 1:1. В приложении Д предоставлены данные о количественном (кг) и равновесном распределении веществ в исследуемой системе, полученной при помощи программного комплекса HSC-6.0 при давлении 1 бар.

На рисунке 55 показано влияние температуры на α_{Si} при 35% Fe_3O_4 , из которого следует, что основными кремнийсодержащими веществами в системе являются SiO_2 , SiO_g , FeSiO_3 , FeSi , CaSiO_3 , MgSiO_3 , Al_2SiO_5 , Si , Fe_3Si , Na_2SiO_3 , FeSi_2 , Fe_5Si_3 . А такж видно, что в системе силицид железа (FeSi) начинает образовываться при 1300°C, кремний при 1400°C, SiO_g - 1500°C, кроме этого, Fe_3Si -1400°C, Fe_5Si_3 -1500°C, FeSi_2 -1600°C.

На рисунке 56 показано, как температура влияет на равновесное распределение цинка и свинца. Из графика видно, что при содержании 35 Fe_3O_4 более 99% цинка переходит в газовую фазу в температурном диапазоне 1600-2000°C. А свинец не менее 90% переходит в газ при температурах $\geq 2000^\circ\text{C}$. Таким образом, свинец отгоняется значительно хуже, чем цинк.

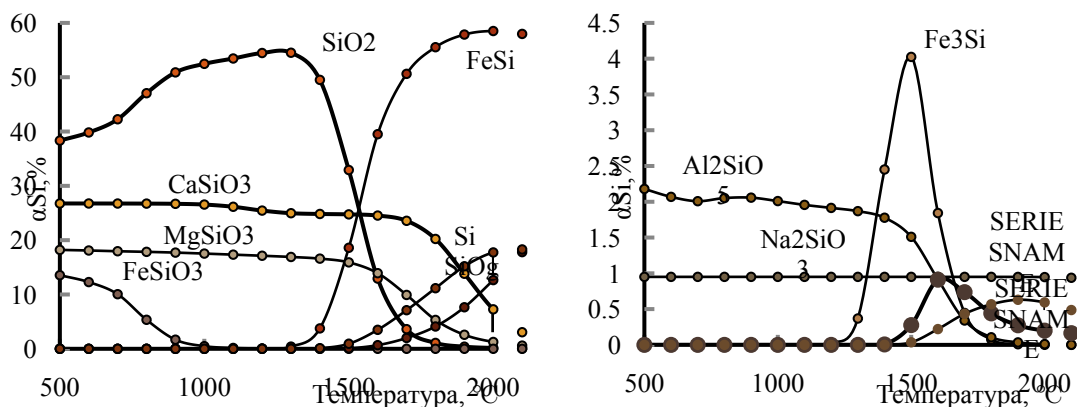


Рисунок 54- Зависимость равновесного распределение кремния в системе от температуры

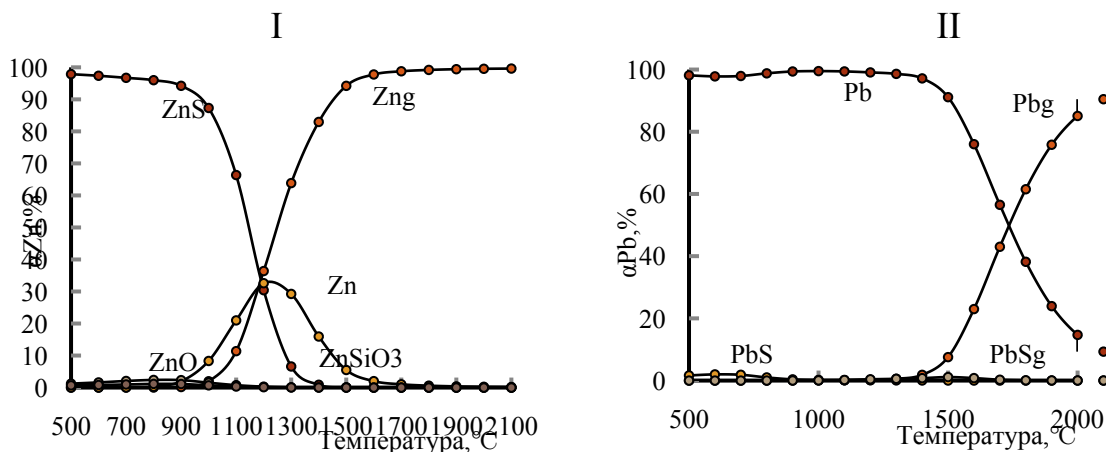


Рисунок 55 - Зависимость равновесного распределения цинка (I) и свинца (II) в системе от температуры

На рисунке 56 показано как температура влияет на извлечение и концентрацию кремния в сплаве. Из рисунка следует, что $\alpha_{Si(спл)}$ при 1700-1800°C составляет 62-70%, а концентрация кремния в сплаве составляет 29,8%. Содержание цинка - 0,02% и свинца - 0,60% составляет при этой температуре.

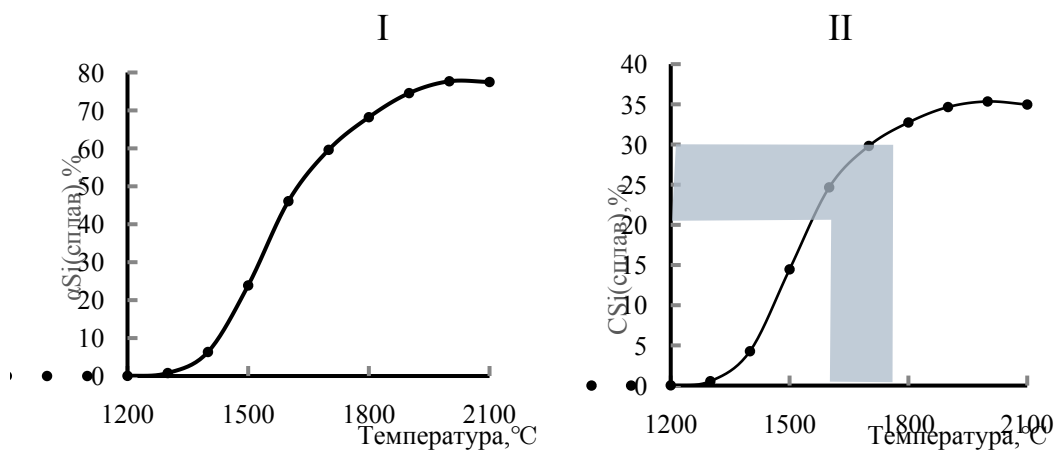


Рисунок 56- Влияние температуры на степень извлечения кремния в сплав (I) и на его концентрацию в сплаве (II)

По содержанию кремния этот ферросплав соответствует марке FeSi25.

На рисунках 57 и 58 показаны распределения кремния цинка и свинца в системе при 66 Fe₃O₄.

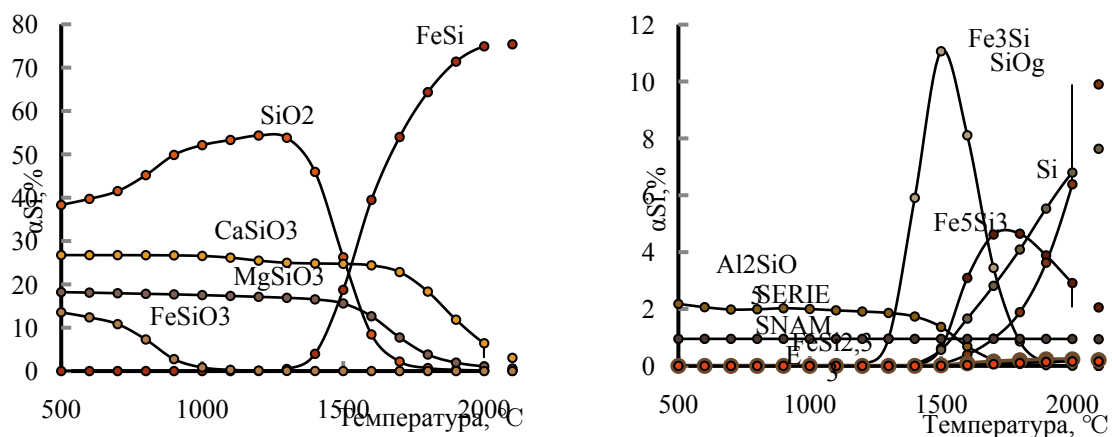


Рисунок 57- Зависимость равновесного распределение кремния в системе от температуры

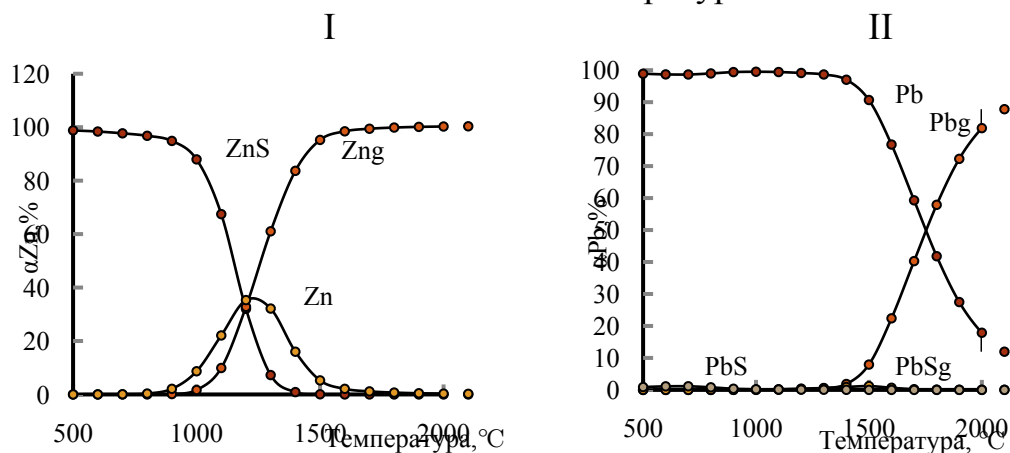


Рисунок 58 – Зависимость равновесного распределение цинка (I) и свинца (II) в системе от температуры

Из рисунка 58 следует, что в температурной области 1600-2000°C, цинк в газ переходит более 99%. При температуре $\geq 2000^\circ\text{C}$ свинец переходит в газ 87,8% и видно, что свинец отгоняется хуже, чем цинк.

На рисунке 59 представлены графики влияние температуры на извлечение и концентрацию кремния в сплаве.

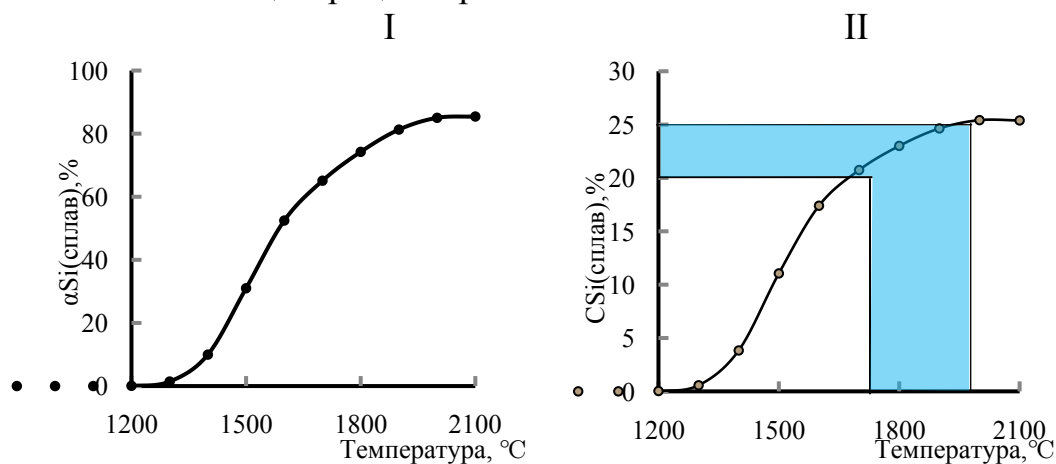
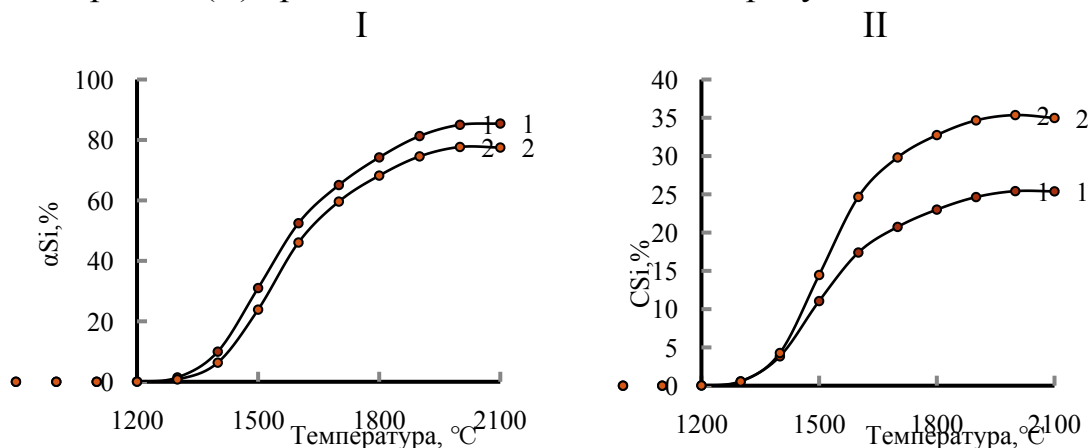


Рисунок 59 – Зависимость от температуры извлечения (I) кремния в сплав и концентрации (II) кремния в сплаве

Из рисунка 59 видно, что $\alpha_{Si(спл)}$ более 70% происходит при температуре $>1700^{\circ}\text{C}$ и при этом концентрация кремния в сплаве составляет не более 27%.

Видно, что ферросилиций марки FeSi25 образуется в температурной области $1710-1920^{\circ}\text{C}$.

Влияние магнетита и температуры на степень извлечения (I) и на концентрацию (II) кремния в сплаве показано на рисунке 60.



Цифры у линии- содержание 1-66% Fe_3O_4 , 2-35% Fe_3O_4

Рисунок 60 – Влияние температуры и Fe_3O_4 на степень извлечения (I) кремния в сплав и содержания (II) его в сплаве

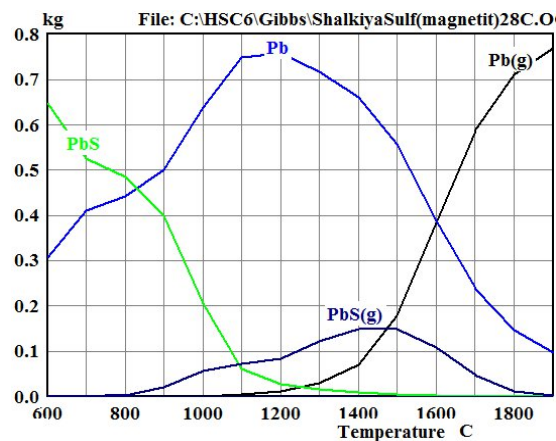
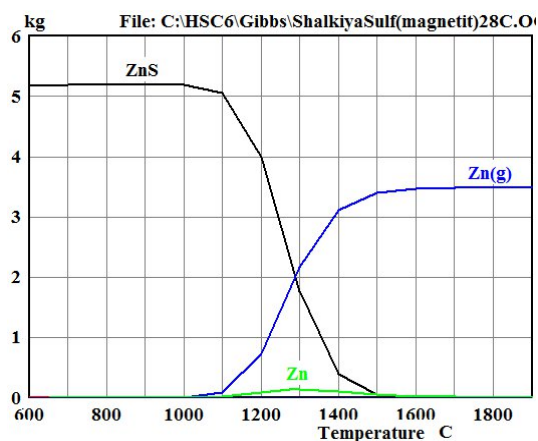
Из рисунка 60 следует, что в шихте увеличение содержание Fe_3O_4 позволяет значительно повысить степень извлечения кремния в сплав (например, при $1700 - 1800^{\circ}\text{C}$ от 59,6-68,2 до 65,1-73,2%). Но при этом концентрация кремния от 29,8-32,7 до 20,7-23% снижается

Взаимодействие сульфидной руды Шалкия с углеродом и магнетитом. В системе PHS – C – Fe_3O_4 исследования было проведено в присутствии 28% C от массы руды в температурном области от 600°C до 1900°C [194]. Использовали магнетит, как окислитель сульфидов и поставщик железа в качестве железосодержащего материала.

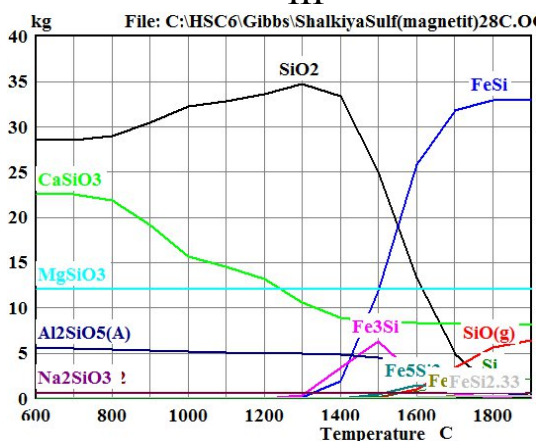
Первичное количественное (кг) распределение цинка, свинца, кремния и железа в системе PHS – C – Fe_3O_4 показано на рисунке 61.

I

II



III



IV

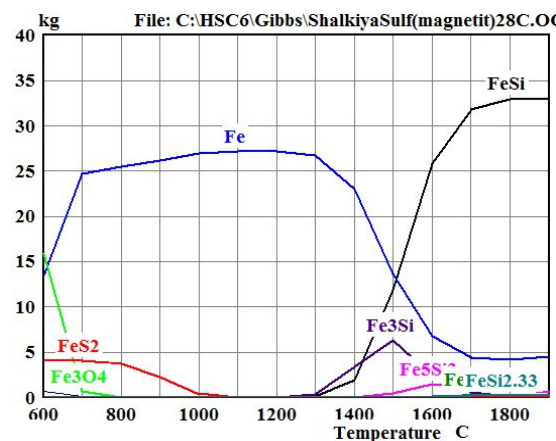


Рисунок 61- Зависимость от температуры распределение цинка (I), свинца (II), кремния (III) и железа (IV) в системе

Полное восстановление и переход цинка в газовую фазу заканчивается при температуре 1600°C (рисунок 61). А при температуре $>1100^{\circ}\text{C}$ свинец начинает восстанавливаться и переходит в газовую фазу и до температуры 1900°C этот процесс не завершается. Железо начинает образовываться в системе уже при 600°C , а силициды железа FeSi , Fe_3Si – при 1200°C [194]. При более высоких температурах происходит образование силицидов железа Fe_5Si_3 , FeSi_2 и $\text{FeSi}_{2.33}$. SiO_g и элементный кремний в системе образуется при температуре выше 1500°C .

Рисунки 62 и 63 показывают, как температура влияет на равновесную распределению кремния, цинка и свинца в системе $\text{PbS-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$.

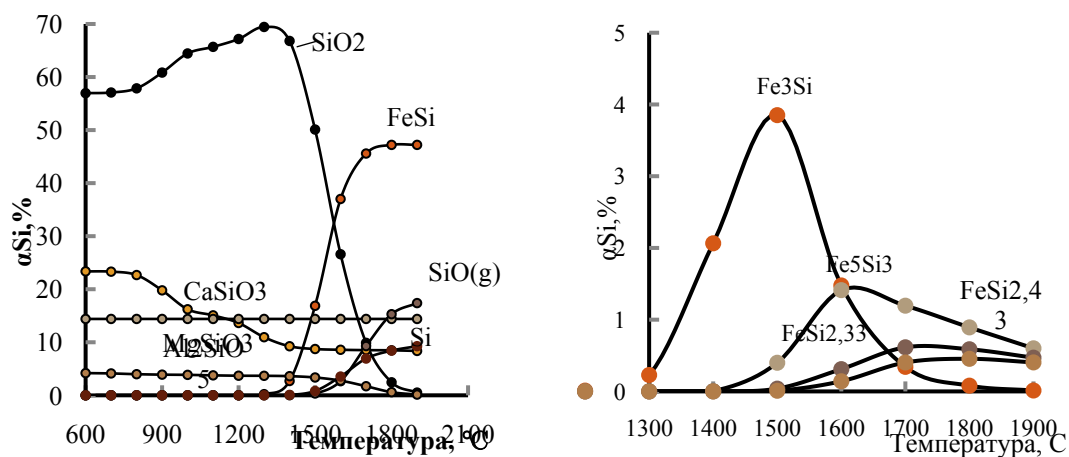


Рисунок 62 – Температурная зависимость степени распределения кремния в системе PHS- C-Fe₃O₄

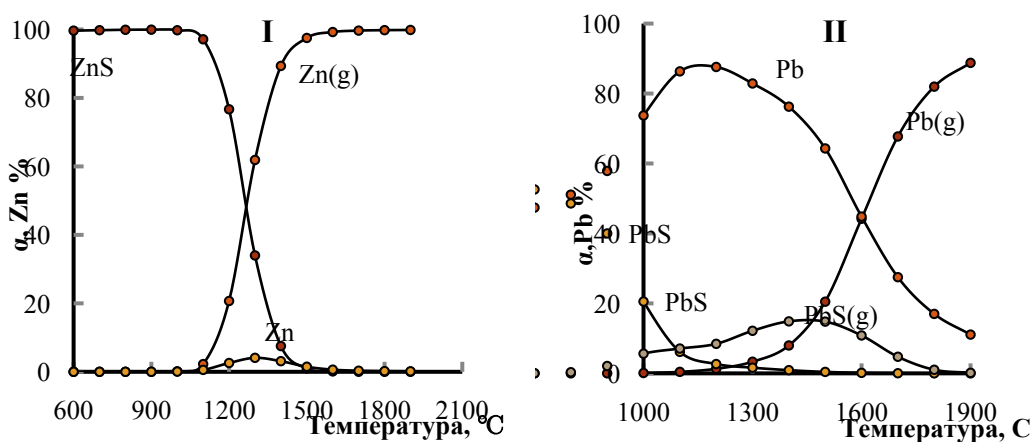


Рисунок 63- Температурная зависимость степени распределения цинк (I) и свинца(II) в системе PHS- C-Fe₃O₄

Из рисунка 62 следует что, в основном часть кремния переходит в ферросплав в виде FeSi (например, при 1800⁰С -47,2%), а также в виде Si (8,4%). Часть кремния переходит в силикаты кальция и магния. При температуре более 1700⁰С становится заметным переход кремния в газообразный SiO_g, с которым при 1800⁰С теряется 16,6% кремния. Кроме этих веществ кремний в небольшой степени переходит в силициды железа (Fe₃Si, Fe₅Si₃, FeSi₂, FeSi_{2,33}), силикаты натрия и калия, в которые, например, при 1800⁰С переходит 3,11% Si (в том числе в силициды железа-2,0%) [194]. В таблице 16 показано, как температура влияет на степень перехода кремния в виде $\sum$ силицидов железа и кремния. Видно, что для достижения $\alpha_{Si(спл)} > 55\%$ необходимая температура в области 1700-1900⁰С. Из-за образования силикатов магния, кальция и SiO_g кремний не полностью переходит в сплав.

Таблица 16. Температурная зависимость равновесной степени перехода кремния в сплав.

T, °C	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
$\alpha_{Si(спл)}$	0,45	4,84	21,99	43,89	55,06	57,64	57,96

По данным рисунка 63 видно, что сульфид цинка начинает восстанавливаться при 1000⁰С с образованием газообразного цинка. При 1500 ⁰С степень образования газообразного цинка составляет 97,5%, а при 1600 ⁰С -99,3%. При 1100⁰С свинец восстановился из PbS на 86,76%. Извлечение свинца из руды в газ происходит за счет перехода в эту фазу элементарного свинца и его сульфида. На таблице 17 показано, что для степени извлечения более 80% свинца в газ в виде $\Sigma Pb_{г}$ и $PbS_{г}$ требуется температура более 1760⁰С [194].

На рисунке 64 видно, как влияет температура на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве при образовании ферросплавов марки FeSi15 и FeSi25.

При температуре 1800⁰С сплав содержит: 33,04% Si, 0,36% Pb, 0,02% Zn, 66,56% Fe.

Таблица 17. Влияние температуры на степень перехода свинца из руды в газообразные вещества, %

Вещество	Температура, ⁰ С				
	1600	1700	1760	1800	1900
$PbS_{г}$	10,84	4,75	3,68	1,03	0,15
$Pb_{г}$	44,20	67,73	76,32	81,97	88,17
$\Sigma Pb_{г}$ и $Pb_{г}$	55,04	72,48	80,20	83,0	88,32

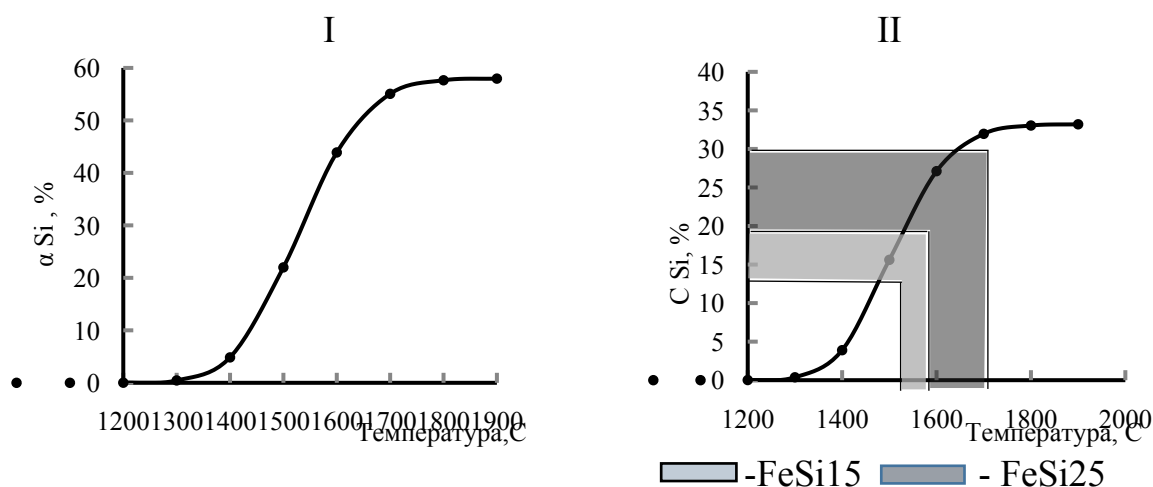


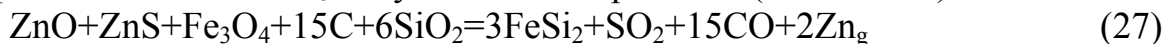
Рисунок 64 - Влияние температуры на степень извлечения (I) и концентрацию (II) кремния в сплав в системе PШС- C-Fe₃O₄

Проведенные исследования показали принципиальную возможность извлечения цинка из сульфида в присутствии магнетита и углерода, а железа из FeS₂ в элементарное состояние. Из сульфидной руды Шалкия в присутствии Fe₃O₄ и углерода возможно получение ферросилиция марок FeSi15, FeSi25.

Результаты исследований приведенных в настоящем разделе опубликованы в [194].

3.6 Система смесь окисленной руды Шалкия с сульфидной рудой – углерод - магнетит

В этой серии исследований отношение окисленной руды Шалкия (РШО) к сульфидной руды (РШС) составляло 1:10. Предварительно о взаимодействии сульфидов и оксидов с Fe_3O_4 судили по ΔG^0 реакций (таблица 18).



которая с термодинамической точки зрения, самопроизвольно может проходить по ($\Delta G^0=0$) при температуре $>1463.1^\circ\text{C}$ [199].

Таблица 18. Влияние температуры на ΔG реакции (27)

T, °C	500	700	900	1100	1400	1463,	1500	1700	1900
ΔG , кДж	2799,	2202,	1615,	1037,	179,	0,0	-104,	-661,	-1201,

Температурная зависимость равномерного распределение кремнийсодержащих веществ при Fe_3O_4 20 и 29% показано на рисунке 65, а на рисунках 66 и 67 цинка, свинца.

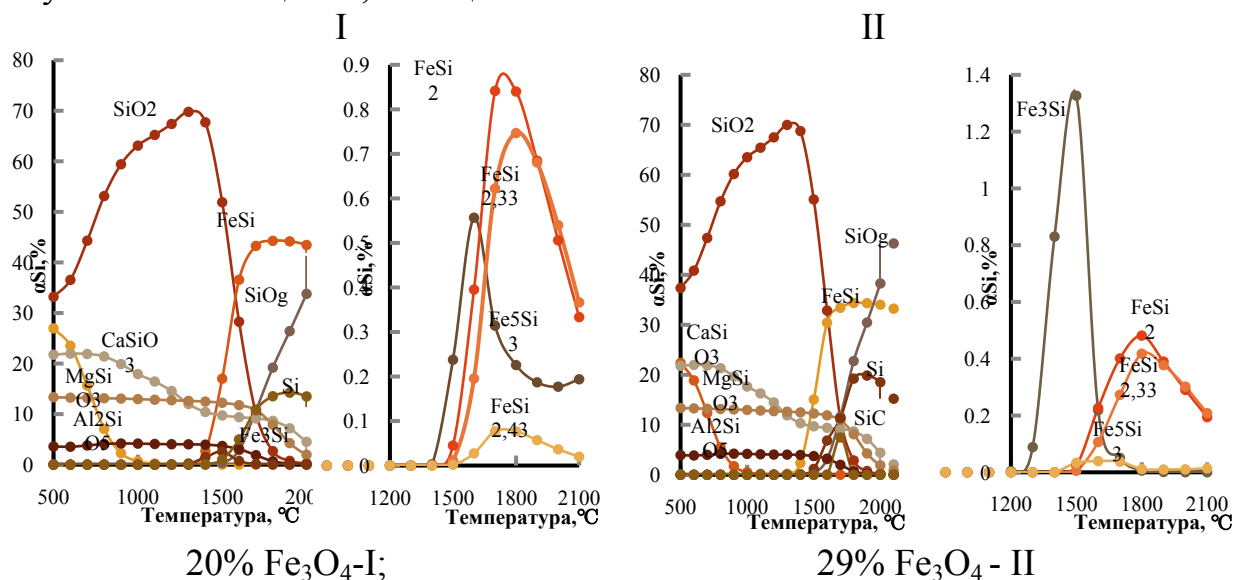


Рисунок 65- Влияние магнетита и температуры на степень распределения кремния

По данным рисунка 66 видно, что в рассматриваемой системах происходит образование FeSiO_3 , CaSiO_3 , MgSiO_3 , Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , Al_2SiO_5 , а продуктами восстановления являются FeSi , FeSi_2 , Fe_5Si_3 , Fe_3Si , $\text{FeSi}_{2.43}$, $\text{FeSi}_{2.33}$, Si , SiC , SiO_g , Zn , Zn_g , Pb , Pb_g . Температура начала образования продуктов, следующая: FeSi , Fe_3Si -1300 $^\circ\text{C}$, FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2.33}$, SiC -1600 $^\circ\text{C}$, SiO_g , Si -1500 $^\circ\text{C}$. Причем, с увеличением количества Fe_3O_4 от 20 до 29% степень извлечения кремния в SiO_g уменьшается, а образование SiC не происходит [199]. Видно, для максимального перехода Si в FeSi и Si необходима температура 1800-1900 $^\circ\text{C}$. Однако при этом возрастают потери кремния в виде SiO_g

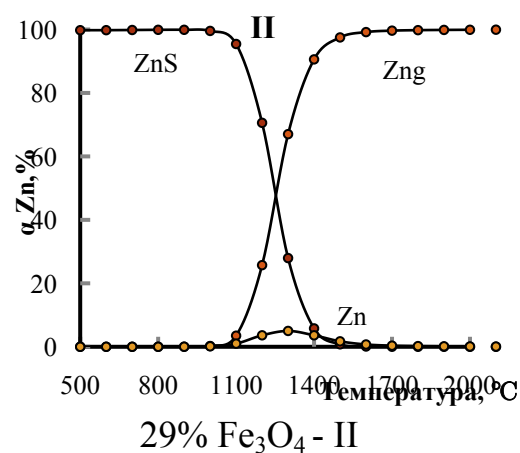
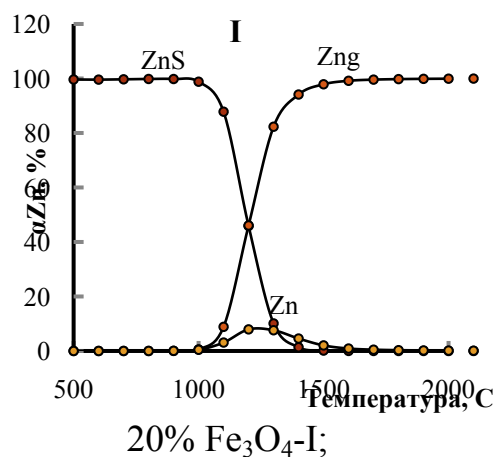


Рисунок 66- Влияние магнетита и температуры на степень распределения

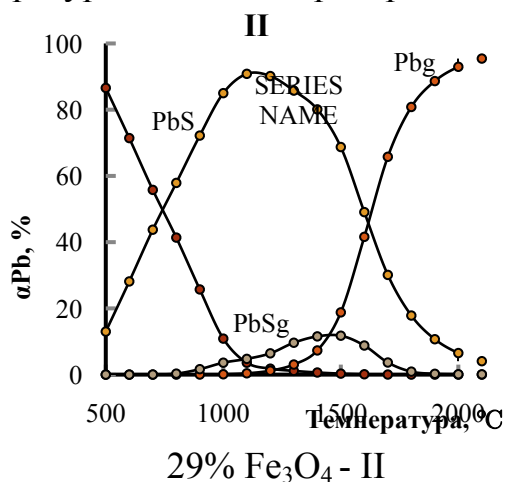
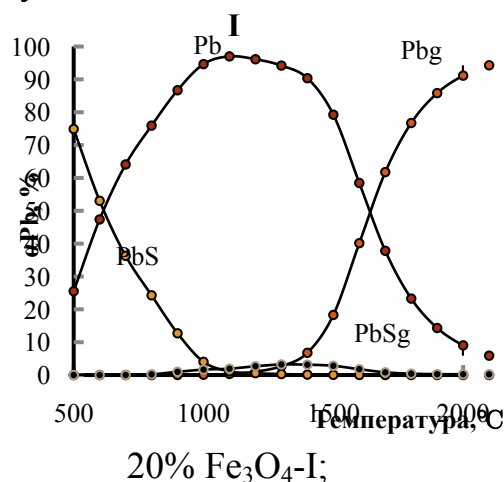


Рисунок 67 – Влияние магнетита и температуры на степень распределения свинца

Цинк независимо от количества магнетита при 1600⁰С переходит в газ более 99%. А степень извлечения свинца увеличивается при повышении количества магнетита в шихте. Например, при 1800-1900⁰С она возрастает от 76,7-85,81 до 80,8-88,6%.

Влияние магнетита и температуры на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве представлена на рисунках 68 и 69.

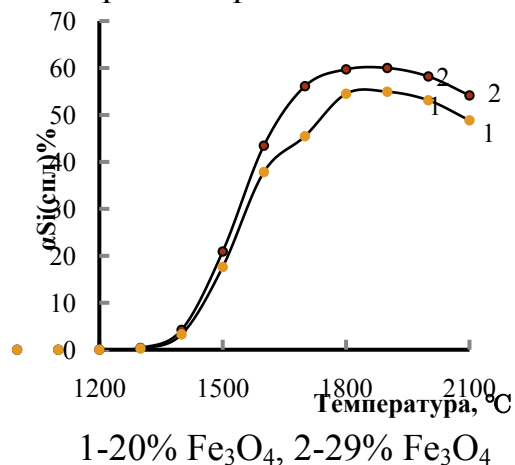


Рисунок 68- Влияние температуры, Fe₃O₄ на α_{Si(спл)}

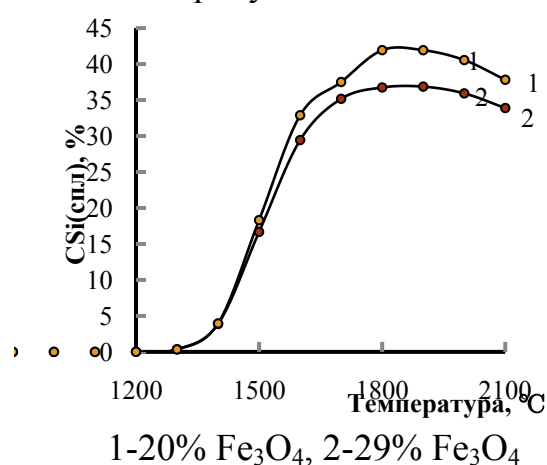


Рисунок 69- Влияние температуры, Fe₃O₄ на C_{Si(спл)}

Извлечения и концентрация кремния в сплаве снижается при температуре более 1800°С из-за перехода кремния в газообразный SiO. Причем $\alpha_{Si(спл)}$ возрастает с повышением количества Fe₃O₄, а $C_{Si(спл)}$ - уменьшается. Максимум $\alpha_{Si(спл)}$ - 59,7-60,0% отмечается при 1800-1900°С и 29% Fe₃O₄. Напротив, $C_{Si(спл)}$ максимальна (41,93%) при 20% Fe₃O₄. Таким образом характер влияния Fe₃O₄ на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$ - противоположный. Для поиска оптимальных условий, обеспечивающих условие $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$ → max дальнейшие исследования проводились методом рототабельного планирования второго порядка [199]. Матрица исследований и их результаты показаны в таблице 19.

Таблица 19. Матрица планирования и результаты исследований

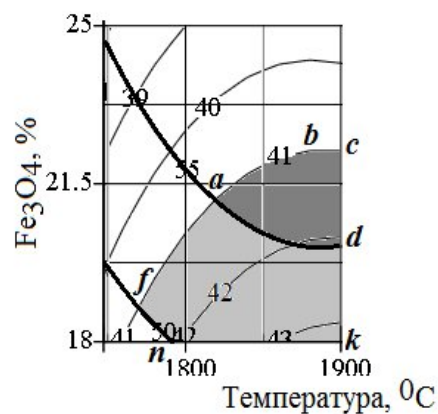
№ п/п	Независимые факторы				$\alpha_{Si(спл)}, \%$		$C_{Si(спл)}, \%$	
	Кодированные		Натуральные		По иссл.	По уравн.	По иссл.	По уравн.
	X1	X2	T, °C	Fe ₃ O ₄ , %(M)				
1	-1	-1	1659	20	43,1	42,5	36,20	36,33
2	1	-1	1941	20	54,3	54,3	41,40	41,98
3	-1	1	1659	30	51,2	51,0	33,70	33,22
4	1	1	1941	30	59,7	60,1	36,60	36,57
5	1,414	0	2000	25	56,2	55,9	38,50	38,13
6	-1,414	0	1600	25	40,7	41,2	31,50	31,77
7	0	1,414	1800	32	60,6	60,4	35,70	36,08
8	0	-1,414	1800	18	50,0	50,4	42,60	42,12
9	0	0	1800	25	58,5	57,8	39,10	39,00
10	0	0	1800	25	58,2	57,8	38,40	39,00
11	0	0	1800	25	57,7	57,8	39,10	39,00
12	0	0	1800	25	57,6	57,8	39,40	39,00
13	0	0	1800	25	57,0	57,8	39,00	39,00

На основании таблицы 19 полученные уравнения регрессии имеют вид:

$$\alpha_{Si(спл)} = -853,21 + 0,898 \cdot T + 4,835 \cdot M - 2,32 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,048 \cdot M^2 - 9,57 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot M; \quad (28)$$

$$C_{Si(спл)} = -343,71 + 0,402 \cdot T + 0,942 \cdot M - 1,016 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,002 \cdot M^2 - 8,156 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot M. \quad (29)$$

Оба уравнения - адекватные, т. к. расчетные критерии Фишера для них (0,969 и 2,913) меньше табличного (6,59) [199]. На рисунках 70 и 71 показаны объемные и плоскостные изображения влияния температуры и Fe₃O₄ на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$. Видно, что $\alpha_{Si(спл)}$ изменяется от 34,3% до 61,3%, а содержание кремния в сплаве - от 30,3 до 43,6%. Для определения оптимальных условий процесса на рисунке 72 показано совмещение зависимостей $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)} = f(T, Fe_3O_4)$.



$\alpha_{Si(спл)}$ -(—) и $C_{Si(спл)}$ -(—)

Рисунок 72- Совмещенная информация о влиянии температуры и Fe_3O_4 на технологические параметры

При поиске оптимальных условий обязательными условиями были приняты: содержание Si в сплаве $\geq 41\%$ (характерное для ферросилиция FeSi45 и степень извлечения Si в сплав $\geq 50\%$). На рисунке 72, в связи с этим, можно выделить две области: abcd и adknf [199]. В таблице 20 показаны технологические параметры в граничных точках этих областей.

Таблица 20. Технологические параметры в граничных точках рисунка 60.

Точка на рисунке 60	T, °C	Fe_3O_4 , %	$\alpha_{Si(спл)}$, %	$C_{Si(спл)}$, %
a	1818	21,3	55,0	41,0
b	1882	22,2	56,8	41,0
c	1900	22,1	56,5	41,0
d	1900	20,0	55,0	42,6
k	1900	18,0	52,4	43,4
n	1789	18,6	50,0	41,9
f	1768	18,0	50,0	41,0

Из таблицы 20 видно, что для достижения содержания в сплаве $\alpha_{Si(спл)} = 55-56,8\%$ с содержанием в сплаве 41,0-42,6% кремния, процесс необходимо проводить при 1818-1900°C в присутствии 20-22,2% Fe_3O_4 , а для содержания 42,6-43,4% кремния необходима температура 1768-1900°C и присутствие 18,0-21,3% Fe_3O_4 .

Результаты исследований приведенных в настоящем разделе опубликованы в [199].

3.7. Система смесь хвостов обогащения руды Шалкия и сульфидная руда– углерод - магнетит

В этой серии исследований отношение хвостов обогащения Шалкия (РШХ) к сульфидной руды (РШС) составляло 1:1. На рисунке 73 показано влияние температуры, количества Fe_3O_4 на равновесную степень

распределения кремния (α_{Si} , %), а в таблице 21- распределение цинка и свинца в рассматриваемых системах [200].

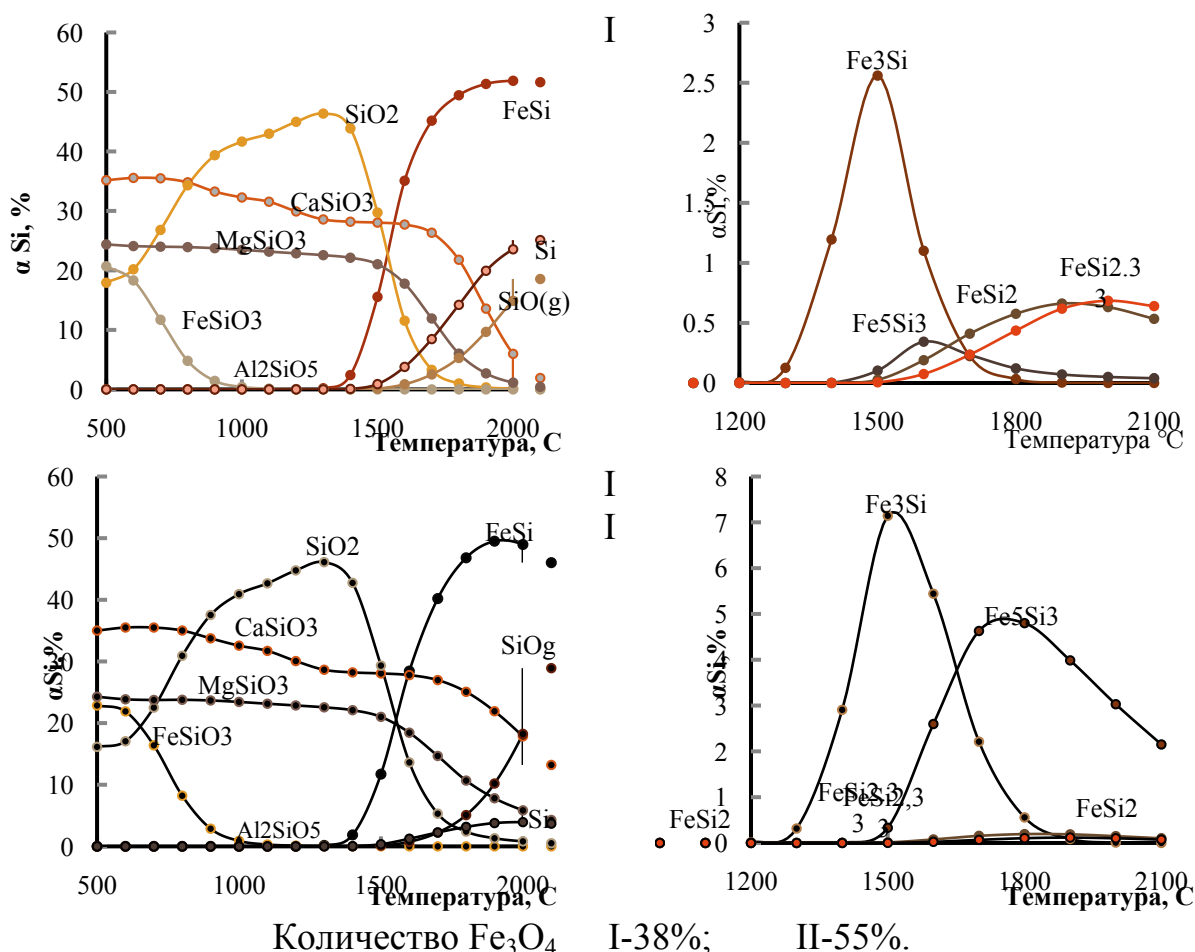


Рисунок 73- Влияние температуры и количества магнетита на равновесную степень распределения веществ, содержащих кремний.

Таблица 21. Влияние температуры и количества $Fe_3O_4^*$ на равновесную степень распределения веществ %, содержащих цинк и свинца

Вещество	Температура, С											
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
ZnS	99.89 99.82	99.84 99.8	98.73 98.8	86.96 87.8	44.78 45.8	9.84 10.1	1.4 1.37	0.1 0.14	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1
ZnO	0.12 0.18	0.10 0.13	0.15 0.17	0.21 0.22	0.13 0.14	0.04 0.04	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01
Zn	0.01 0.01	0.06 0.05	0.64 0.45	4.73 3.09	12.33 7.93	12.09 7.60	7.64 4.57	3.52 2.04	1.55 0.9	0.83 0.48	0.49 0.29	0.3 0.2
Zn(g)	<0.01 <0.01	0.02 0.03	0.49 0.57	8.08 8.86	42.77 46.06	78.08 82.30	91.04 94.11	96.40 97.87	98.50 99.15	99.23 99.58	99.57 99.76	99.76 99.86
PbS	24.25 24.27	11.12 12.71	2.87 4.02	0.74 1.13	0.36 0.57	0.19 0.29	0.08 0.13	0.03 0.05	0.01 0.02	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01
Pb	75.99 75.92	88.65 86.69	96.63 94.64	98.51 97.00	98.13 96.13	97.03 94.19	94.72 90.35	87.49 79.25	71.42 58.47	51.65 37.82	33.82 23.27	20.68 14.32
Pb(g)	0.01 0.01	0.01 0.02	0.06 0.09	0.21 0.34	0.63 1.03	1.66 2.70	4.10 6.77	11.53 18.30	28.27 40.14	48.55 61.76	66.52 76.72	79.70 85.81
PbS(g)	0.17 0.22	0.62 0.99	0.85 1.65	0.94 1.94	1.28 2.68	1.53 3.22	1.50 3.50	1.35 2.81	0.7 1.78	0.21 0.82	0.07 0.41	0.03 0.28

*) числитель-38% Fe_3O_4 , знаменатель-55% Fe_3O_4 от массы смеси руды и хвостов

Из рисунка 73 видно, что кремнийсодержащими продуктами восстановления SiO_2 в системе являются FeSi , Si , Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2,33}$ и SiO_g , которые по температуре начало восстановления образуют –возрастающий ряд: Fe_3Si (1200°C); Fe_5Si_3 , Si (1400°C); SiO_g , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2,33}$ (1500°C) [200]. Увеличение количества Fe_3O_4 понижает степень извлечения кремния в элементное состояние (например, при 1800°C от 14,21% до 3,16%), практически не влияет на степень перехода кремния в FeSi , и повышает степень перехода Si в Fe_3Si , от 2,56 % до 7,14%, кремния в Fe_5Si_3 от 0,34% до 2,6%. Однако, при этом заметно уменьшается переход кремния в FeSi_2 и $\text{FeSi}_{2,33}$.

Позитивно влияет увеличение Fe_3O_4 в шихте на извлечение цинка в газ в температурной области $900\text{--}1600^\circ\text{C}$ (таблица 21). Однако, при $T \geq 1700^\circ\text{C}$ независимо от количества Fe_3O_4 степень перехода цинка в газ составляет $>99\%$. Подобная картина наблюдается с влиянием Fe_3O_4 на степень извлечения в газ свинца в температурном интервале $1100\text{--}2000^\circ\text{C}$. Свинец в рассматриваемой системе несмотря на то, что восстановление свинца происходит при меньшей температуре чем цинк, в газообразное состояние он переходит менее полно чем цинк. Даже при 2000°C степень перехода свинца в газ при не превышает 92% [200].

Для определения оптимальных условий совместной электроплавки хвостов обогащения и руды месторождения Шалкия дальнейшие исследования проводились методом рототабельного планирования второго порядка с последующим компьютерным объемным и плоскостным изображениями влияния температуры и Fe_3O_4 на извлечение кремния в сплав- $\alpha_{\text{Si(спл)}}$ и концентрацию в сплаве этого элемента- $C_{\text{Si(спл)}}$. В таблице 22 показана матрица планирования и результаты исследований.

Таблица 22. Матрица планирования исследований и их результаты

№ п/п	Независимые факторы				$\alpha_{\text{Si(спл)}}, \%$		$C_{\text{Si(спл)}}, \%$	
	Кодированные		Натуральные		По иссл.	По уравн. 3	По иссл.	По уравн. 4
	X1	X2	T, $^\circ\text{C}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \%$				
1	-1	-1	1658	41,3	50.3	49.48	38	34.47
2	1	-1	1941	41,3	71.7	72.21	39.5	38.76
3	-1	1	1658	52,7	46.3	45.51	23	21.43
4	1	1	1941	52,7	62.6	63.13	29	30.22
5	1,414	0	2000	47	70	69.20	35.2	34.37
6	-1,414	0	1600	47	39.6	40.60	22	25.12
7	0	1,414	1800	55	55.5	55.62	25.3	25.06
8	0	-1,414	1800	39	64.7	64.85	37.8	40.33
9	0	0	1800	47	61	60.58	30.6	31.04
10	0	0	1800	47	59.6	60.58	30	31.04
11	0	0	1800	47	59.8	60.58	31.8	31.04
12	0	0	1800	47	61.1	60.58	31.6	31.04
13	0	0	1800	47	61.4	60.58	31.2	31.04

На основании данных таблицы 22 получили следующие адекватные уравнения регрессий:

$$\alpha_{Si(спл)} = -643,27 + 0,654 \cdot T + 2,766 \cdot Fe_3O_4 - 1,41 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5,23 \cdot 10^{-4} \cdot Fe_3O_4^2 - 1,58 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Fe_3O_4; \quad (30)$$

$$C_{Si(спл)} = 103,84 + 0,0736 \cdot T - 5,859 \cdot Fe_3O_4 - 3,23 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,02554 \cdot Fe_3O_4^2 + 1,39 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot Fe_3O_4. \quad (31)$$

Адекватность уравнений (30) и (31) доказывается тем, значение критерия Фишера (1,81 и 6,0) меньше табличного (6,59) [200]. Построенные объемные и плоскостные изображения влияния температуры и Fe_3O_4 на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$ приведены на рисунке 74. Видно, что высокая степень извлечения кремния в сплав и концентрация в нем этого элемента отмечается при большой температуре и небольшом расходе Fe_3O_4 . Ферросилиций марки FeSi15 образуется при сравнительно невысоких температурах в области abc (1600-1617⁰C) Fe_3O_4 -51,4-55%), а FeSi25 в более широкой температурной области (от 1600 до 1965⁰C) в присутствии 43,3-55% Fe_3O_4 –область cdfa. Ферросилиций марки FeSi45 формируется в области zht при 1790-2000⁰C в присутствии 39-40,1% Fe_3O_4 . При этом степень извлечения Si в сплав составляет 63,7% (в точке z)- 75,3% (в точке t, рисунок 74) [200].

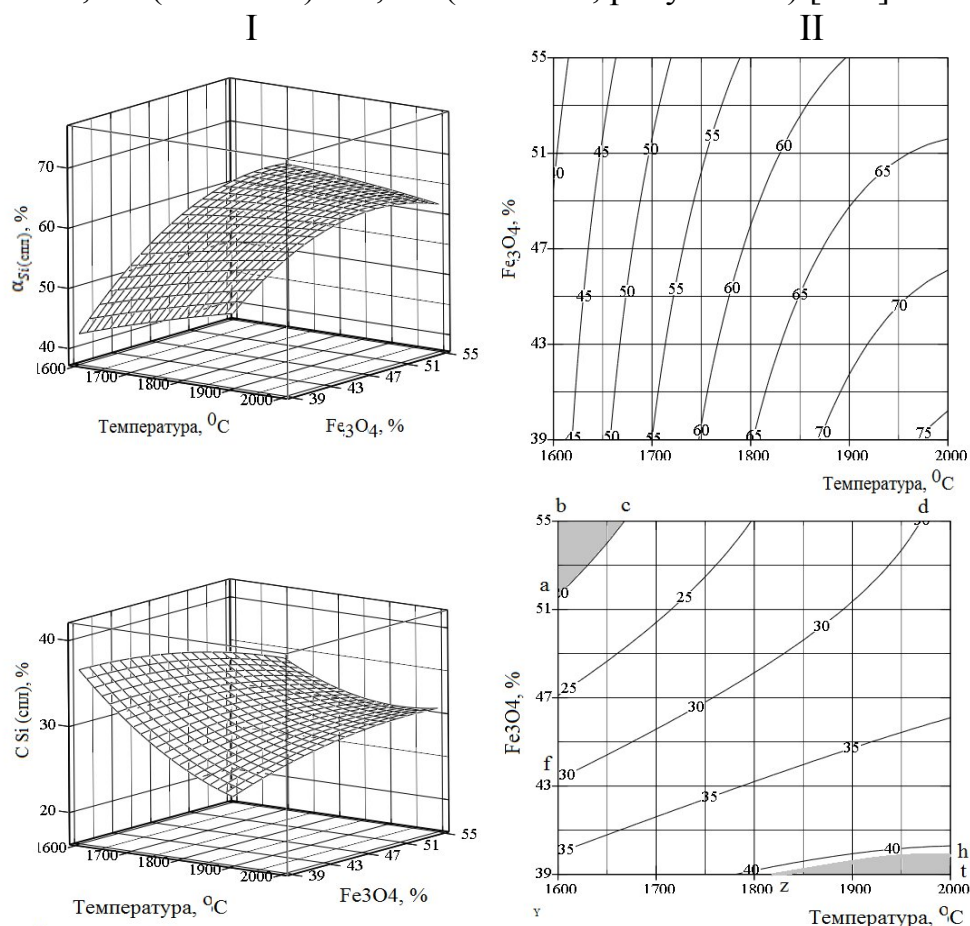


Рисунок 74- Объемное (I) и плоскостное (II) изображение влияния температуры и Fe_3O_4 на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$

Результаты исследований, приведенных в настоящем разделе, опубликованы в [200].

Выводы по 3 разделу.

В равновесных условиях: взаимодействие в системе $\text{ZnS-Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ происходит образование элементарного железа и FeO , которое при температуре более 1100°C начинает восстанавливать часть цинка из ZnS . При 1600°C и более высокой температуре происходит довосстановление основной части цинка (%) и железа по реакций: $2\text{FeO} + \text{ZnS} = 2\text{Fe} + \text{Zn}_{(\text{g})} + \text{SO}_2$.

- независимо от вида сырья (окисленная или сульфидная руда Шалкия, хвосты обогащения руды Шалкия или их смеси) взаимодействие при температуре более 1500°C с углеродом, железом или магнетитом происходит образованием силицидов железа Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2,33}$, $\text{FeSi}_{2,43}$, элементарного кремния, а также SiC и $\text{SiO}_{(\text{g})}$, образование газообразного цинка происходит при температуре не 1100°C ; свинец переходит в газ виде элементарного и PbS . При $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$ цинк на 99,2-99,9% переходит в газ, а свинец в виде ΣPb и PbS не более $>90\%$, при температуре $\geq 2100^\circ\text{C}$ не более 90%;

- в присутствии углерода железа извлечения кремния в сплав при $1500\text{-}1900^\circ\text{C}$ происходит более полно (76-80%) из окисленной руды в сравнении с плавкой сульфидной руды не более 62%;

- в присутствии углерода и магнетита при $1700\text{-}1900^\circ\text{C}$ степень извлечения кремния в сплав уменьшается в следующем сырьевом ряду: обожженные хвосты (65-78%), смесь окисленная руда и хвостов обогащения (59-74%), смесь хвостов и сульфидной (63-72%), окисленная и сульфидная (59-60%), сульфидная (55-58%);

- в температурном интервале $1700\text{-}1900^\circ\text{C}$ в присутствии железа и магнетита из сульфидной и окисленной руды Шалкия, хвостов обогащения руды возможно получение ферросилция двух марок FeSi25 и FeSi45 ; причем независимо от вида цинксодержащего сырья ферросплав в которое кремнийсодержащих веществ состоит из Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2,33}$, $\text{FeSi}_{2,43}$ и Si

Сравнительная невысокая степень извлечения кремния в сплав объясняется испарением кремния от 6 до 27% с газообразным $\text{SiO}_{(\text{g})}$, а также образованием SiC

- в реальных условиях электроплавки шихта со слоем твердой шихты в верхних горизонтах печи, можно поднять увеличение извлечение кремния в сплав и концентрацию в нем за счет задержки верхним слоем шихты газообразного оксида -SiO .

4 ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАЛКИЯ И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Имея в виду необходимость переработки окисленной руды Шалкия и хвостов обогащения и их смесей нами была проведена серия электроплавов в смеси с различным цинксодержащим сырьем. Для комплексной переработки не только окисленной руды Шалкия и хвостов обогащения на долю, которая приходится не более 10% руды, а также хвостов обогащения нами проведена электроплавка окисленной руды и хвостов обогащения совместно с сульфидной рудой Шалкия, переработка которой сейчас характеризуется низким (не более 65%) извлечения цинка из руды в катодный цинк. Исследования проводили по методике и сырьем, описанными в главе 2.6. Химический состав исследуемого сырья приведены в главе 2.4.

4.1 Электроплавка окисленной руды Шалкия совместное с коксом, магнетитовым концентратом и стальной стружкой

Первоначально определялось влияние степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки (γ , %) и кокса при электроплавке окисленной и сульфидной руды Шалкия с соотношением 1:10. Химический анализ смеси показан в таблице 23.

Таблица 23. Химический смеси, %

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ZnS	As	FeS ₂	ZnO	PbO	PbS	Fe ₂ O ₃	FeCO	TiO ₂
48,1	18,4	9,5	7,20	0,4	0,4	4,7	0,9	3,3	0,3	0,1	1,7	4,0	0,5	0,3

На рисунке 76 показаны фрагменты плавки.



Рисунок 75— Фрагменты электроплавки окисленной руды Шалкия

В таблице 24 и рисунке 76 представлено влияние степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки (γ , %) на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве при 27% кокса, а в таблице 25

и рисунке 77 показано влияние количества кокса на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве при 50% γ .

Таблица 24. Влияние γ на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве при 27% кокса

Параметр	γ , %		
	0	50	100
$\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}$, %	65,5	83,0	79,6
$\text{CSi}_{(\text{спл})}$, %	38,3	44,0	41,6

Таблица 25. Влияние количества кокса на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве при 50% γ

Параметр	Количество кокса, %		
	22	27	32
$\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}$, %	80,3	83,0	89,7
$\text{CSi}_{(\text{спл})}$, %	43,5	44,0	46,4

Рисунок 76-Влияние (γ) на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве при 27% кокса

Рисунок 77-Влияние количества кокса на степень извлечения и 50% γ

Как и предыдущих системах, в которых присутствовал магнетитовый концентрат зависимости $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}$, $\text{CSi}_{(\text{спл})}=f(\gamma)$ носит экстремальный характер. Из приведенного материала следует, что степень извлечения кремния и концентрация кремния в сплаве повышаются с увеличением количества кокса. При электроплавке шихты в присутствии кокса и магнетитового концентрата в тигле наблюдалось интенсивное пенообразование с вытеканием пены из тигля (рисунок 78).



Рисунок 78- Фотография колошника при плавке руды совместно с магнетитовым концентратом

Пенообразование расплавов объясняется активным насыщением расплава газами. При электроплавке шихты в нашем случае газы - это CO , SO_2 , Zn_g , Pb_g образующиеся по реакциям 32,33:



которые с термодинамической точки зрения, самопроизвольно могут протекать по ($\Delta G^0=0$) при температуре $>1463,1^\circ\text{C}$ и $>1457,3^\circ\text{C}$.

Таблица 26. Влияние температуры на ΔG^0 реакции 32 и 33

Номер реакций	Температура, $^\circ\text{C}$									
	500	700	900	1100	1400	1457,3	1463,1	1500	1700	1900
27	2796,9	2199,8	1613,1	1034,4	176,2	16,0	0,0	-107,7	-664,9	-1204,7
28	2718,2	2128,4	1549,5	983,1	154,3	0,00	-15,8	-119,4	-656,2	-1176,4

*-расчет ΔG^0 проводили с использованием модуля Reaction Equations комплекса HSC-6.0

Уменьшить пенообразование можно если организовать режим плавки с не развитым (не активным) интенсивностью за счет уменьшения отношения объема газов к массе расплава. В нашем случае это становится возможным если часть железа магнетита заменить на железо стальной стружки. Проведенные плавки показали, что интенсивность пенообразования становится не активной при замене железа магнетита на железо стальной стружки более 40-60 % (рисунок 79).



Рисунок 79 - Фотография колошника при плавке руды совместно с магнетитовым концентратом и стальной стружкой при 50% γ

Исследования по определению оптимальных технологических параметров влияния степени замены железа магнетита на железо стальной стружки (γ , %) и кокса (К, % от массы смеси) на $\alpha_{Si(спл)},\%$ и $C_{Si(спл)},\%$ проведены с использованием рототабельного планирования второго порядка. Матрица исследований и их результаты показаны в таблице 27.

Таблица 27. Матрица планирования и результаты исследований

№ п/п	Независимые факторы				$\alpha_{Si(спл)},\%$		$C_{Si(спл)},\%$	
	Кодированные		Натуральные		По иссл.	По уравн.	По иссл.	По уравн.
	X1	X2	γ , %	К, %				
1	-1	-1	14,6	23,5	64.6	66.2	37.2	38.5
2	1	-1	85,4	23,5	82.3	82.7	42.0	42.4
3	-1	1	14,6	30,5	79.6	79.6	40.8	41.6
4	1	1	85,4	30,5	87.0	85.8	44.5	44.4
5	1,414	0	100	27	79.6	80.3	41.6	41.6
6	-1,414	0	0	27	65.5	64.4	38.0	36.8
7	0	1,414	50	32	89.7	90.6	46.4	46.1
8	0	-1,414	50	32	80.3	79.0	43.5	42.5
9	0	0	50	27	82.2	82.8	44.1	43.6
10	0	0	50	27	82.0	82.8	43.1	43.6
11	0	0	50	27	82.8	82.8	44.0	43.6
12	0	0	50	27	83.3	82.8	43.9	43.6
13	0	0	50	27	83.6	82.8	43.0	43.6

На основании проведенных по матрицу исследований получены следующие адекватные уравнения регрессии:

$$\alpha_{Si(спл)} = 64,695 + 1,136 \cdot \gamma - 2,235 \cdot K - 4,162 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma^2 + 8,245 \cdot 10^{-2} \cdot K^2 - 2,078 \cdot 10^{-2} \cdot \gamma \cdot K; \quad (34)$$

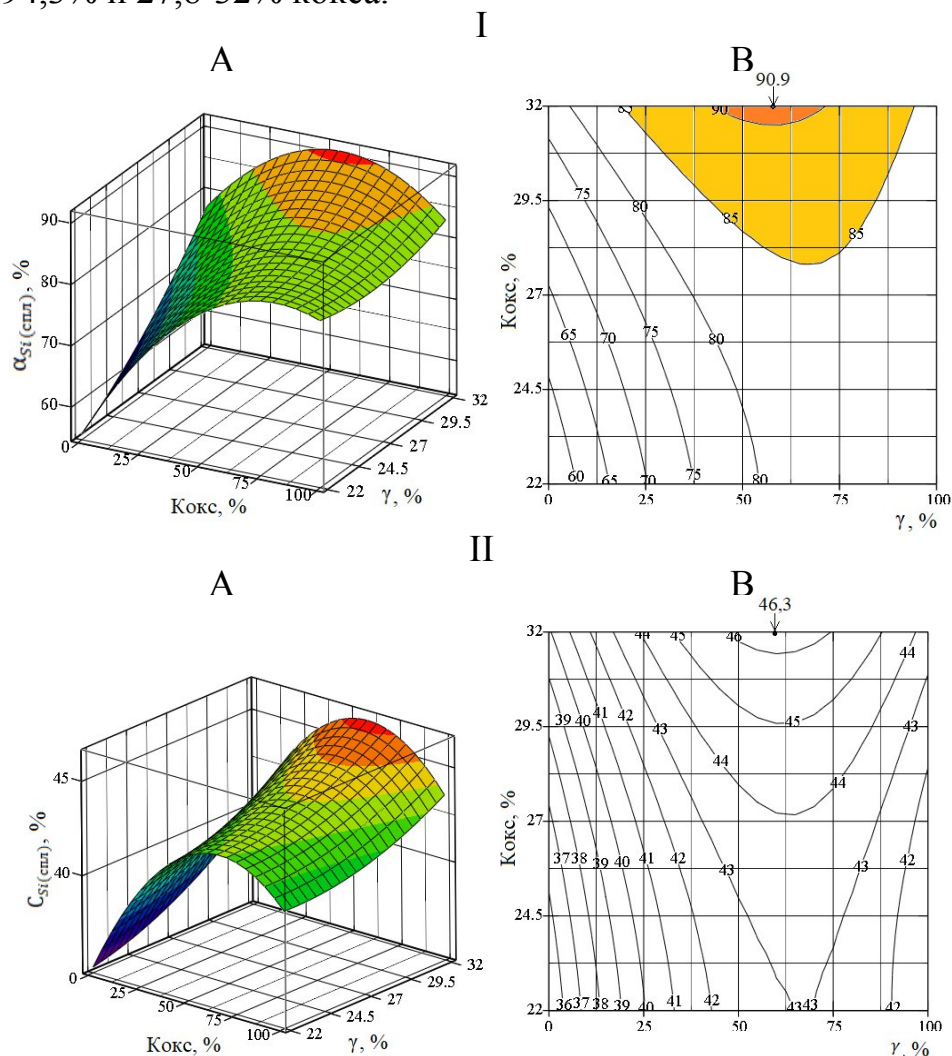
$$C_{Si(спл)} = 44,904 + 0,285 \cdot \gamma - 1,076 \cdot K - 1,773 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma^2 - 1,0764 \cdot K^2 - 2,2195 \cdot 10^{-2} \cdot \gamma \cdot K. \quad (35)$$

Адекватность уравнения 34 доказывается тем, что для него рассчитанный критерий Фишера = 6,19 < табличного критерия Фишера = 6,59

Используя полученные уравнения регрессии построены объемные и плоскостные изображения влияния степени замены железа магнетита на железо стальной стружки и кокса на степень извлечения и концентрацию кремния в сплаве (рисунок 80).

На рисунке 80 (I) показано, что максимальная степень извлечения кремния в сплав составила 90,9% при степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки 56,8%, а количество кокса 32%. При этом концентрация кремния в сплаве составила 46,3%.

На рисунке 81 и таблицы 28 представлена совмещенная информация о влиянии степени замены железа и кокса на степень извлечения кремния в сплав и концентрация кремния в нем. Из рисунка 82 видно, что ферросилиций марки FeSi45 образовался в области *abcd* при степени замены железа магнетита железом стальной стружки выше 5,5%, а кокса от 22 до 32%. Ферросилиций марки FeSi45, со степенью извлечения кремния в сплав более 85% образовался при γ 19-94,3% и 27,8-32% кокса.



А-3D модель, В-плоскостное изображение

Рисунок 80- Влияние степени замены железа магнетита на железо стальной стружки и кокса на степень извлечения (I) и концентрацию кремния в

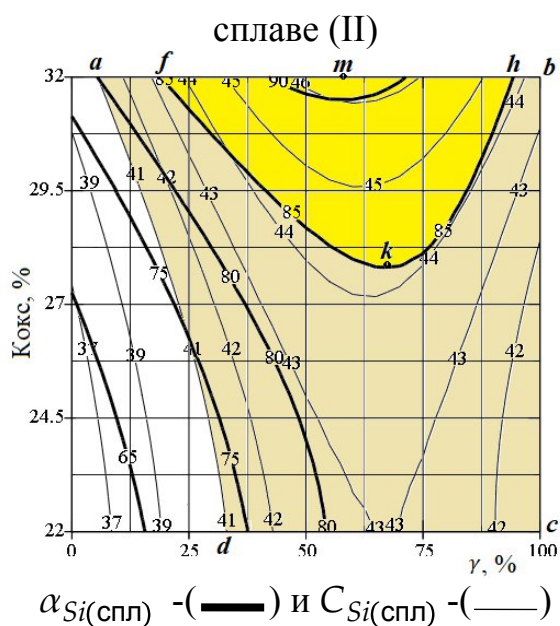


Рисунок 81- Совмещенная информация о влиянии степени замены железа и кокса на технологические параметры

Таблица 28. Технологические параметры в граничных точках рисунка 82

Точки на рисунке 7	$\gamma, \%$	Кокс, %	$\alpha_{Si(спл)}, \%$	$C_{Si(спл)}, \%$	Марка сплава
a	5.5	32	80.0	41.0	FeSi45
b	100	32	83.1	43.6	
c	100	22	81.7	41.0	
d	33	22	73.7	41.0	
f	19	32	85.0	43.3	FeSi45
h	94.3	32	85.0	44.3	
k	67.3	27.8	85.0	44.2	
m	56.8	32	90.9	46.3	FeSi45

Фотография и анализы ферросплава показаны на рисунке 83, а на рисунке 84- собранные возгоны на электродержателе.

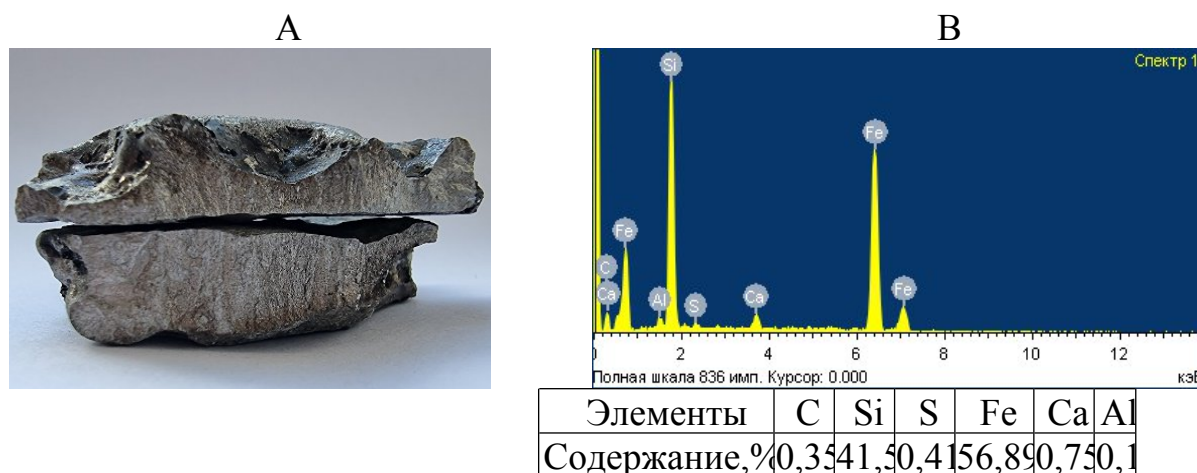


Рисунок 82-Фотография ферросплава (A) и его РЭМ - анализ (B)

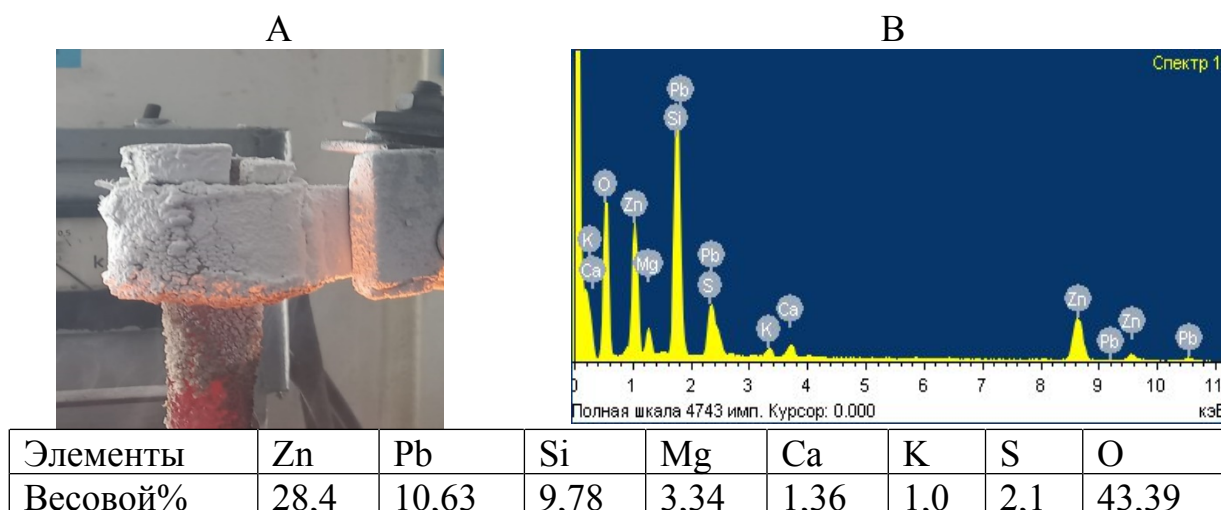


Рисунок 83 - Фотография возгонов на электродержателе (А) и РЭМ анализ возгонов (В)

Видно, что ферросплав содержит 41,5 % кремния. По содержанию кремния выплавленный из смеси руд ферросплав относится к ферросилицию марки FeSi45. Необходимо отметить, что степень извлечения кремния в сплав составила 78,8%, что больше в сравнении с равновесными условиями на 78,8-51,3=27,5%. Это связано с тем, что в равновесных условиях происходит заметная потеря кремния с газообразным SiO. При электроплавке в реакционном тигле в верхнем его горизонте существует зона твердофазной шихты, которая улавливает газообразной SiO. Поэтому потери кремния при электроплавке меньше, чем в равновесных условиях.

В возгоны, содержащие 28,4% Zn и 10,63% Pb, при плавке переходит 98,7% Zn и 83,7% Pb, в них концентрация цинка и свинца больше, чем в исходной смеси руд соответственно в 9,0 и 7,23 раз. Этот концентрат можно использовать для серноокислотного выщелачивания с последующим получением катодного цинка.

Проведение исследования позволило установить, что:

- плавка в присутствии магнетитового концентрата сопровождается пенообразованием вследствие насыщения расплава продуктами восстановления (CO , SO_2 , Zn_r , Pb_r) при замене ≥ 40 -60 % железа магнетита железом стальной стружки пенообразование в ванне печи носит не активный характер;

- ферросилиций марки FeSi45 (со степенью извлечения Si в сплав 73,7-85%) образуется при степени замены железа магнетита железом стальной стружки от 5,5 до 100%, а кокса от 22 до 32%. Ферросилиций марки FeSi45, (со степенью извлечения кремния в сплав 85-90,9%) образуется при степени замены железа магнетита железом стальной стружки 19-94,3% и 27,8-32% кокса, при этом извлекается 98,7% Zn и 83,7% Pb в возгоны, в которых

содержание цинка составило 28,4% и свинца 10,6% концентрация цинка повысилась 9 раз, свинца- а 7,2 раза

4.2 Электроплавка хвостов обогащения с коксом, магнетитовым концентратом и стальной стружкой

Состав исходной смеси с отношением хвосты: руда = 1:1 показан в таблице 29

Таблица 29. Химический состав смеси, %

ZnS	PbS	FeS ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O
3,3	0,8	2,0	55,6	4,6	18,8	9,5	4,5	0,3	0,6

Количество магнетита (в отсутствии стальной стружки) рассчитывалось для получения ферросилиция марки FeSi45 и окисления серы, сульфидов цинка, свинца и железа. Количество кокса рассчитывалось для восстановления SiO₂ до Si и получения элементарного железа. На рисунке 85 показаны фрагменты плавки смеси.



Рисунок 84 – Фрагменты электроплавки хвостов обогащения с рудой

При электроплавке смеси хвостов и руды в присутствии магнетитового концентрата и кокса нами, визуально наблюдалось явление пенообразования с вытеканием пены за пределы тигля. Была проведена серия плавов с хвостами обогащения с рудой, коксом при различной степени замена железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки- (γ , %). Фотографии полученных сплавов приведены на рисунке 86.



Значения γ :
I-0%, II- 50%, III- 100%

Рисунок 85 - Фотографии сплавов, полученных из хвостов обогащения с рудой

Влияние отношения стальная стружка: магнетитовый концентрат на концентрацию кремния в сплаве показано на рисунке 86 и таблице 30.

Таблица 30. Влияние γ на концентрацию кремния в сплаве

γ , %	0	50	100
CSi (спл), %	33.0	42.0	40.0

Видно, что сплав с содержанием $\geq 41\%$ кремния (нижнего предела содержания металла в ферросилиций марки FeSi45) образуется при 40-85% γ

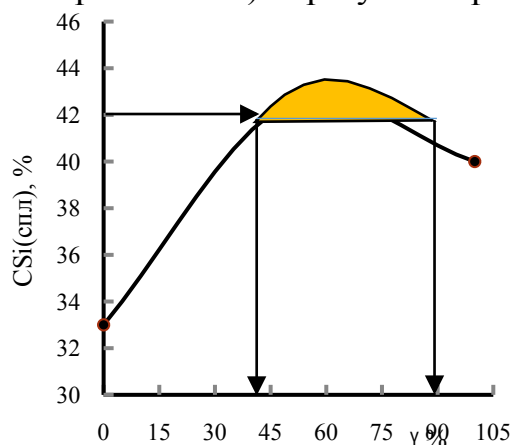


Рисунок 86- Влияние γ на концентрацию кремния в сплаве

Оптимизация процесса проводили наложением друг на друга горизонтальных картин $\alpha_{Si(спл)} = f(K, \gamma)$ и $C_{Si(спл)} = f(K, \gamma)$. В таблице 31 показана матрица планирования исследования и их результаты [201].

Таблица 31. Матрица исследований и их результаты по электроплавке хвостов обогащения и руды Шалкия

№ п/п	Переменные				Выходные параметры			
	Кодированные		Натуральные		$\alpha_{Si(спл)}$, %		$C_{Si(спл)}$, %	
	X_1	X_2	K^* , %	γ , %	Экспер	Расчет.	Экспер.	Расчет.
1	+	-	31,5	15	73,4	72,97	39,2	39,08
2	+	+	31,5	85	49,0	78,86	42	42,09
3	-	-	24,5	15	58,1	58,06	34,58	34,57
4	-	+	24,5	85	73,5	73,76	37,5	38,09
5	1,414	0	33	50	82,0	82,36	44,4	44,52
6	-1,414	0	23	50	68,4	68,21	39,1	35,51
7	0	1,414	28	100	74,3	74,17	38,1	37,71
8	0	-1,414	28	0	58,6	58,9	33,2	33,11
9	0	0	28	50	78,0	77,0	41,3	41,48
10	0	0	28	50	76,5	77,0	42	41,48
11	0	0	28	50	76,0	77,0	41,1	41,48
12	0	0	28	50	77,5	77,0	41,8	41,48

13	0	0	28	50	77,0	77,0	41,2	41,48
----	---	---	----	----	------	------	------	-------

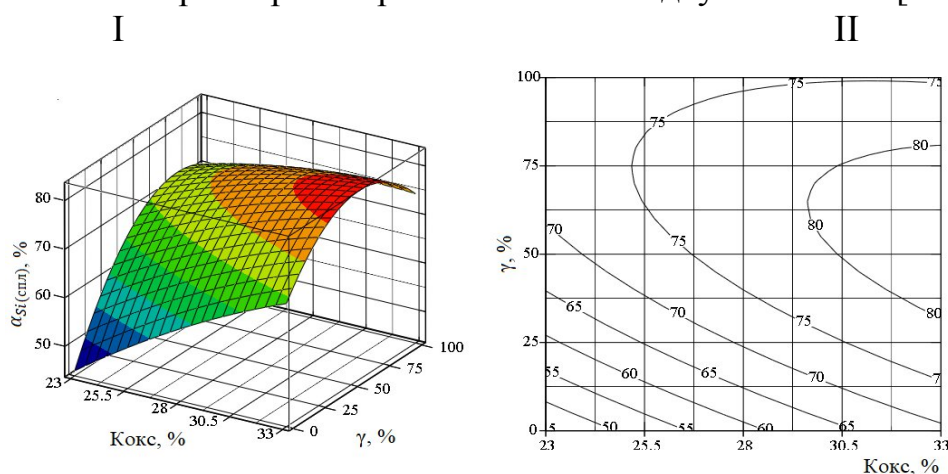
*) кокс, % от массы смеси.

На основании данных таблицы 31 были получены следующие уравнения регрессий:

$$\alpha_{Si(спл)} = -64,204 + 1,141 \gamma + 63,428 \cdot 10^{-1} \cdot K - 42,694 \cdot 10^{-4} \gamma^2 - 69,877 \cdot 10^{-3} \cdot K^2 - 0,02 \cdot K \cdot \gamma; \quad (36)$$

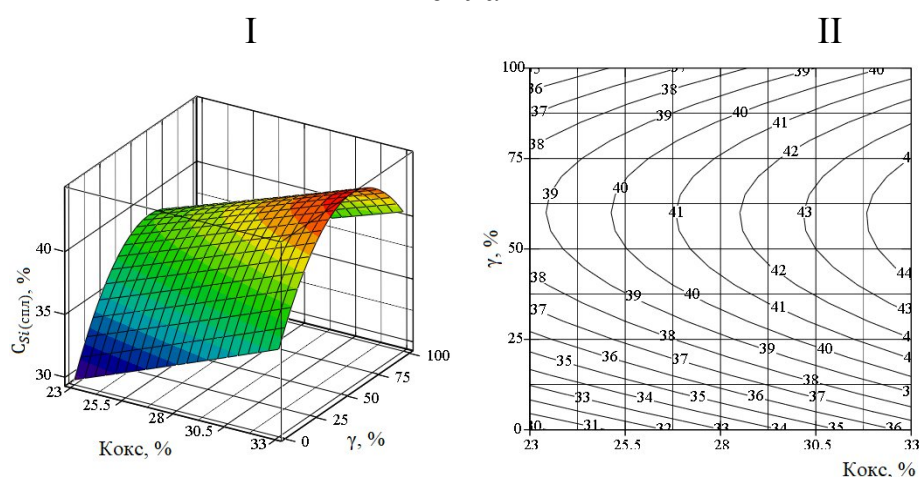
$$C_{Si(спл)} = 15,6 + 32,276 \cdot 10^{-2} \gamma - 58,36 \cdot K - 24,767 \cdot 10^{-5} \gamma^2 - 10,204 \cdot 10^{-4} K \cdot \gamma. \quad (37)$$

Затем, используя уравнения 36-37 построили 3D и плоскостные картины $\alpha_{Si(спл)} = f(K, \gamma)$ и $C_{Si(спл)} = f(K, \gamma)$, показанные на рисунках 87-88, а на рисунке 89 совмещенная картина зависимостей и в таблице 32 значение технологических параметров в граничных точках двух областей [201].



Изображение: I- 3D, II – плоскостное

Рисунок 87- Влияние кокса и степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки на степень извлечения кремния в сплав



Изображение: I- 3D, II – плоскостное

Рисунок 88- Влияние кокса и степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки на концентрацию кремния в сплаве.

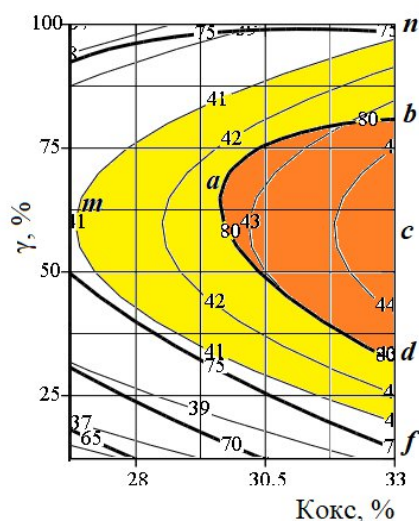
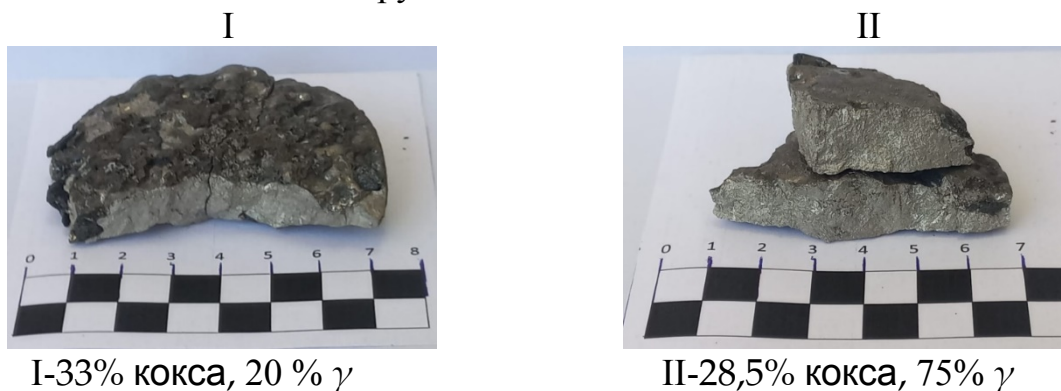


Рисунок 89 - Совмещенная картина зависимостей
 $\alpha_{Si(спл)} = f(K, \gamma)$ и $C_{Si(спл)} = f(K, \gamma)$

Таблица 32. Значение технологических параметров в граничных точках двух областей 1- с $C_{Si(спл)} \geq 91,0\%$ и 2-с $\alpha_{Si(спл)} \geq 80\%$

Точка на рисунке 4	Технологический параметр			
	Кокс, %	γ , %	$\alpha_{Si(спл)}$, %	$C_{Si(спл)}$, %
a	29,6	71,3	80,0	42,6
b	33,0	81,0	80,0	43,3
c	33,0	56,6	82,3	44,7
d	33,0	31,5	80,0	43,0
m	26,8	62,5	75,8	41,0
n	33,0	97,2	75,1	41,0
f	33,0	19,4	75,7	41,0

На рисунке 90 показаны фотографии ферросплавов, выплавленных из смесей руды и хвостов при различной степени замены железа магнетитового концентрат на железо стальной стружки.

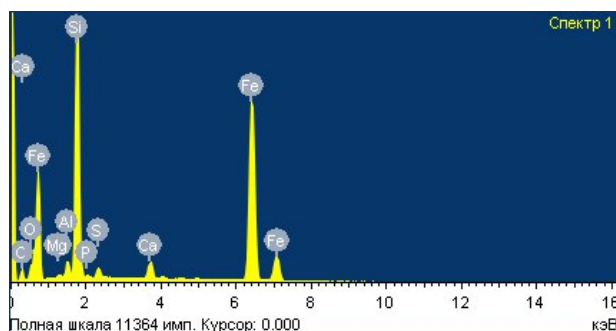


I-33% кокса, 20 % γ

II-28,5% кокса, 75% γ

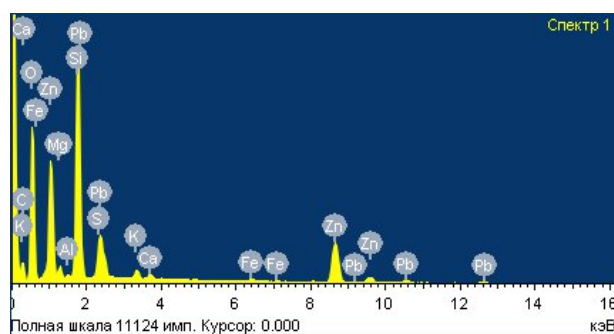
Рисунок 90- Фотографии выплавленных ферросплавов

РЭМ – анализы сплава при 20% γ приведен на рисунке 91, а возгонов собранных на электродержателе показан на рисунке 92 [201].



Элементы	Si	Fe	Al	Mg	P	S	Ca	O	C
Содержание, %	41.28	48.72	2.0	0.24	0.15	0.62	1.91	3.95	0.63

Рисунок 91- РЭМ – анализ сплава



Элементы	Zn	Pb	Fe	Si	S	Ca	K	Al	Mg	C	O
Содержание, %	25.2	11.7	0.4	12.1	1.1	0.4	0.7	0.1	1.1	2,5	44,7

Рисунок 92- РЭМ –анализ возгонов

Видно, что в сплаве, содержащем 41,28% кремния отсутствует цинк и свинец. По содержанию кремния сплав можно отнести к ферросилицию марки FeSi45. В возгонах, в которые переходят 98,8% Zn и 97,8% Pb, содержание цинка составило 25,2 % и свинца – 11,7%. То есть возгоны это- полиметаллический концентрат, в котором содержание цинка больше, чем в исходной смеси в 8,1 раз, а $\sum$ Zn и Pb в 9,4 раза.

На основании полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Высокая (75-82,8%) степень извлечения кремния в сплав происходит при плавке смеси в присутствии 15-33 % кокса и с 14,6-91,9% заменой железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки.

2. Концентрация кремния в сплаве изменяется от 30 до 44,2 %. Причем образование ферросилиция марки FeSi45 (41-44,7 %Si) происходит в присутствии 26,8-33% кокса и 19,4-97,2% γ .

3. Основная часть цинка (98,8%) и свинца (97,81%) из смеси извлекаются в возгоны, которые содержат 25,2 % Zn и 11,7% Pb $\sum$ 36,9%; Концентрация цинка в возгонах в 8,1 раз превышает таковую в исходной смеси, а концентрация суммы цинка и свинца в 9,4 раза.

Имея ввиду постоянное присутствие сульфидной руды Шалкия в шихте при электроплавке окисленной руды Шалкия и хвостов обогащения совместное с магнетитовым концентратом, коксом, стальной стружкой нами детально был исследован процесс самостоятельной электроплавки сульфидной руды месторождения Шалкия. Особое внимание при этом уделялось возможности замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки.

Влияние γ на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$ при электроплавке сульфидной руды совместно с коксом, магнетитовым концентратом и стальной стружкой показано на рисунке 94

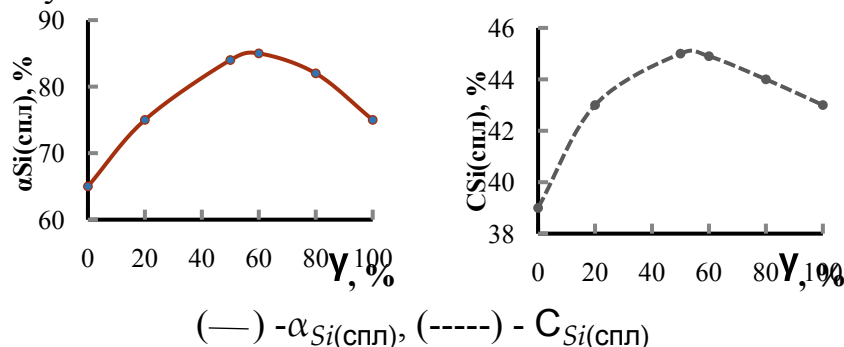


Рисунок 93 - Влияние при 30% кокса, % и γ на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$

Уравнения зависимостей α_{Si} , $C_{Si(спл)}$ при разном количестве кокса имеют вид:

$$\alpha_{Si(спл)} (30\% \text{ кокс}) = 64.949 + 0.6702 \cdot \gamma - 0.0057 \cdot \gamma^2; \quad (38)$$

$$C_{Si(спл)} (30\% \text{ кокс}) = 39.298 + 0.1927 \cdot \gamma - 0.0016 \cdot \gamma^2. \quad (39)$$

Видно, что зависимость $\alpha_{Si(спл)}$, $C_{Si(спл)}$ от γ носит экстремальный характер с максимумом при $\gamma = 40 - 70\%$. В экстремальных условиях $\alpha_{Si(спл)}$ составит - 84%, а $C_{Si(спл)}$ - 44,4% [194, 202].

Наблюдаемые экстремальные зависимости степени извлечения кремния в сплав и содержания Si в сплаве от γ нашли объяснение при визуальном наблюдении за состоянием колошника. Так при электроплавке руды с использованием магнетитового концентрата вместо стальной стружки было замечено интенсивное пенообразование расплава (рисунок 95)

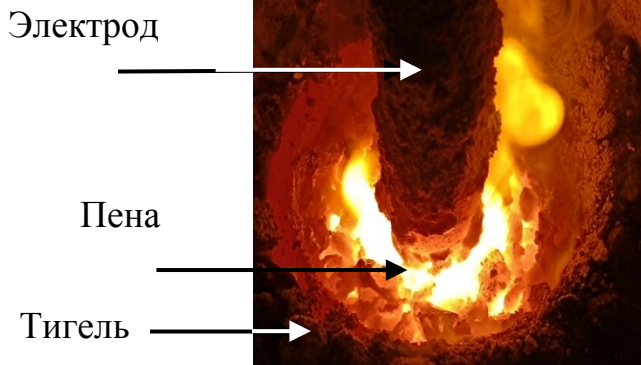


Рисунок 94 - Фотография плавки руды с образованием пены

Явления вспенивания расплавов наблюдается при пирометаллургическом получении различной продукции, в частности при выплавке стали при восстановлении металлов из шлаков, при плавке медных концентратов в отражательных печах и электроплавках, окисленных цинковых руд. Несмотря на различные точки зрения о механизме пенообразования основной причиной ее появления является скорость и количество образования в реакционной зоне при восстановительных процессах основного вспенивающего агента – пузырьков CO , а физико-химические свойства расплава, температура и адсорбционно-десорбционные процессы имеют второстепенное значение. Показано, что период зарождения в расплаве пены происходит, когда скорость образования пузырьков CO должна быть $>3-4 \text{ см}^3/\text{мин}$ на $/\text{см}^2$ площади расплава.

Пенообразование зависит от состава. Так как показано, что высота жидкой ванны при углетермической получении ферроникеля повышается с уменьшением отношения SiO_2/FeO , увеличения SiO_2/MgO , с уменьшением SiO_2/CaO , с увеличением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, увеличивается при повышении степени восстановления оксидов железа до FeO и элементарного железа. Причем во всех случаях пенообразование происходит, когда соблюдается неравенство:

$$V_{\text{под.}} > V_{\text{разр}} \quad (40)$$

где $V_{\text{под.}}$ – скорость подъема пузырьков CO на поверхность расплава;

$V_{\text{разр}}$ – скорость разрушения пузырька CO на поверхность расплава.

В нашем случае для снижения интенсивности вспенивания расплава необходимо уменьшить количество вспенивающего агента – CO за счет ограничения углетермического восстановления Fe_3O_4 - посредством замены железа магнетитового концентрат на железо стальной стружки.

Так при наблюдении состояния колошника нами было замечено, что режим активного пенообразования за счет выделения в расплаве вспенивающего агента (смесь газов, состоящая из CO , SO_2 , Zn_g , Pb_g) уменьшается, начиная с 40-60% степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки (рисунок 95)



Рисунок 95- Фотография плавки с образованием не активной пены

При увеличении γ интенсивность пены заметно снижается. В связи с этим левая часть зависимостей на рисунке 94 объясняется уменьшением

интенсивности пенообразования, а правая часть (с уменьшением извлечения кремния в сплав и концентрации этого металла) объясняется тем, что по мере увеличения γ , за счет замены железа Fe_3O_4 на железо стальной стружки повышается проводимость ванны, поэтому электроды занимают более высокую посадку. Колошник становится горячим (со свистами). За счет этого возрастают потери кремния с газами виде $\text{SiO}_{(g)}$.

Для поиска оптимальных условий, обеспечивающих получение марочного ферросилиция при максимальном извлечении кремния в сплав, был использован метод рототабельного планирования второго порядка.

Таблица матрицы исследований и результаты, полученные по рототабельному плану второго порядка показаны в приложении Е. В качестве независимых факторов использовали степень замены железа магнетита на железо стальной стружки (γ , %) и количество кокса (К, % от массы руды). Параметры оптимизации-степень извлечения кремния в сплав ($\alpha_{\text{Si(спл)}}$, %) и содержание в сплаве кремния ($\text{C}_{\text{Si(спл)}}$, %).

На основании данных таблицы были получены адекватные уравнения регрессий:

$$\alpha_{\text{Si(спл)}} = 36,319 - 1,107 \cdot \gamma - 0,241 \text{K} - 4,588 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma^2 - 4,633 \cdot 10^{-2} \cdot \text{K}^2 - 1,957 \cdot 10^{-2} \cdot \gamma \cdot \text{K}; \quad (41)$$

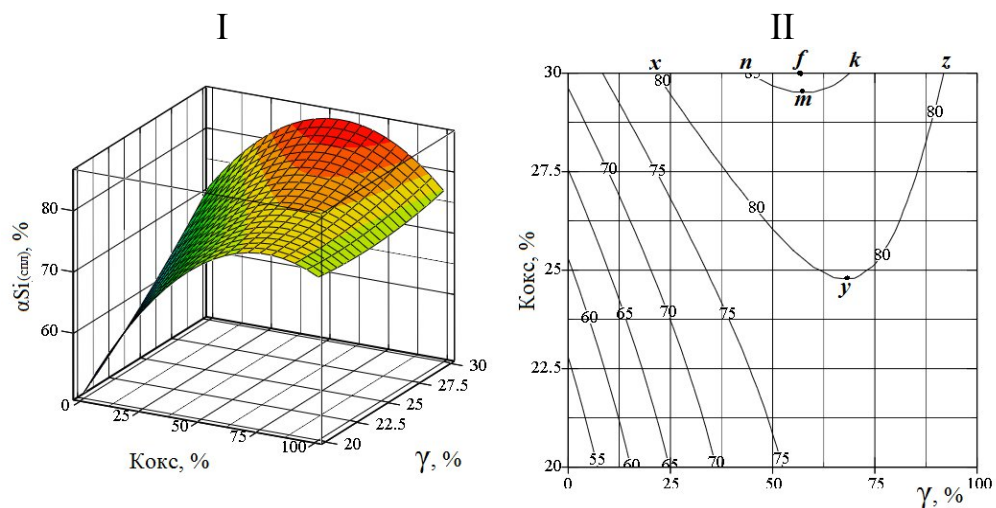
$$\text{C}_{\text{Si(спл)}} = 46,713 + 2,096 \cdot \gamma - 1,194 \cdot \text{K} - 1,765 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma^2 + 2,963 \cdot 10^{-2} \cdot \text{K}^2 - 4,035 \cdot 10^{-4} \cdot \gamma \cdot \text{K}. \quad (42)$$

Уравнения (41 и 42) являются адекватными, так как табличный критерий Фишера для 95% степени вероятности равен 6,59 для обоих уравнений больше расчетного (для первого уравнения критерий Фишера составляет 6,104, а для второго – 2,320) [195].

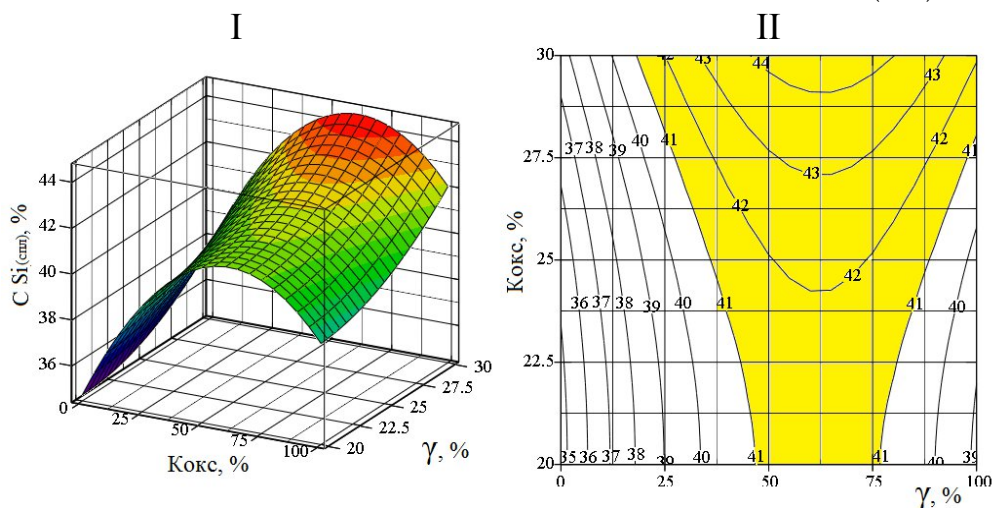
Все коэффициенты уравнения (41) исходя из критерия Стьюдента – значимые, а для уравнения (42) коэффициент при $\gamma \cdot \text{K}$ оказался незначимым (т.е. его влияние находится в пределах ошибки). Поэтому уравнения (42) имеет вид:

$$\text{C}_{\text{Si(спл)}} = 46,713 + 2,096 \cdot \gamma - 1,194 \cdot \text{K} - 1,765 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma^2 + 2,963 \cdot 10^{-2} \cdot \text{K}^2 \quad (43)$$

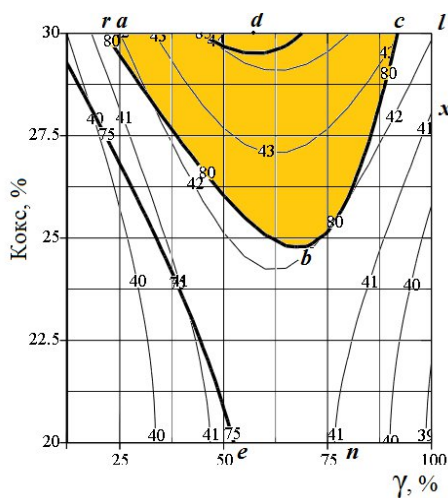
Используя уравнения (41 и 43) построены объёмные и плоскостные изображения зависимости $\alpha_{\text{Si(спл)}} = f(\gamma, \text{K})$ и $\text{C}_{\text{Si(спл)}} = f(\gamma, \text{K})$, которые показаны на рисунке 97 и 98. Из рисунка 97 видно, что $\alpha_{\text{Si(спл)}} \geq 80\%$ (до 85,3%) наблюдается в области *xyzf*, а $\alpha_{\text{Si(спл)}} \geq 80\%$ (до 85,3%) возможно в более узких пределах γ и К в области *nmkz*. Характер изменения $\text{C}_{\text{Si(спл)}}$ от γ и К во многом подобен влиянию γ и К на $\alpha_{\text{Si(спл)}}$. Причем ферросилиций марки FeSi45 с содержанием 42,57-43,79% образуется в затемненной объём рисунка 98 (В), то есть при 23,6-100% γ и 20-30% К. Для определения условий получения марочного ферросилиция и высокой степени извлечения в него кремния было проведено совмещение рисунков 96 (II) и 97 (II), которое показана на рисунке 98 [195]. Для уровня $\alpha_{\text{Si(спл)}} \geq 80\%$ и $\text{C}_{\text{Si(спл)}} \geq 41\%$ плавка должна проводится в заштрихованной области рисунка 96. Эти условия приведены в таблице 33.



І-объёмное изображение, ІІ-горизонтальный разрез поверхности отклика
Рисунок 96- Влияние γ и количества кокса на $\alpha_{Si(спл)}$



І-объёмное изображение, ІІ-горизонтальный разрез поверхности отклика
Рисунок 97- Влияние γ и количества кокса на $C_{Si(спл)}$



(—) - $\alpha_{Si(спл)}$, (—) - $C_{Si(спл)}$

Рисунок 98- Совмещенная картина влияния γ и К на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$

Таблица 33. Технологические параметры по границам области *abcd* рисунка 99

Точка на рисунке 5	γ , %	K, %	$\alpha_{Si(спл)}$, %	$C_{Si(спл)}$, %
a	20,9	30,0	80,0	41,8
b	68,6	24,9	80,0	42,3
c	91,8	30,0	80,0	43,0
d	56,6	30,0	85,4	44,6

Из таблицы 33 следует, что ферросилиций выплавленный из шихты, содержащей 24,9-30% кокса со степенью замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки от 20,9 до 91,8% и содержит 41,8-44,6% Si при этом степень извлечения кремния в сплав 80-85,4% [195]. Ферросплав выплавленный при 50% γ и 25% кокса и его РЭМ-анализ показан на рисунке 99.

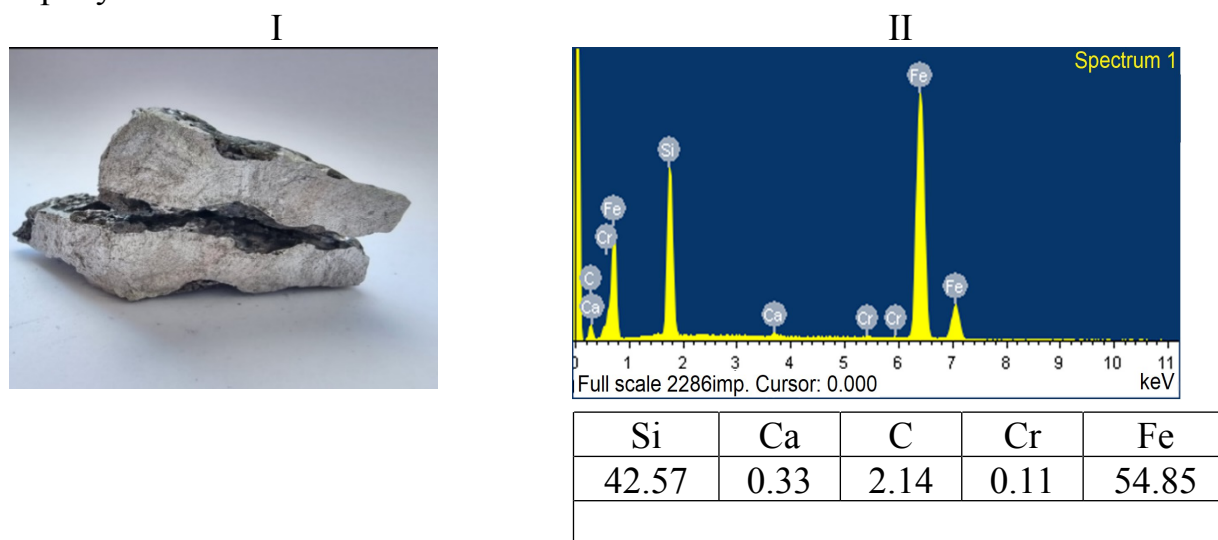
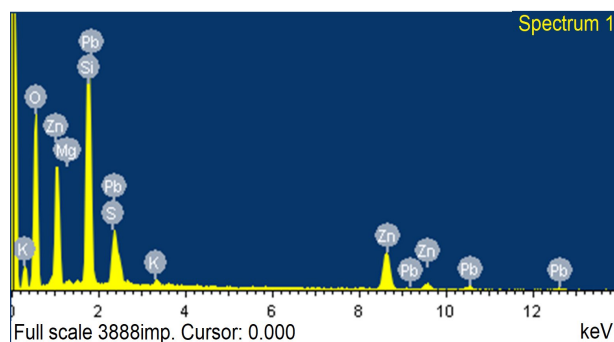


Рисунок 99 - Фотография (I) и РЭМ - анализ (II) сплава

Из РЭМ – анализа видно, что сплав содержит – 42,57 % Si. Плотность выплавленного ферросплава составила 4,94 г/см³. Используя уравнения (43) определили, что в сплаве содержится 43,79% кремния. Исходя из анализов ферросплава следует, что возгоны по содержанию кремния он соответствует ферросилицию марки FeSi45 [203]. На рисунке 101 показаны фотография возгонов, собранных на электрод держателе и их РЭМ- анализ, из которого следует, что они содержат 29,4% цинка и 15,1% свинца.

I

II



Zn	Pb	Si	S	K	Mg	O
29.4	15.1	19.4	1.25	0.51	0.48	33.86

Рисунок 100 - Фотография (I) и РЭМ анализ (II) возгонов

Проведенные исследования позволяет установить, что:

- зависимости степени извлечения кремния в сплав и концентрации в нем кремния от степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружкой носят экстремальный характер, которые объясняются степенью развития пенообразования;

- ферросилиций марки FeSi45 (41,8-44,6% Si) образуется из руды Шалкия при степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки от 20,9 до 91,8%, со степенью извлечения кремния в сплав 80-85,4%; а возгоны плавки содержат 29,4% цинка и 15,1% свинца. Получен Патент на изобретение № 36683 KZ «Способ переработки высококремнистых сульфидных свинцово – цинковых руд» [203], в приложении Ж.

Результаты исследований, приведенных в настоящем разделе опубликованы нами в [195,201,202,203,204].

4.3 Кинетика извлечения кремния из цинксодержащих руд Шалкия и хвостов ее обогащения

Исследования, результаты которых были описаны выше проводились в одном временном режиме – (60 минут от начала загрузки шихты). Для определения закономерностей степени перехода кремния в сплав из окисленной, сульфидной руды и хвостов обогащения сульфидной руды были проведены тигельные плавки четырех видов шихт при различной продолжительности плавки: 15, 30, 50 и 60 минут. Шихты составлялись таким образом, чтобы содержания кремния в сплаве было равным 41-43% [205]. Исходя из материалов, приведенных в разделах 4.1-4.2 плавка проводилось со следующими шихтами:

Шихта №1 Руда окисленная руда + кокс + ст. стружка + магнетитовый концентрат + сульфидная руда;

Шихта №2 Хвосты обогащения + кокс + ст. стружка + магнетитовый концентрат + сульфидная руда;

Шихта №3 Руда сульфидная + кокс + ст. стружка + магнетитовый концентрат;

Шихта №4 Руда сульфидная + кокс + ст. стружка;

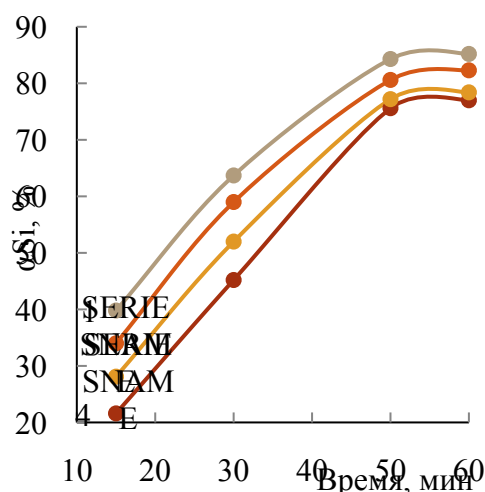
В таблице 34, 35 и на рисунках 102 и 103 приведены результаты исследований влияния времени плавки на степень (α_{Si} , %) и скорости (V_{Si} , %) извлечения кремния в сплав. Из результатов исследований следует, что независимо от состава шихты плавку их необходимо проводить в течение 50-60 минут, а также добавление магнетитового концентрата к шихте №1, 2, 3 позволяет повысить степень извлечения кремния в сплав, особенно в первый период процесса. Наибольшая степень восстановления кремния в сплав (85,2% за 60 мин) происходит при плавке шихты № 1, содержащей смесь окисленной и сульфидной руды в присутствии магнетитового концентрата, стальной стружки и кокса. Повышение скорости извлечения кремния из шихты, содержащей окисленную руду объясняется тем, что восстановление ZnO с углеродом более интенсивное, чем ZnS

Таблица 34. Влияния времени плавки на степень извлечения в сплав α_{Si} , %

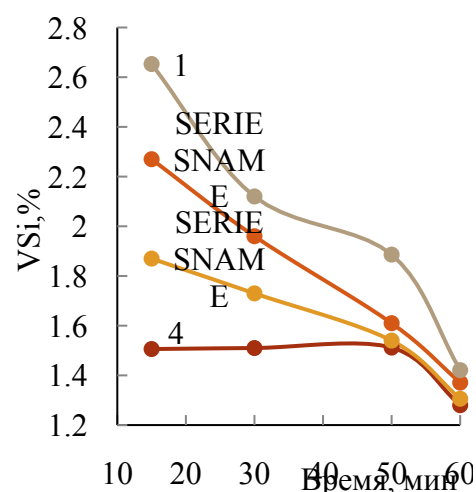
№ шихты	Время, мин.			
	15	30	50	60
1	39,8	63,7	54,3	85,2
2	34,0	59,0	80,6	82,3
3	28,1	52,0	77,2	78,4
4	22,6	45,2	75,6	77,0

Таблица 35. Влияния времени плавки на скорости извлечения в сплав V_{Si} , %

№ шихты	Время, мин.			
	15	30	50	60
1	2,65	2,12	1,886	1,421
2	2,27	1,9	1,61	1,371
3	1,87	1,73	1,54	1,3
4	1,506	1,51	1,512	1,28



Номера у линий соответствуют номерам шихт таблицы 1
Рисунок 101- Влияние времени и состава шихт на степень извлечения кремния в сплав



Номера у линий соответствуют номерам шихт таблицы 1
Рисунок 102- Влияние времени и состава шихт на скорость извлечения кремния в сплав

Наблюдаемое увеличение степени извлечения кремния в ферросплав в присутствии магнетитового концентрата объясняется различной удельным электросопротивлением стальной стружки и магнетитового концентрата [205]. У стальной стружки она больше, чем у магнетита (соответственно $0,108 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$, $250 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$). Ввод магнетитового концентрата в смесь шихты увеличивает сопротивление ванны печи. При этом для поддержания необходимой мощности печи электроды перемещаются вниз. Фильтрующий слой шихты за счет этого возрастает, потери кремния с газообразным $\text{SiO}_{(g)}$ уменьшаются, а переход кремния в сплав – возрастает. Различный характер имеют зависимости $V_{\text{Si}} = f(\text{время})$ при электроплавке шихт с разным составом ингредиентов. Так, электроплавка шихты №4 в отсутствии магнетитового концентрата практически во всем временном интервале (до 50 минут) характеризуется постоянной скоростью ($1,506\text{--}1,512\%$ /мин), а затем скорость заметно снижается [205]. В соответствии с [206] такой характер кинетической кривой, по всей вероятности, объясняется первоначальным протеканием процесса в кинетическом режиме, а затем в переходном. Плавки в присутствии магнетитового концентрата во всем временном интервале процесс сопровождается постоянным снижением скорости. Исходя из [206] такой характер изменения скорости связан с протеканиями процесса в переходной или диффузионной области.

Необходимо отметить, что в начальный период плавки (15 минут) скорость извлечения кремния в сплав из окисленной руды в присутствии сульфидной руды и магнетитового концентрата больше $2,65/1,87=1,42$ раза, чем при плавке сульфидной руды в отсутствии окисленной руды. Из сравнения скоростей извлечения кремния в сплав из окисленной руды со скоростью извлечения кремния из хвостов обогащения следует, что скорость окисленной

руды выше чем из хвостов $2,65/2,27=1,17$ раза , тогда как в момент окончания плавки (60 минут) скорости перехода кремния из них в сплав выравниваются.

Результаты исследований, приведенных в настоящем разделе опубликованы нами в [205].

4.4 Укрупненно-лабораторные испытания электроплавки хвостов обогащения руды Шалкия

Электроплавка хвостов обогащения Шалкия проводилась с шихтами двух составов, показанных в таблице 36.

Таблица 36. Состав шихт электроплавов, %

п/п	Наименование	Шихта №1	Шихта №2
1	Сульфидная руда Шалкия	32	33,4
2	Хвосты обогащения руды Шалкия	32	33,4
2	Стальная стружка	14	9,7
3	Кокс	17,2	18,5
4	Магнетитовый концентрат	-	3,2
5	Кварцит	4,8	1,9

Для плавки использовали сырье следующих фракций: дробленая руда (1-2см), гранулированные хвосты обогащения - (0,5-1 см), кокс, стальная стружка, кварцит - (1-1,5 см), гранулированный магнетитовый концентрат - (1-1,5 см). Шихты отличались тем, что в шихте второго состава присутствовал магнетитовый концентрат (доля замены железа стальной стружки на железо магнетитового концентрата составило 20%) [207].

Масса шихты первого состава составила 25 кг, второго - 27 кг. Фотографии подготовленных к электроплавке шихт показаны на рисунке 103.

I



II



I-шихта состава №1, II-шихта состава №2,

Рисунок 103 - Фотографии подготовленных шихт

Описание методики проведения укрупненно-лабораторных испытаний, схема установки приведены в главе 2.6. настоящей диссертации.

Перед плавки шихты проводили розжиг печи дугой, горячей между электродом и графитовым подинным электродом. Розжиг печи проводили в течение 5 часов при напряжении 25-45 вольт и силе тока 300-800 ампер.

На рисунке 104 и 105 показаны фрагменты плавов шихт обоих составов [207].



IV



V



VI



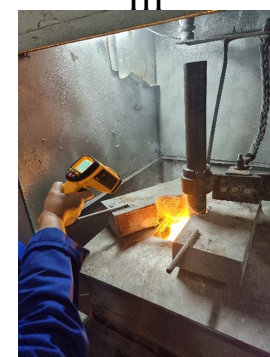
I-розжиг печи, II- загрузка печи шихтой, III-корректировка плавки,
IV - V- слив расплава, VI-возгоны рукавного фильтра
Рисунок 104- Фрагменты электроплавки руды месторождения Шалкия
совместно с хвостами обогащения и стальной стружкой



IV



V



VI



I-розжиг печи, II- загрузка печи шихтой, III-IV -плавка шихты, с замером температуры, V- слив расплава, VI- возгоны рукавного фильтра

Рисунок 105- Фрагменты электроплавки руды месторождения Шалкия совместно с хвостами обогащения стальной стружки и магнетитовым концентратом

На рисунках 106 и 107 показаны фотографии продуктов плавки, а на рисунках 108 и 109 РЭМ анализ продуктов плавки (сплавов и возгонов)



Рисунок 106- Фотографии сплава (А) и возгонов (В) шихты первого состава

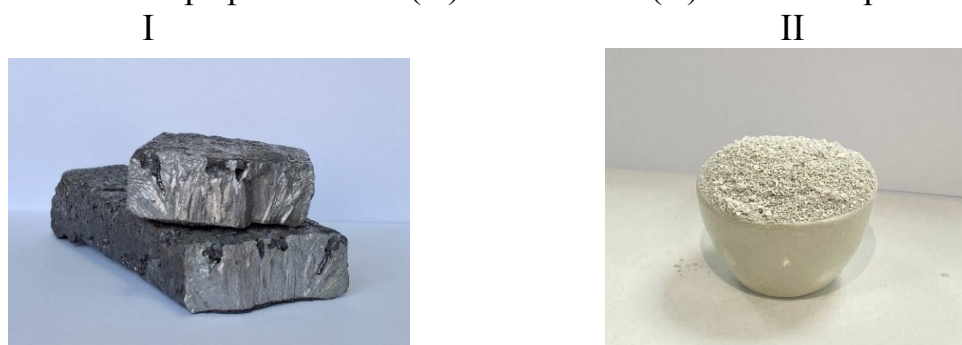
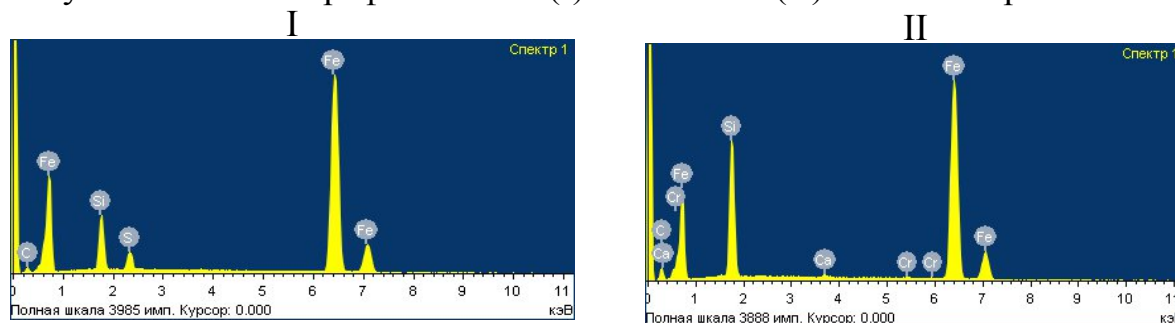


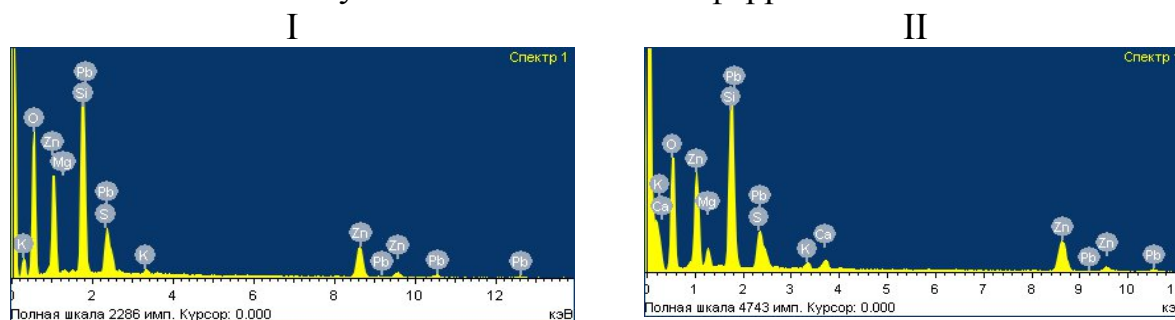
Рисунок 107- Фотографии сплава (I) и возгонов (II) шихты второго состава



	C	Si	S	Fe	Ca	Cr
Шихта №1	0,85	41,3	0,79	56,51	-	-
Шихта №2	1,15	43,0	-	51.59	0,57	0,68

I – шихта№1, II- шихта№2

Рисунок 108- РЭМ анализ ферросплавов



	O	Si	Zn	Pb	K	S	Mg	Ca
--	---	----	----	----	---	---	----	----

Шихта №1	47,01	15,25	25,1	10,0	0,92	0,87	0,95	-
Шихта №2	47,63	13,85	24,0	9,5	1,0	1,08	1,15	1,19

Рисунок 109- РЭМ анализ возгонов

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний электроплавов шихт показаны в таблице 37

Таблица 37. Технологические показатели электроплавов руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения

Показатели	Шихта №1 (без магнетита)	Шихта №2 (с магнетитом)
Масса проплавленной шихты, кг	25	27
Электрические параметры:		
при разогреве печи		
сила тока, А	300-800	500-700
напряжение, В	30-45	25-30
при плавке шихты		
сила тока, А	400-900	650-800
напряжение, В	30-40	30-40
Температура, °С		
расплава при сливе	1510-1630	1580-1625
колошника	990-1100	940-1586
газохода	520-590	550-590
инерционного пылеуловителя	230-250	266-250
кулера 1	155-180	140-170
кулера 2	1205155	125-145
кулера 3	80-100	80-110
рукавного фильтра	60-80	60-80
Извлечение, %		
кремния в сплав	79-82	83-86
цинка в возгоны	98,4-99,3	95,2-99,7
свинца в возгоны	98,0-98,2	98,5-99,0
Содержание в продуктах, %:		
кремния в ферросплаве	30,0-38,0; 41,0-41,6	38,0-46,0
цинка в возгонах	24,0-31,0	23,5-25,1
свинца в возгонах	9,5-10,1	9,5-10,0
Выход от массы руды и хвостов, %:		
ферросплава	48,0	50,0
возгонов	9,4	10,22

Из результатов исследований следует, что при плавке руды и хвостов с коксом и стальной стружкой происходит образование ферросилиция марок FeSi25 и FeSi45 с извлечением в сплав 79-82% кремния, а также возгонов, содержащих до 31% цинк и 10,1% свинец [207]. В присутствии магнетита образуется ферросилиций марки FeSi45 с извлечением 83-86% кремния и возгоны содержанием до 25,1% цинка и 10 % свинца. При плавке шихт в возгоны извлекаются 98,4-99,7% цинк и 98,0-99% свинец. Из 1т цинксодержащего сырья образуется 0,46-0,49 т ферросилиция марки FeSi45 и 0,11-0,13% возгонов, содержащий цинк и свинец.

Акт проведенных испытаний приведен в приложении 3.

Результаты исследований, приведенных в настоящем разделе опубликованы нами в [207].

Выводы по главе 4

На основании проведенных исследований по прямой электроплавке руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения можно сделать следующие выводы: извлечение кремния в сплав при электроплавке окисленной руды Шалкия и хвостов ее обогащения в присутствии магнетита протекает в переходном режиме; повышение скорости извлечения кремния из шихты, содержащей окисленную руду объясняется тем, что восстановление ZnO с углеродом более интенсивное, чем ZnS; электроплавка сульфидной руды с получением кремнистого ферросплава в отсутствии магнетитового концентрата проходит с постоянной скоростью первоначально в кинетическом режиме, а затем в переходном.

Проведенные укрупненно - лабораторные испытания показали принципиальную возможность переработки электроплавкой хвостов обогащения руды Шалкия в смеси с сульфидной рудой одновременным получением кремнистых ферросплавов и возгонов, содержащих цинк и свинец в частности:

- из смеси хвостов обогащения со стальной стружкой, коксом сульфидной рудой выплавляется ферросилиций марок FeSi25 и FeSi45 с извлечением в него 79-82% кремния и возгоны, содержащие 24-31% цинк и 9,5-10,1 % свинец с извлечением в них 98,4-99,31% цинка и 98-98,2 % свинца;

- из смеси хвостов обогащения с магнетитовым концентратом, коксом, стальной стружки и сульфидной рудой выплавляется ферросилиций марки FeSi45 с извлечением в него 83-86% Si и возгоны, содержащие 23,5-25,1% Zn и 9,0-10,0 % Pb с извлечением в них 99,2-99,7% Zn и 98,5-99 % Pb;

5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСИЛИЦИЯ И ЦИНКОВЫХ ВОЗГОНОВ ИЗ РУД ШАЛКИЯ И ХВОСТОВ ЕЕ ОБОГАЩЕНИЯ

На рисунке 110 приведена схема созданной технологии комплексной переработки окисленного руды Шалкия и хвостов обогащения

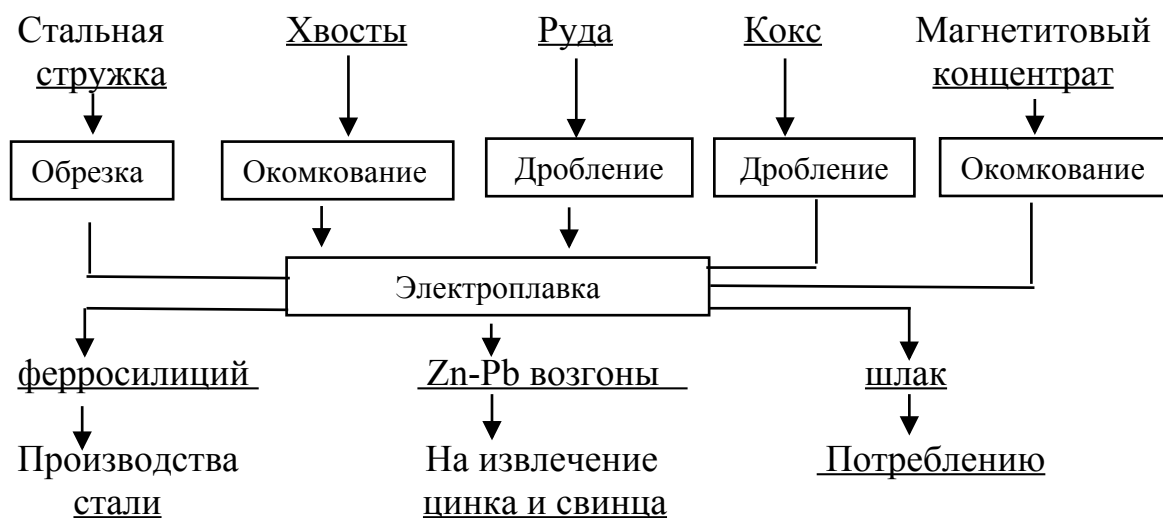


Рисунок 110- Разработанная технологическая схема переработки руды с получением Zn-Pb возгонов

5.1 Переработка окисленной руды

Исходные данные

Количество смеси окисленной и сульфидной руд, т	1
Отношение сульфидной руды к окисленной	9
Количество окисленной руды, т	0,1
Количество сульфидной руды, т	0,9
Содержание:	2,7
цинка в окисленной руде, %	
цинка в сульфидной руде, %	4,0
свинца в окисленной руде, %	1,3
свинца в сульфидной руде, %	1,5
кремния в окисленной руде, %	24,0
кремния в сульфидной руде, %	23,0
цинка в возгонах, %	30,0
свинца в возгонах, %	11,0
кремния в ферросилиций, %	42,0

Степень извлечения:

цинка и свинца в возгоны, % 98
кремния в ферросилиций, % 85

Количество образующихся возгонов, т
 $(0,9 \cdot 0,04 + 0,1 \cdot 0,027) \cdot 0,98 / 0,3$ 0,1264

Количество образующихся ферросилиция, т
 $(0,9 \cdot 0,23 + 0,1 \cdot 0,24) \cdot 0,85 / 0,42$ 0,4675

Себестоимость

Себестоимость электроплавки смеси окисленной и сульфидной руды Шалкия показано в таблице 38

Таблица 38. Себестоимость электроплавки 1 т руды

Статьи затрат	Един. измер.	Количество	Цена, тенге	Сумма, тенге
1. Сырье				
Руда окисленная	т	0,1	600	60
Руда сульфидная		0,9	600	540
Кокс		0,27	122 000	32 940
Стальная стружка		0,25	70 000	17 500
Магнетитовый концентрат		0,09	34 000	3060
Итого по статье 1				54 100
2. Электроэнергия	кВт·час			
Технологическая		$4700 \cdot 0,4675$	30	65919
- силовая		$65919 \cdot 0,1$		6592
Итого по статье 2				72511
3. Условно- постоянные расходы -30% от суммы статьи (1+2)		$(54100 + 72511) \cdot 0,3$		37983
Сумма затрат				164 594
4. Неучтены расходы - 10% от суммы затрат		$164594 \cdot 0,1$		16459
Итого				181 053

Стоимость продукции

Ферросилиция: $538\,570 \cdot 0,4675 = 251\,781,4$ тенге

Возгонов:

Zn в возгонах $0,1185 \cdot 0,3 \cdot 3048 \cdot 511 \cdot 0,3 \cdot 0,5 = 8305,5$ тенге

Pb в возгонах $0,1185 \cdot 0,11 \cdot 1970 \cdot 0,11 \cdot 510 \cdot 0,5 = 720,3$ тенге

где 3048 и 1970- соответственно цена 1т цинка и 1т свинца на LME.Lead [1],

511-цена = \$США в тенге; 0,0 и 0,11 соответственно концентрация цинка и свинца в возгонах, доли 1, 0,5- коэффициент, учитывающий снижение цены 1т металлов в возгонах

Общая стоимость продукции:

$$251\,781,4 + 8305,5 + 720,3 = 260\,807,2 \text{ тенге}$$

Доля стоимости цветных металлов составляет 3,6%, ферросилиция-96,4%

Срок окупаемости, экономическая эффективность, рентабельность

Для определения срока окупаемости ($C_{ок}$) инвестиции необходимо рассчитать прибыль (Π) по формуле:

$$\Pi = C_T - [C_c + 0,15(И_n)]$$

где C_T и C_c – соответственно стоимость продукции и себестоимость переработки тенге 1т руды

$И_n$ – объем удельных инвестиции на 1 т руды, тенге

0,15 – нормативный коэффициент и эффективности инвестиций

Объем удельных инвестиций составляет 153 600 тенге

Прибыль при переработке 1 т смеси руды составит:

$$\Pi = 260\,807,7 - [181\,053 + 0,15(153600)] = 56\,714,7 \text{ тенге}$$

Срок окупаемости инвестиций составит

$$C_{ок} = И_n / \Pi = 153600 / 56\,714,7 = 2,71 \text{ года (принимаем 3 года)}$$

Экономическая эффективность производства ($ЭЭ$) составит

$$ЭЭ = 1 / C_{ок} = 0,33$$

Рентабельность производства (P) с учетом, что стоимость нормируемых оборотных фондов ($ОН$) принята в размере 15% от $И_n$ будет равна:

$$P = [\Pi / (И_n + ОН)] \cdot 100 = [56714,7 / (153600 + 0,15 \cdot 153600)] \cdot 100 = 32,1\%$$

При переработке в год 200 000 т смеси руд прибыль составит:

$$200\,000 \cdot 56\,714,7 / 511 = 22,2 \text{ млн \$США}$$

5.2 Переработка хвостов обогащения

Исходные данные

Количество смеси хвостов и руды, т	1
Отношение хвостов к руде	1
Количество хвостов обогащения, т	0,5
Количество руды, т	0,5
Содержание:	1,7

цинка в хвостах, %	
цинка в руде, %	4,0
свинца в хвостах, %	0,9
свинца в руде, %	1,5
кремния в хвостах, %	25,8
кремния в руде, %	23,0
цинка в возгонах, %	24,0
свинца в возгонах, %	10,0
кремния в ферросилиций, %	41,0
Степень извлечения:	98,0
цинка и свинца в возгоны, %	
кремния в ферросилиций, %	82,0
Количество образующихся возгонов, т	
$(0,5 \cdot 0,04 + 0,5 \cdot 0,017) \cdot 0,98 / 0,24$	0,1163
Количество образующихся ферросилиция, т	
$(0,5 \cdot 0,23 + 0,5 \cdot 0,258) \cdot 0,82 / 0,41$	0,488

Себестоимость

Себестоимость электроплавки смеси хвостов и руды Шалкия показано в таблице 39

Таблица 39. Себестоимость электроплавки 1 т руды

Статьи затрат	Един. измер.	Количес тво	Цена, тенге	Сумма, тенге
1. Сырье				
Хвосты обогащения	т	0,5	200	100
Руда сульфидная		0,5	600	300
Кокс		0,28	122 000	34 160
Стальная стружка		0,28	70 000	19 600
Магнетитовый концентрат		0,09	34 000	3060
Итого по статьи 1				57 220
2. Электроэнергия	кВт·час			
Технологическая		$4700 \cdot 0,488 = 2293,6$	30	68808,0
- силовая		$68808 \cdot 0,1$		6881
Итого по статьи 2				75 689
3. Условно- постоянные расходы -30% от суммы статьи (1+2)		$(57220 + 75689) \cdot 0,3$		39 873
Сумма затрат поз. 1.2.3				172 782
4. Неучтенные расходы		$172 782 \cdot 0,1$		17 278

-10% от суммы затрат				
Итого				190 060

Стоимость продукции

Ферросилиция: $538570 \cdot 0,488 = 262\,822,2$ тенге

Возгонов:

Zn в возгонах $0,1103 \cdot 0,24 \cdot 3048 \cdot 511 \cdot 0,24 \cdot 0,5 = 4947,7$ тенге

Pb в возгонах $0,1103 \cdot 0,1 \cdot 1970 \cdot 0,1 \cdot 511 \cdot 0,5 = 553$ тенге

где 3048 и 1970- соответственно цена 1т цинка и 1т свинца на LME.Lead [1], 511-цена = \$США в тенге; 0,0 и 0,11 соответственно концентрация цинка и свинца в возгонах, доли 1, 0,5- коэффициент, учитывающий снижение цены 1т металлов в возгонах

Общая стоимость продукции:

$262\,822,2 + 4947,7 + 553 = 268\,322,9$ тенге

Доля стоимости цветных металлов составляет 3,6%, ферросилиция- 96,4%

Срок окупаемости, экономическая эффективность, рентабельность

Для определения срока окупаемости ($C_{ок}$) инвестиции необходимо рассчитать прибыль (Π) по формуле:

$$\Pi = C_T - [C_c + 0,15(И_n)]$$

где C_T и C_c – соответственно стоимость продукции и себестоимость переработки тенге 1т хвостов обогащения

$И_n$ – объем удельных инвестиции на 1 т хвостов обогащения, тенге

0,15 – нормативный коэффициент и эффективности инвестиций

Объем удельных инвестиций составляет 153 600 тенге

Тогда прибыль при переработке 1 т смеси хвостов обогащения с рудой составит:

$$\Pi = 268\,322,9 - [190\,060 + 0,15(153600)] = 55\,223 \text{ тенге}$$

Срок окупаемости инвестиций составит

$$C_{ок} = И_n / \Pi = 153600 / 55\,223 = 2,8 \text{ года (принимаем 3 года)}$$

Экономическая эффективность производства (ЭЭ) составит

$$ЭЭ = 1 / C_{ок} = 0,33$$

Рентабельность производства (Р) с учетом, что стоимость нормируемых оборотных фондов (ОН) принята в размере 15% от $И_n$ будет равна:

$$R = [\Pi / (И_n + ОН)] \cdot 100 = [55\,223 / (153600 + 0,15 \cdot 153600)] \cdot 100 = 31,3\%$$

При переработке в год 200 000 т смеси хвостов обогащения с рудой прибыль составит:

$$200\,000 \cdot 55\,223 / 511 = 21,61 \text{ млн \$США}$$

Выводы по главе 5

Технико –экономические расчеты, выполненные для переработки окисленной руды месторождения Шалкия и хвостов обогащения руды Шалкия электроплавкой с получением ферросилиция и возгонов, содержащих цинк и свинец, свидетельствует, что разработанный нами способ характеризуется следующими показателями:

1. Себестоимость электроплавки 1 т окисленной руды -260 807,2 тенге
2. Себестоимость электроплавки 1 т хвостов обогащения-268 322,9 тенге
3. Прибыль при переработке 1 т смеси руды -56 714,7 тенге
4. Прибыль при переработке 1 т хвостов обогащения-55 223 тенге
5. Срок окупаемости инвестиций -3 года
6. Экономическая эффективность производства – 0,33%
7. Рентабельность производства – 31,3-32,1%
8. При переработке в год 200 000 т смеси руд прибыль - 22,2 млн \$США
9. При переработке в год 200 000 т хвостов с рудой прибыль - 21,61 млн \$США

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований.

По традиционной технологии извлечение цинка из сульфидной руды Шалкия в катодный цинк не превышает 65-70 %. Хвосты обогащения и окисленные руды не перерабатываются, а хранятся в отвалах. В работе приведены результаты теоретических и прикладных исследований переработки окисленной руды Шалкия, хвостов ее обогащения и их смесей электроплавкой с одновременным получением марочного ферросилиция и возгонов, содержащих цинк и свинец. На основании расчета изменения свободной энергий Гиббса показано, что восстановление цинка и свинца из сульфидов присутствующих в хвостах совместно магнетита происходит при значительно меньшей температуре, чем в его отсутствии. Полный термодинамический анализ, проведенный компьютерным моделированием показал, что восстановление сульфида цинка углеродом в присутствии Fe_3O_4 имеет ступенчатый характер с участием в восстановлении цинка элементарного железа и FeO . Используя метод сопряжения термодинамического моделирования и рототабельного планирования исследований второго порядка найдены основные закономерности получения ферросилиция и извлечения цинка, свинца в газовую фазу из окисленной руды Шалкия, хвостов обогащения и их смесей:

- ферросилиций образуется при температуре более 1300°C ; ферросилиций состоит: Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2.33}$, $\text{FeSi}_{2.43}$ и Si ;

- в присутствии углерода и магнетита при $1700-1900^\circ\text{C}$ степень извлечения кремния в сплав уменьшается в следующим сырьевом ряду: окисленная руда (76-83%), смесь из окисленной руды и хвостов обогащения (64-81%), смесь хвостов и сульфидной руды (65-72%), смесь из окисленной и сульфидной руды (55-63%); не полная степень извлечения кремния в сплав объясняется образованием газообразного SiO , с которым теряется до 27% кремния, при этом в газ переходит не менее 98% Zn и 90% Pb .

Анализ экспериментально полученных 3D и плоскостных изображений степени извлечения кремния в сплав, содержания кремния в нем позволил установить оптимальные технологические параметры переработки руды и хвостов.

Электроплавка окисленной руды Шалкия и хвостов обогащения в присутствии стальной стружкой с и магнетитовым концентратом позволяет получать ферросилиций марки FeSi45 с низким содержанием серы. При этом электроплавка сопровождается явлением пенообразования расплава. Замена железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки сопровождается не активным пенообразованием и увеличением степени извлечения концентрации кремния до 80-85% в ферросилиций марки FeSi45 .

Увеличение скорости извлечения кремния в ферросплав при электроплавке окисленной руды совместно с магнетитовым концентратом в сравнении с плавкой хвостов обогащения и сульфидной рудой с магнетитовым

концентратом объясняется тем, что восстановление ZnO с углеродом более интенсивное, чем ZnS . Процесс извлечения кремния в обоих случаях приводит в переходной или диффузионной области. Установлено, что извлечения кремния в ферросплав из сульфидной руды происходит в кинетическом режиме.

Электроплавка окисленной руды Шалкия с магнетитовым концентратом, стальной стружкой, кокса, сульфидной рудой позволяет извлечь в сплав 80-90% кремния получать ферросилиций марки FeSi45 с 41-46% Si, а также возгоны с 41% ΣZn и Pb.

Оценка полноты решений поставленных задач. Найдены оптимальные параметры позволяющие электроплавкой хвостов обогащения с магнетитовым концентратом, стальной стружкой, кокса, сульфидной рудой получать ферросилиций марки FeSi45 (43,3-46,3% Si) с извлечением в него до 80,0% кремния и возгоны с содержанием 39,0% ΣZn и Pb; из сульфидной руды в присутствии магнетитового концентрата, стальной стружки и кокса также выплавляется ферросилиций марки FeSi45, однако степень извлечения кремния в сплав (85%) меньше чем из окисленной руды, возгоны этой плавки содержат 44,5% ΣZn и Pb

Проведенные укрупненно-лабораторные испытания на печи мощностью 45 кВт·А со сливом расплавов и улавливанием возгонах последовательно в инерционном пылеуловителе, газовых холодильниках и рукавном фильтре показали, что при плавке хвостов обогащения совместно с коксом и стальной стружкой, магнетитовым концентратом, сульфидной рудой в ферросилиций марки FeSi45 (38-46%) извлекается 76-86% кремния. Независимо от вида перерабатываемого цинксодержащего сырья в возгоны, содержащие 23,5-31% цинка и 9-10% свинца извлекается почти полностью цинк (98,4-99,7%) и свинец (98,0-99,3%). Из 1т цинксодержащего сырья образуется 0,46-0,49 т ферросилиция марки FeSi45 и 0,11-0,13% возгонов, содержащий цинк и свинец.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов. Созданный способ переработки цинк-свинец-кремнийсодержащих руд может быть использован для переработки других подобных руд, например, руд месторождения Жайрем, содержащих 3-5% ΣZn и Pb и до 70 SiO_2

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Выполненные для переработки 200 000 т смесей окисленной руды Шалкия, хвостов обогащения совместно с сульфидной рудой показали, что годовая прибыль составит 21,6-22,2 млн \$ США, срок окупаемости инвестиций- 3 года, экономическая эффективность производства – 0,33%, рентабельность -31,3-32,1%.

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

1. Возможность переработки окисленной руды Шалкия, хвостов обогащения сульфидной руды с высоким технико-экономическим показателем

2. Повысить степень комплексного использования сырья за счет более высокого извлечения цинка, свинца, а также получения из нерудной составляющей гостированной продукции –ферросилиция марок FeSi25 и FeSi45.

3. Частично снизить расход дефицитной стальной стружки недефицитным и с меньшей стоимостью (по железу) магнетитовым концентратом.

По результатам диссертационных исследований опубликовано 16 печатных работ, из них 6 статей в международных рецензируемых научных журналах, входящие в БД Scopus/Web of Science. Список опубликованных работ, Приложение М.

Результаты работы апробированы на Международной Зимней школе «Физико-химия и перспективные направления в энерго-ресурсосберегающих технологиях силикатов и металлургии». Приложение К.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решение: аналитический обзор. –Алматы: Print-S, 2004. –219с.
- 2 Цинк - Геологическая служба США, Обзоры минерального сырья, январь 2023 г. <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/zinc-production-by-country>
- 3 Колмачихина О.Б., Польшгалов С.Э., Лобанов В.Г., Маковская О.Ю. Минерально-сырьевая база цветной металлургии. –Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2022. –90 с.
- 4 Отраслевой портал горно-металлургической промышленности. Metal Mining info. <https://metalmininginfo.kz/archives/2505>, <https://adilet.zan.kz/rus/docs/P23000000921>, <https://www.globaldata.com/data-insights/mining/global-production-of-zinc>
- 5 Казиндустрия. ТОО «КазЦИНК». <https://dknews.kz/ru/ekonomika/105991-v-kazahstane-ezhegodno-proizvoditsya-300-tysyach-tonn>
- 6 Беспаяев Х.А., Мирошниченко Л.А. Атлас моделей месторождений полезных ископаемых. –Алматы: Наука, 2004. –135 с.
- 7 Свойства, потребление и производство основных видов минерального сырья. Кокшетау: Комитет геологии и охраны недр, 2003. –252 с.
- 8 Никитиченко И.И. Полезные ископаемые Казахстана. Объяснительная записка к карте полезных ископаемых Казахстана масштаба 1:1000000. –Кокшетау: Комитет геологии и недропользования МЭМР РК, 2002. –188 с.
- 9 Сырьевая база свинца и цинка, меди, золота Казахстана (материалы семинара-совещания). –Алматы, 2002. –100с.
- 10 Кажегельдин А.М., Беспаяев Х.А., Егембаев К.М., Мирошниченко Л.А. Месторождения свинца и цинка Казахстана: справ. –Алматы, 1997. –152 с.
- 11 Недропользование 2000 – 2016: запасы, добыча, инвестиции. <https://qazgeology.kz/недропользование-2000-2016-запасы-добыча-и/>
- 12 LS. МИР РК. Крупные месторождения цинка, меди и никеля. <https://lsm.kz/kрупnye-mestorozhdeniya-cinka-medi-i-nikelya-infografika>
- 13 Shevko V. M., Aitkulov D. K., Makhanbetova B.A., Lavrov B.A. Creation of a mining and metallurgical complex in the Kyzylorda // Proceeding VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» (ICITE – 2021). –2021. –Vol. I. –P.10-11.
- 14 «Bnews»: Месторождение «Шалкия» по запасам цинка входит в пятерку крупнейших в мире <https://tks.kz/ru/tksmedia/bnews-mestorozhdenie-shalkiya-po-zapasa-m-tsinka-vhodit-v-pyaterku>

krupnejshihmire/#:~:text=http%3A//bnews.kz/ru/redesign/news/mestorozhdenie_s_halkiya_po_zapasam_tsinka_vhodit_v_pyaterku_krupneishih_v_mire_foto

15 АО «Шалкия Цинк ЛТД». Годовой отчет за 2016 год-KASE http://kase.kz>emitters>SHZN>shznp_2016_rus

16 Горная энциклопедия. БСЕ в 1984-1990гг. <http://www.mining-ehc.zy>.

17 Уткин Н. И. Производство цветных металлов. –М.: Интермет–Инжиниринг, 2004. –442 с

18 Мамонов С. Металлургия. Флотация руд цветных металлов. Возможности и перспективы. ОАО «Уралмеханобр». <https://dprom.online/metallurgy/flotaciya-rud-cvetmet-vozmozhnosti-i-perspectivy/>

19 Комков Н.М., Луганов В.А. Обжиг сульфидных цинковых концентратов. –Усть-Каменогорск: ТЕХЦЕНТР, 2004. –389 с.

20 Шпаер В.М., Калашникова М.И. Автоклавное выщелачивание низкосортных цинковых концентратов // Цветные металлы. – 2010. – №5. – С.23-27.

21 Смайлова А.Б., Смайлов Б.Б., Думов А.М., Мураитов Д. Раскрытие галенита и сфалерита в процессе измельчения свинцово-цинковой руды // Обогащение руд. – 2016. –№ 6. – С.25-31.

22 Телков Ш.А., Барменштна М.Б., Мотовилов И.Ю., Нурманова А.Н., Даруеш Г.С. Определение условий использования процесса обогащения в тяжелых суспензиях для предварительного обогащения дробленых руд месторождения Шалкия // Материалы МНПК «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов». – Алматы, 2018. – С. 104-108. <https://doi.org/10.31643/2018-7.05>

23 Semushkina L., Dulatbek T., Tusupbaev N., Nuraly B., Mukhanova A. The Shalkiya deposit finely disseminated lead-zinc ore processing technology improvement // Obogashchenie Rud. – 2015. –No 2. –P. 8–14. <https://doi.org/10.17580/or.2015.02.02>

24 Телков Ш.А., Безгинова Л.И., Мотовилов И.Ю. Гравитационная обогатимость руды месторождения Шалкия // Вестник КазНТУ. –2009. – №6. <https://rmebrk.kz/book/36718>

25 Проект расширения рудника «Шалкия» (Кызылординская область, Казахстан). Москва: Центр экологический оценки «Эколайн», 2016. – 82с. https://ecoline-eac.com/wp-content/uploads/2017/01/SHalkiya_statya_final-1.pdf

26 Резниченко В.А., Лепихина М.С, Морозов А.А.,Цветков Ю.В., и др. Комплексное использование руд и концентратов. –М.:Наука, 1989. – С. 172.

27 Шевко В.М., Айткулов Д.К., Айткулов Б.Д., Сержанов Г.М. Утеева Р.А. Комплексная хлоридно-электротермическая переработка оксидных медьсодержащих руд: Монография. –Шымкент. ЮКГУ им.М.Ауезова,2014.- С-235.

- 28 Шифрин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. –М.:, 1982. –С. 125-131.
- 29 АО «Шалкия Цинк ЛТД». Годовой отчет за 2016 год- KASEhttp://kase.kz>emitters>SHZN>shznp_2016_rus
- 30 ГОСТ 1415 -93 (ИСО 5445-80) Ферросилиций. Технические требования и условия поставки. –М.: ИПК Издательство стандартов, 1993. –11с.
- 31 СТ РК 2854-2016. Руда цинковая. Технические условия. https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=35081898
- 32 Металлургия цинка и кадмия. Переплавка катодного цинка <https://ctcmetar.ru/metallurgiya-cinka-i-kadmiya/8694-pereplavka-katodnogo-cinka.html>
- 33 Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л. Гидрометаллургия цинка. Процессы выщелачивания. –М.: Руда и Металлы, 2007. –120 с.
- 34 Полтаева А., Мягкова А. Разработка рационального способа выщелачивания иранской цинковой окисленной руды. –Усть-Каменогорск: ВНИИцветмет, 1972. –52 с.
- 35 Шевко В.М., Каратаева Г.Е. Металлургия цинка и кадмия. –Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, 2015. –350с.
- 36 Глембоцкий Е.А., Анфимова Е.А. Флотация окисленных руд цветных металлов. –М.: Недра, 1966. –250с.
- 37 Мютевеллиоглу Н.А., Екелер М. Обогащение окисленных свинцово-цинковых руд путем флотации с использованием различных химикатов и условий испытаний // ФТПРПИ. – 2019. – № 2. – С.162–168.
- 38 Самадов А.У., Абдусамиева Л.Н. Технология обогащения окисленных руд цветных металлов //Oriental Renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences. –2024. –№ 4(6). –С. 290-294
- 39 Справочник по обогащению руд. Обоганительные фабрики. –М.: Недра, 1984. –С.37-43
- 40 Пат. 203466С1 RU. Способ флотации цинксодержащих руд / Панина Н.И., Сеницын В.В., Кирбитова Н.В., Сорокина Е.М., Карташова М.Е., Елисеев Н.И.; опубл. 10.05.1995.
- 41 Меркибаев Е.С. Переработка бедных труднообогатимых комплексных свинцово-цинковых руд и промпродуктов обогащения: дис... док.PhD. –Алматы: КазНУ им. К.И. Сатпаева, 2024. –187с.
- 42 Liu W., Zhu L., Han J. Sulfidation mechanism of ZnO roasted with pyrite// Scientific Reports. – 2018. –Vol. 8(1)9516. –P.56-64 <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27968-z>
- 43 Tianfu Zhang, Wei Liu, Junwei Han, Guiting Wu, Fen Jiao, Wenqing Qin. Selective separation of calcium from zinc-rich neutralization sludge by sulfidation roasting and HCl leaching // Separation and Purification Technology. –2021. –Vol. 259. –118064. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118064>

- 44 Пат. 2208059 РФ. Способ переработки окисленной цинковой руды / Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Калинин Ю.О., Хантургваева Г.И.; опубл. 10.07.2003.
- 45 Антропова И.Г. Физико – химические технологические основы сульфидизирующего обжига окисленной свинцово-цинковой руды в атмосфере перегретого водяного пара: автореф. ... кан.техн.наук. - Красноярск, 2005. –С. 69-71
- 46 Чантурия В.Л., Трофимова Э.А. Переработка окисленных руд. –М.:Наука, 1985. –С. 40-42
- 47 Луганов В.А., Райымбеков А.С. Комбинированная технология переработки труднообогатимых руд с предварительным обжигом // Сб. тр. ГИНЦВЕТМЕТа «Комбинированные и малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов цветных металлов». –М.,1990. –С.19–26
- 48 Пат. 2364639 РФ. Способ переработки труднообогатимой окисленной свинцовой руды / Антропова И.Г., Гуляшина А.Н., Ламуев В.А., Палеев П.Л.; опубл. 20.08.2009
- 49 Пат. SU194685A1. Способ флотационного обогащения окисленных руд цветных металлов / Абрамов А.А., Гросман Л.И; опубл. 12.04.1967. –Бюл. №9. –3с.
- 50 Тянь В.Д., Митряева Н.М., Саденова М.А. Цинковые хемогенные карбонатные руды Жайрем // Известия АН РК. – 1992. – №4. – С. 28-35
- 51 Алгебристов Н.К., Кондратьев А.А. Теория обогащения руд цветных металлов. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 283с.
- 52 Hosseini S.H., Taji M. Flotation Behavior of Iranian Oxidized Zinc Ore Using Different Types of Collectors // International Journal of Mining Processing. – 2013. – Vol. 49(1). – P.145–156.
- 53 Пат. 2441930C1 RU. Способ переработки бедных окисленных цинковых руд и концентратов с извлечением цинка, марганца, железа, свинца, серебра, кальция и двуокиси кремния / Маматкулов Х., Цой Ю.Н., Ким Л.Д., Маматкулов П.Х., Вежлищев А.А., Тулегенов Ш.Р., Маматкулов Р.К.; опубл. 10.02.2012.
- 54 Мамяченков С.В., Рамазанова Р.А., Быков Р.А., Серая Н.В. Оценка процесса сернокислотного выщелачивания цинка из труднообогатимой окисленной цинковой руды с позиций математического моделирования // Комплексное использование минерального сырья. –2016. – №3. –С.63-66
- 55 Пат. на полезную модель №2062. Способ переработки окисленной цинковой руды / Быков Р.А., Рамазанова Р.А., Ван Е.Ю., Серая Н.В., Мамяченков С.В.; опубл. 15.03.2017.
- 56 Марченко Н.В. Металлургия тяжелых цветных металлов. –Красноярск: ИПК СФУ, 2009. –394с.
- 57 Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. –М.: Металлургия, 1985. –262с.

58 Романтеев Ю.П. Федоров А.Н., Быстров С.В. Металлургия цинка и кадмия. – М.:МИСИС, 2006. –193с.

59 Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Горкун В.И., Говядовская О.Ю., Игнатъев М.М. Глубокая переработка свинцово-цинковых руд и промпродуктов с получением продукции повышенной товарности. –Алматы: Гылым, 2002. –220 с.

60 Зак М.С. Разработка физико-химических основ и технологии комплексного извлечения цветных металлов из труднообогатимого полиметаллического сырья хлоридовозгоночным обжигом в кипящем слое: автореф. ... док.техн.наук. - Москва, 1986. -51с.

61 Тлеукулов О.М., Шевко В.М. Безотходная технология переработки труднообогатимых полиметаллических руд // Экспресс информация ВИМС: Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья. –М.,1978. –С. 8–13.

62 Шевко В.М., Анарбаев А.А., Медеуов Ч.К. и др. Переработка труднообогатимой свинцово-цинковой Жайремской руды хлоридным методом // Комплексное использование минерального сырья. – 1988. –№12. –С.49-51

63 Тлеукулов О.М., Шевко В.М., и др. Высокотемпературные хлоридное вскрытие минерального сырья // Материалы НПК «ТНВ и минеральные удобрения». –Чимкент, 1981.- №2.-С. 15-21

64 Тлеукулов О.М. Комплексная безотходная хлоридная переработка полиметаллического окисленного сырья: дис... док.техн.наук. –Л.,1993. –320 с.

65 Тлеукулов О.М., Шевко В.М., Оспанов С.С. Определение оптимальных параметров окислительно-хлорирующего обжига руды Шалкия. // Комплексное использование минерального сырья. – 1980. –№10. –С.12–18.

66 Шевко В.М., Коршунов Б.Г., Байжигитов К.Б. Переработка бедной труднообогатимой руды месторождения Шалкия хлоридным методом // Тез.докл. IV Всесозн. НТ сов. по химии и технологии халькогенидов. – Караганда, 1990. С.5-11.

67 Шевко В.М., Мельник М.А., Байжигитов К.Б. Комплексная безотходная хлоридная технология переработки труднообогатимых руд месторождения Жайрем и Шалкия // Тез. докл. отраслевого НТ сов-я «Создание экологически чистых технологий в производстве тяжелых цветных металлов и повышение комплексного использования сырья». –М., 1991.С. 17-25.

68 Шевко В.М. Разработка физико-химических основ и комплексных хлоридо и восстановительно-возгоночных технологий извлечения цветных металлов из отходов цветной и черной металлургии: дис... док.техн.наук. –М.,1992. –707 с.

69 Мельник М.А. Физико-химические основы и комплексная и комплексная хлорная технология переработки цинк-олиганитовых руд Жайремского месторождения: дис... канд.техн.наук. –Шымкент,1992. –215 с.

70 Шевко В.М., Мельник М.А., Худайбергенов Т.Е. Хлоридная и хлорная переработка некондиционных руд и промпродуктов цветной металлургии. –Алматы:Познание, 1995. –139 с.

71 Луганов В.А., Раимбекова А.С. и др. Комбинированная технология переработки труднообогатимых руд спредварительным сульфидирующим обжигом // Сборник трудов ГИНЦВЕТМЕТа «Комбинированные и малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых» руд и продуктов цветной металлов». –М., 1990. –С. 19-26.

72 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С., Картбаев С.К. Физико-химические основы и технология электротермической переработки необогатимых цинксодержащих руд. –Шымкент: ЮКГУ, 2009. –229с.

73 Кулимина Г.М., Ниязов А.А., Махов А.М.// Переработка сложных полиметаллических руд месторождения Жайрем. Цветные металлы. –1982. –№11. –С.91-93.

74 Шевко В.М., Сержанов Г.М., Айткулов Д.К., Каратаева Г.Е., Тулеев М.А., Бадикова А.Д., Аманов Д.Д. Комплексная технология переработки оксидных цинковых руд с получением ферросплавов, карбида кальция и цинкового концентрата. –Шымкент: ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, 2018. –208с.

75 Шевко В.М., Сержанов Г.М., Айткулов Д.К., Абжанова А.С., Тулеев М.А. Термодинамическое моделирование совместного восстановления металлов из смеси оксидов с образованием карбида кальция и силицидов железа // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. –№3. –С. 38–42.

76 Шевко В.М., Тулеев М.А. Комплексная переработка оксидных цинксодержащих руд с образованием карбида кальция, силицидов железа и извлечением цинка // Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». –Томск: НИТПУ, 2016. – С.684-685

77 Шевко В.М., Тулеев М.А., Каратаева Г.Е., Айткулов Д.К. Кинетика извлечения из руды Шаймерден кремния в ферросплав, кальция в карбид кальция, цинка и свинца в возгоны // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. –2016. – №10. –С. 190-193

78 Shevko V.M., Karataeva G.E., Badikova A.D., Tuleev M.A., Amanov D.D. A ferroalloy, calcium carbide and zinc sublimates production from the Achisay deposit ore (complex) // Oriental Journal of Chemistry. –2018. – Vol. 34. –No. 2. –P.1141-1148

79 Shevko V.M., Karataeva G.E., Tuleev M.A., Badikova A.D., Amanov D.D., Abzhanova A.S. Complex electrothermal processing of an oxide zinc-containing ore of the shaymerden deposit // Physiocochem. Probl. Miner. Process. –2018. – Vol.54(3). – P.955-964

80 Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Инновационные технологии переработки техногенного минерального сырья // Горный журнал. –2008. – №6. –С.71-74

81 Купеева Р.Д. Состояние и перспективы переработки свинцово-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № 12 – С.456–460.

82 Hussaini, S., Kursunoglu, S., Top, S., Ichlas, T., Kaya, M. Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing. Minerals Engineering. 2021. 168, 106935. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106935>

83 Feng, D., Lin, L. B., Xie, H. X., Tong, X. T. Study on separation of low-grade zinc oxide ore with sulfurization-amination flotation. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2019. 55(5), 1082-1090. <http://www.journalssystem.com/ppmp>

84 Seksenova N., Bykov R., Mamyachenkov S., Daumova G., Kozhakanova M. Optimization of Conditions for Processing of Lead–Zinc Ores Enrichment Tailings of East Kazakhstan // Metals. – 2021. – Vol.11(11). –1802. <https://doi.org/10.3390/met11111802>

85 Lei C., Yan B., Chen T., Xiao X.-M. Recovery of metals from the roasted lead-zinc tailings by magnetizing roasting followed by magnetic separation // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol.158. – P. 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.164>

86 Li R., Yin Z., Lin H. Research Status and Prospects for the Utilization of Lead–Zinc Tailings as Building Materials // Buildings. – 2023. –Vol. 13 (1). 150 <https://doi.org/10.3390/buildings13010150>

87 Huang T.-M., Li S.-C., Li X.-H., Zhang P.-J., Yang H.-B., Ruan L., Tang F.-S. Study on resource utilization technology of nonferrous metals tungsten and lead-zinc tailings // Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals. –2021. –Vol. 31 (4). –P.1057-1073. <https://doi.org/10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39637>

88 Onukwuli O.D., Nnanwube I.A. Optimization of Zinc Recovery from Sphalerite Using Response Surface Methodology and Particle Swarm Optimization // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. – 2022. –Vol. 66(1). –P.20–29 <https://doi.org/10.3311/PPch.17897>

89 Shevko V., Aitkulov D., Badikova A. Comprehensive Processing of Vanadium-Containing Black Shale Tailings // Periodica Polytechnica Chemical Engineering, – 2022. –Vol. 66(4). –P.617–628. <https://doi.org/10.3311/PPch.20050>

90 Петренко Е.С., Вечкинзова Е.А., Уразбеков А.К. Анализ состояния и перспективы развития горно-металлургической отрасли Казахстана // Экономические отношения. – 2019. – Т.9, № 4. – С. 2661-2676. <https://doi.org/10.18334/eo.9.4.41448>

91 Повторная переработка перспективных объектов техногенных минеральных образований (ТМО) Карагандинской области. Доклад Премьер –министру РКК.К. Масимову в АО «Национальная компания»- «Социально-предпринимательская компания Сарыарка». Караганда, 2012. –14с

92 Руднев Б.П. Обоснование и разработка эффективных методов обогащения текущих и лежалых хвостов обогащения руд цветных металлов, благородных иредких металлов: дис... док.техн.наук. –М.,2004. –193 с.

93 Chepushtanova T.A., Mer kibayev Y.S., Mishra B., Kuldeyev Y.I., Processing of the zinc-lead-bearing flotation middlings by sulfidizing roasting with pyrrhotites production by predicted properties //Non-ferrous Metals. –2022. –No. 2. –p. 15–24 <https://doi.org/10.17580/nfm.2022.02.03>

94 Евдокимов С.И., Евдокимов В.С. Переработка лежалых хвостов свинцово-цинковой обогатительной фабрики // Известия вузов. Цветная металлургия. –2015. – Vol.3. –Р.3-11. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-3-3-11>

95 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 383с.

96 Семушкина Л.В., Турысбеков Д.К., Рулев Н.Н., Нарбекова С.М. Флотация хвостов переработки свинцово-цинковых руд комбинированным собирателем с применением микроэмульгирования // Обогащение руд. –2017. –№2. –С. 26-31. <https://doi.org/10.17580/or.2017.02.05>

97 Shokrullah Hussaini, Sait Kursunoglu, Soner Top, Zela Tanlega Ichlas, Muammer Kaya. Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing// Minerals Engineering. – 2021. –Vol.168. 106935, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106935>

98 Патрушов А.Е., Немчинова Н.В., Черных В.Е., Тютрин А.А. Современные методы переработки техногенного сырья электросталеплавильного производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. –2018. –Vol.22(4). –Р.183-190. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-4-183-190>

99 Заалишвили В.Б., Сатцаев А.М., Болатова М.А., Еналдиев А.Ф. Ресурсосберегающие технологии переработки хвостов обогащения и металлургии // Горный информационно - аналитический бюллетень. –2004. –№ 2. –С. 318-320.

100 Пат. 2197547С2 RU. Комбинированный способ переработки хвостов обогащения полиметаллических руд / Сычева Е.А., Акылбеков Ф., Ушаков Н.Н., Кушакова Л.В.; опубл. 27.01.2003

101 Башаева Н.А., Ковинько О.В., Сорокина Н.Н. Комбинированный способ переработки хвостов обогащения. // Цветная металлургия. – 1989. –№ 3. – С. 26-27.

102 Ибрагимова Н.В., Седельникова Г.В., Ким Д.Х., Владыкин А.Ю., Куликов Е.В. Извлечение благородных и цветных металлов из лежалых хвостов обогащения медно-цинковых руд с применением кучного бактериального выщелачивания // Труды МНПК «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов». –Алматы, 2015. –С. 108-109

103 Виноградов В.Н. Комплексное использование сырья цветной металлургии. – Москва: Недра, 1987. – 79 с.

- 104 Туркебаев Э.А., Садыков Г.Х. Комплексное использование сырья и отходов промышленности. –Алма –Ата: Казахстан, 1988. –140с
- 105 Kania H., Saternus M. Evaluation and Current State of Primary and Secondary Zinc Production—A Review // Applied Sciences. –2023. –Vol. 13(3). 2003. <https://doi.org/10.3390/app13032003>
- 106 Ставский А.П. Минеральное сырье: от недр до рынков. Цветные металлы. Алюминий, медь, никель, олово, свинец, цинк. –М.: Научный мир, 2011. – 496с.
- 107 Лыкасов А.А., Рысс Г.М. Metallurgy цветных металлов. Metallurgy цинка: учебное пособие. –СПб.: Челябинский государственный технический университет, 1994. -66 с.
- 108 Орлов А.К. Metallurgy свинца и цинка: учебное пособие. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2004. – 71 с.
- 109 Абрамов А.А. Переработка, обогащение комплексное использование твердых полезных ископаемых. –М.:МГТУ, 2004. –509с.
- 110 Пирометаллургическая схема получения цинка <http://sdamzavas.net/3-43748.html>.
- 111 Серго Е.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. –М.: Недра, 1985. –285 с.
- 112 Starkey J. Keys to best practice comminution // Minerals Engineering. –2022. –Vol. 180. –P. 1–7
- 113 Барнов Н.Г., Лавриненко А.А., Лусинян О.Г., Чихладзе В.В.. Влияние метода дробления на процесс обогащения свинцово-цинковой руды // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. –2017. –№4. –С.175-182
- 114 Herbst J.A., Mular M.A., Pate W.T., Qiu X. Detailed modeling of an HPGR/HRC for prediction of plant scale unit performance // International Autogenous Grinding Semiautogenous Grinding and High Pressure Grinding Roll Technology. –2011. –P. 46–47.
- 115 Kalala J.T., Dong H., Hinde A.L. Using piston-die press to predict the breakage behavior of HPGR // International Autogenous Grinding Semiautogenous Grinding and High Pressure Grinding Roll Technology. –2011. –P. 60–75.
- 116 Краснов Г.Д., Чихладзе В.В. Дробление рудных материалов методом объемного сжатия // Материалы МНПК «Проблемы дезинтеграции минерального и техногенного сырья в горной промышленности и строительной индустрии». –Ставрополь, 2007. – С. 21–26.
- 117 Краснов Г.Д., Подгаецкий А.В., Чихладзе В.В. Опыт моделирования процесса дробления в роллер-прессе // ГИАБ. – 2009. – Т. 14. –№ 12. –С. 89 –102.
- 118 Кузнецова И.Н., Лавриненко А.А., Чихладзе В.В. О селективности разделения сфалеритовой руды при магнитном и флотационном обогащения полиметаллической руды // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. –М: ИПКОН РАН, 2015. – С. 282–288.

- 119 Пат. RU2302900C2. Улучшенный способ и устройство дробления руд / Вильджоун Р.М., Смит Д.Т., Удо Майер., Лоцано-Валежосс К.Ф.; опубл. 20.07.2007
- 120 Самойлик В.Г. Исследования полезных ископаемых на обогатимость. –Донецк, 2018. –190с
- 121 Леонов С.Б., Минеев Г.Г., Жучков И.А. Гидрометаллургия. Ч.I. Рудоподготовка и выщелачивание. –Иркутск: Изд-во ИРГТУ, 1998. –703с.
- 122 Юсупов Т.С., Кириллова Е.А. О технологических возможностях поверхностно-активных веществ при тонком измельчении руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. –2010. –№ 5. –С.99-104
- 123 Пат. RU2641527C1. Способ измельчения минерального сырья / Лобанов В.Г., Замотин П.А., Абдрахманов И.С., Павченко А.С., Колмачихина О.Б., Опошнян В.И.; опубл. 18.02.2018. –Бюл. №2
- 124 Pat. WO2009077940A1. A method of grinding a mineral-containing ore / Brian Loveday; publ. 25.06.2009
- 125 Полькин С.И., Адамов Э.В., Ковачев К.П., Семков Н.И. Технология обогащения руд цветных металлов. –М.:Недра, 2005. –279с.
- 126 Терентьев В.М. Исследование и разработка технологии обжига в печах кипящего слоя тонкодисперсных сульфидных цинковых концентратов: дис... канд.техн.наук. –Москва: МИСИС, 2017. –151с.
- 127 Проект расширения рудника «Шалкия» (Кызылординская область, Казахстан). Центр экологический оценки «Эколайн» (Москва, Россия), 2016-82с.
- 128 Евдокимов В.И., Топтыгина Г.М. Применение процессов хлоридовозгонки для обогащения некондиционного полиметаллического сырья. Комплексное использование руд и концентратов. –М.: Наука, 1989. –С. 83-87
- 129 Алгебраистова Н.К., Кондратьева А.А., Губина Е.А., Марченко А.А., Воронцова Е.А. Разработка технологической схемы обогащения сульфидной полиметаллической руды // Обогащение руд. – 2012. – № 2 – С.3–9.
- 130 Купеева Р.Д. Состояние и перспективы переработки свинцово-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень – 2009. – № 12 – С.456–460.
- 131 Муханова А.А., Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В., Турысбеков Д.К. Применение модифицированного собирателя при флотации свинцово-цинковых руд месторождения Шалкия // Комплексное использование минерального сырья. –2015. – №3. –С. 9-16
- 132 Чинова М.И., Дресвянинка Т.П., Мамонов С.В. Совершенствование технологий обогащения полиметаллических руд // Материалы МНПК "Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019) Иркутск, 9-14 сентября 2019). –2019. –С. 214-217

- 133 Месторождения Акжал. Журнал –Глобус. Геология и бизнес.
<https://www.vnedra.ru/tag/mestorozhdenie-akzhal/>
- 134 Омарова Н. К., Шерембаева Р. Т., Имашев А. Флотация сульфидных свинцово-цинковых руд Акжалского месторождения // Обогащение руд. –2022. – № 2. –С. 25–28
- 135 Донияров Н.А., Саидахмедов А.А. Учебно-методический комплекс по курсу флотационные методы обогащения руды.-Навои, 2020. - 268с. <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-uchebno-metodicheskiy-kompleks-po-kursu-flotacionnye-metody-obogashcheniya-rudy.pdf>
- 136 Jian-Tao Lang, Si-Qing Liu, Xu Dong, Yi Pei. Current Situation on Flotation of Cu-Pb-Zn Sulfide Ore // Proceedings of the 2017 3rd International Forum on Energy, Environment Science and Materials (IFEESM 2017). –2017. –P. 1972-1976
- 137 Sun, W., Su, Jf., Zhang, G. et al. Separation of sulfide lead-zinc-silver ore under low alkalinity condition // J. Cent. South Univ. –2012. –Vol.19. –P. 2307–2315 <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1276-y>
- 138 Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Милович Ф.О., Иванова П.Г., Хачатрян Л.С. Селективное повышение флотоактивности сульфидов цветных металлов с использованием сочетаний сульфгидрильных собирателей // Обогащения руд. –2015. –№3. –Р. 18–24 <http://dx.doi.org/10.17580/or.2015.03.03>
- 139 Алгебраистова Н.К., Прокопьев И.В., Маркова А.С., Колотушкин Д.М. Разработка технологической схемы и реагентного режима коллективного цикла флотации свинцово-цинковой руды // Горный журнал. –2017. –№1. –С. 50-54 <https://doi.org/10.17580/gzh/2017.01.10>
- 140 Пат. RU2588090C1. Способ флотационного обогащения сульфидных руд / Зимин А.В., Арустамян М.А.; опубл. 27.06.2016
- 141 Пат. RU2588093C1. Способ флотационного обогащения полиметаллических руд / Зимин А.В., Поперечникова О.Ю., Арустамян М.А.; опубл. 27.06.2016. –Бюл. №18
- 142 Смайлов Б.Б. Разработка способов оценки обогатимости и моделирования флотационных схем переработки труднообогатимых свинцово-цинковых руд: дис... канд.техн.наук. –Москва: МИСИС, 2019. –182с.
- 143 Прокопьев И.В. Разработка флотационной схемы обогащения свинцово-цинковой руды с использованием микробиологического воздействия: дис... канд.техн.наук. –Красноярск, 2019. –120с.
- 144 Пат. RU2564723C2. Способ флотации руд / Соложенкин П.М., Трофимов В.А.; опубл. 10.10.2015. –Бюл. №28
- 145 Телков Ш.А., Мотовилов И.Ю., Барменшинова М.Б., Нурманова А.Н. Определение условий использования процесса обогащения в тяжелых суспензиях для предварительного обогащения дробленых руд месторождения Шалкия <https://doi.org/10.31643/2018-7.05>
- 146 Ивакина С.А., Мунц В.А. Печь кипящего слоя для обжига цинковых концентратов // Известия Томского политехнического

университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 9. – С. 31–42
<https://doi.org/10.18799/24131830/2018/9/2086>

147 Елфимова Л.Г., Лобанов В.Г. Переработка сульфидных концентратов и промпродуктов по схеме «обжиг – выщелачивание» // Материалы МНК «Современные технологии производства цветных металлов» (24–25 марта 2022). – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2022. – С. 291-298.

148 Комков Н.М., Комков С.Ю. Разработка методик расчета термодинамических параметров металлургических реакций с помощью прикладной программы «EXCEL» // Материалы республиканской научно-практической конференции «Интеграция науки образования и производства в современных условиях». Часть III. – Усть-Каменогорск: ВКТУ. – 2000. – С. 465-468.

149 Комков Н.М. Физико-химические основы процессов твердофазного оксидирования сульфидов металлов и разработка технологии обжига низкосортных цинковых концентратов: дис... канд.техн.наук. - Алматы, 2007. –167с.

150 Кокаева А.Г. Усовершенствование технологии сульфидных цинковых концентратов с повышенным содержанием железа и кремния: автореф. ... канд.техн.наук. - Алматы, 2010. –20с.

151 Алкацев В.М., Рутковский А.Л., Макоева А.К. Исследование процесса обжига цинковых концентратов в кипящем слое методом математического моделирования // iPolytech Journal. –2022. –№26(4). –С.669-676 <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-669-676>

152 Berdiyarov B., Matkarimov S. Method for oxidative roasting of sulfide zinc concentrates in an air oxygen stream in fluidized bed furnaces // IOP Conference (ICECAE-2022). –2023. –Vol. 1142. –No.012035 <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1142/1/012035>

153 Владимиров Е.С., Портов А.Б., Ушков Л.А., Классен Э.А. Условия обжига низкосортных цинковых концентратов в печи кипящего слоя // Цветные металлы. – 2024. – №10. –С.40-47 <https://doi.org/10.17580/tsm.2024.10.06>

154 Рамазанова А.А. Физико-химические исследования и разработка гидрометаллургической технологии переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд: дис... канд.техн.наук. –Алматы, 2023. –134с.

155 Пат. FR2391284A1. Способ выщелачивания сульфидных свинцово-цинковых концентратов / Менжулин М.Ю., Бейсембаев Б.Б., Крыгина А.Ю., Мухтыбаев Х.Г., Косилло А.Я; опубл. 15.12.1978

156 Пат. US4063933A. Способ выщелачивания сульфидных руд / Бейсембаев Б.Б., Говядовская О.Ю., Менжулин Ю.Н., Катков Ю.А., Тыныбеков М.С., Бекмолдинов С.К.; опубл. 20.12.1994

157 Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М, Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. –Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. –940с.

158 Шпаер В.М., Калашникова М.И. Автоклавное выщелачивание низкосортных цинковых концентратов // Цветные металлы. – 2010. – №5. –С.23-27.

159 Shneerson J.M., Vigdorcing E.M., Zhmarin E.E, Lapin A.V. Shpacr mathematical modeling of pressure teaching of sulphide zinc concentraionab // Pressure Hydrometallurgy 2004. Proceeding of the international conferencs on the use pressure vessels for metal extraction and recovery Alberta, Canada pigs-997

160 Садыков.С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. –Екатеринбург: УРО РАН, 2006. – 500 с.

161 Садыков.С.Б. Укрупненные испытания автоклавного сернокислотного выщелачивания низкосортных цинковых концентратов // Цветная металлургия. –2006. –№10. –С. 9-4.

162 Хазиева Э.Б., Набойченко С.С., Свиридов В.В. Исследование возможности применения ПАВ при автоклавном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов // Вестник ИРГТУ. –2016. –№9. –С. 147-155.

163 Пат.32638 KZ. Способ переработки низкосортных сульфидных цинковых концентратов / Жунусова Г.Ж., Калянова О.А.; опубл. 05.02.2018. –Бюл. №5.

164 Справочник по наилучшим доступным техникам «Производство цинка и кадмия» <https://adilet.zan.kz/rus/docs/P2300000921>

165 Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. –Москва: Металлургия, 1981. –384с.

166 Пат. RU2778335C1. Способ обработки цинковых кеков / Лобанов В.Г., Полигалов С.Е., Соколов Л.В., Конавалов М.В., Колмачихина О.Б.; опубл. 17.08.2022. –Бюл. №23

167 Ахтамов Ф.Э., Исаева С.С., Бурунов М.К. Исследование возможности использования водяного пара при комплексной переработке цинкового кека // Journal of Advances in Engineering Technology. –2021. –№1(3). –С.35-38. <https://doi.org/10.24412/2181-1431-2021-1-35-38>

168 Khaydaraliev Kh.R., Kholikulov D.B. Research into modern technologies of hydrometallurgical processing of zinc cakes // Journal of Advances in Engineering Technology. –2023. –№1. –P. 42-51. <https://doi.org/10.24412/2181-1431-2023-1-42-51>

169 Khojiev Sh.T., Saidova M.S., Mirzajonova S.B., Ibrokhimov H.X., Ismatov Sh.O. Development of Technology for Processing Zinc Cakes Based on the Use of Petroleum Coke // International Journal of Academic Engineering Research (IJAER). –2022. – Vol. 6(6). –P.23-28

170 Пат. SU1330200A1. Способ очистки сульфатных цинковых растворов от примесей / Мальцев В.И., Успенская А.В., Иваницкий О.А., Огородничук В.И., Войцехович Р.И., Коваленка Б.Н., Коваленка А.С., Винник В.М., Шикаренко А.Д.; опубл. 15.08.1987

171 Пат. 2411296 Россия. Способ очистки цинкового сульфатного раствора от примесей / Орлов А.К., Коновалов Г.В., Бодуэн А.Я.; опубл. 10.02.2011.

172 Садыков Б.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов: автореф. ... док.техн.наук. – Екатеринбург: Уральский государственный технический университет, 2009. –582с.

173 Останин Н.И., Рудной В.М., Останина Т.Н., Даринцева А.Б. Теория и технология получения цветных металлов. –Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2022. 180с.

174 Колесников А.В., Цыганова И.В. Расчеты кинетических констант разряда катионов из нейтральных и кислых растворов сульфата цинка // Материалы МНПК «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019» (Минск, 13-17 мая 2019г). – Минск: БГТУ, 2019. – С. 265-268.

175 Liakyn L., Onalbayeva Z., Kulenova N., Daumova G., Mamyachenkov S., Anisimova O. Research of the Process of Purification of Sulfate Zinc Solution from Iron Ions Using Anodic Oxidation // Metals. –2023. –Vol.13. 88. <https://doi.org/10.3390/met13010088>

176 Pat. US20130319877A1. Method and device for zinc electrowinning from sulfate solutions / Enchev I., Dobrev N., Bozhilov G.; publ.05.12.2013

177 Пат. №288 РК. Способ электролитического получения цинка / Волкова Н.А., Крашенина С.В., Усольцева Ю.М., Шлемова Ю.П.: опубл. 30.12.1993. –Бюл. №3.

178 Пат. №580 РК. Способ электролитического получения цинка / Волкова Н.А., Крашенина С.В., Усольцева Ю.М., Школьников Н.И.; опубл. 15.03.1994. – Бюл. №1.

179 Пат. 2001997 RU. Способ получения цинка / Варзиев В.А., Попова Т.Е., Ходов Н.В.; опубл. 30.10.1993.

180 Валиев Х.Х., Романтеев Ю.П. Металлургия свинца, цинка и сопутствующих металлов. –Алматы: Айкос, 2000. – 441 с.

181 Roine, A. "HSC Chemistry®", [software] Metso: Outotec, Pori, 2021. www.mogroup.com/hsc

182 Шевко В.М., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Аманов Д.Д. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. Программа для ЭВМ. Свидетельство на объект, охраняемый авторским правом РК №1501 от 29 января 2019г.

183 Инков А.М., Тапалов Т., Умбетов У.У., Ху Вен Цен В., Ахметова К.Т., Дьякова Е.Т. Методы оптимизации: электронная книга. - Шымкент:ЮКГУ, 2003.

184 Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. – М.: Высшая школа, 1978. –319 с.

185 ГОСТ 13230.1-93. Ферросилиций. Методы определения кремния. –Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993.-8С.

186 ГОСТ 14048.1-93 - Концентраты цинковые. Метод определения цинка. –Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993.-11С.

187 СТ РК 2854-2016. Руда цинковая. Технические условия https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=35081898

188 Shevko V.M., Kaskin P.V., Badikova A.D., Amanov D.D. Obtaining offerrosilicon from technogenic magnetite concentrate // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. / Complex Use of Mineral Resources.* –2020. – №2 (313). –P.71-78. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.20>

189 ГОСТ Р 70541-2022. Кокс литейный каменноугольный. Технические условия. –Москва: Российский институт стандартизации, 2022. –8с.

190 ГОСТ 1435-99. Прутки, полосы и мотки из инструментальной нелегированной стали. –Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. –27с.

191 Makhanbetova B.A, Shevko V. M., Aitkulov D. K., Lavrov B.A. Oxidative firing of flotation tailings of the Shalkiya deposit enrichment. Science foundations of modern science and practice // *Abstracts of X International Scientific and Practical Conference (Athens, Greece).* –2021. – P. 575-581. <https://doi.org/10.46299/ISG.2021.II.X>

192 Shevko V., Makhanbetova B., Aitkulov D. Theoretical and experimental substantiation of obtaining an alloy from flotation tailings of lead-zinc sulfide ore // *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* – 2023. – №. 59 (1). <https://doi.org/10.37190/ppmp/161853>

193 Шевко В.М., Маханбетова Б.А., Абжанова А.С., Тулеев М.А. Взаимодействие магнетита с сульфидами цинка и железа // *Труды МНПК «Ауэзовские чтения–20: наследие Мухтара Ауэзова - достояние нации».* – Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2022. –С. 224-228

194 Shevko V., Makhanbetova B., Aitkulov D., Badikova A. Smelting a Zn – Pb Sulfide Ore with Magnetite and Carbon for the Production of a Silicon Alloy and Extraction of Zinc and Lead into Sublimates // *Periodica Polytechnica Chemical Engineering.* –2024. –Vol. 68(1). –P.124–132 <https://doi.org/10.3311/PPch.22114>

195 Makhanbetova B., Shevko V., Aitkulov D., Badikova, A. Optimization of joint electric smelting of the Shalkiya sulfide ore and its beneficiation tailings with medium-silicon ferrosilicon production // *Complex Use of Mineral Resources,* –2025. –Vol. 334(3). –P.91–98 <https://doi.org/10.31643/2025/6445.31>

196 Makhanbetova B.A., Shevko V. M., Aitkulov D. K., Lavrov B.A. Thermodynamic model of zinc, lead, and silicon extraction from the Shalkiya-c-fe sulfide ore system// *Proceeding International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2023, Shymkent.* Pp.216-222

197 Шевко В.М., Айткулов Д.К., Маханбетова Б.А. Оптимизация извлечения кремния из руды Шалкия в присутствии углерода и железа // *Материалы МНПК «Инновации и комплексная переработка минерального*

сырья-актуальные составляющие диверсификации экономики» (12-14 октября, Алматы). –2023. –Т.1. –С.80-82

198 Makhanbetova B.A., Shevko V. M., Aitkulov D.K. Thermodynamic influence of temperature on the quantitative distribution of sulfur in the Shalkiya sulfide ore -C-Fe system // Proceeding International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2023. –Shymkent: SKU, 2023. –P.223-227

199 Makhanbetova B., Shevko V., Aitkulov D. Producing A Ferroalloy And Zinc Concentrate From The Shalkiya Deposit Sulfide And Oxidized Ores' Mixture // Journal of Applied Science and Engineering. –2025. –Vol. 28. –No 1. –P. 175-182

200 Shevko V., Makhanbetova, B., Aitkulov D., Badikova A., Amanov D. Thermodynamic and Experimental Substantiation of Comprehensive Processing of Zinc Sulfide Ore and Its Concentration Tailings to Extract Non-Ferrous Metals and Produce a Silicon Ferroalloy// Minerals. – 2024. – №. 14(8). – 819. <https://doi.org/10.3390/min14080819>

201 Makhanbetova B., Shevko V., Aitkulov D., Lavrov B., Badikova A. Optimization of pyroprocessing of zinc sulfide ore to produce ferroalloy and zinc // E3S Web of Conferences. –2024. –Vol.531. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202453101025>

202 Маханбетова Б.А., Шевко В.М., Айткулов Д.К. Поисковые исследования по влиянию углерода и железосодержащего материала при электроплавке руды Шалкия // Труды МНПК «Инновации и комплексная переработка минерального сырья – актуальные составляющие диверсификации экономики» (Алматы, 30 сентября – 1 октября). – 2024. –Т. 2. –С. 152-155.

203 Пат. 36683 KZ. Способ переработки высококремнистых сульфидных свинцово – цинковых руд / Айткулов Д.К, Жарменов А.А., Абыкаев Н.А., Шевко В.М, Школьник В.С, Саткалиев С.О, Терликбаева А.Ж., Байсанов С.О., Маханбетова Б.А., Искаков Б.О.; -опубл. 05.04.2024. –Бюл. №14.

204 Shevko V. M., Aitkulov D. K., Makhanbetova, B., Badikova A. Creation of a mining and metallurgical complex in the Kyzylorda. Proceeding VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2021, Volume I. 10-11.11.2021

205 Шевко В.М., Айткулов Д.К., Маханбетова Б.А. Кинетика извлечения кремния из цинксодержащих руд Шалкия и хвостов ее обогащения // Труды V МНПК «Современные тенденции в научных исследованиях». –Москва: Международный центр «Новые научные исследования». –2025. –С. 82-90

206 Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. –М, 1975. Т.1. - 231С.

207 Шевко В.М., Айткулов Д.К., Маханбетова Ю.А. Укрупненно-лабораторные испытания электроплавки хвостов обогащения руды месторождения Шалкия с получением ферросилиция и Zn-Pb возгонов//

Международная научно-практическая конференция «Вопросы технических и физико-математических наук в свете современных исследований». –Новосибирск: Сборник статей по материалу LXXXIV, №2 (75), 2025.- С.55-65.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сертификат качества на железорудный концентрат ЗПЖК ТОО «ІСС»



100300, Республика Казахстан, Карагандинская обл., г.Балхаш, ул. Абая, 1,
ТОО «Iron Concentrate Company», БИН 110 840 010 464, тел/факс: +7 /71036/ 6 11 67,
www.icckaz.com, E-mail: p.kaskin@icckaz.com

СЕРТИФИКАТ КАЧЕСТВА НА ЖЕЛЕЗОРУДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ
ЗПЖК ТОО "ICC"

Наименование продукта	Кол-во, кг	Влага, %	Содержание, %			
			Fe _{общ}	SiO ₂	S	Zn
Железорудный концентрат	100	10,35	64,78	10,76	0,10	0,014

Руководитель СКК ТОО
"Iron Concentrate Company"



[Signature]

И.А.Каскина

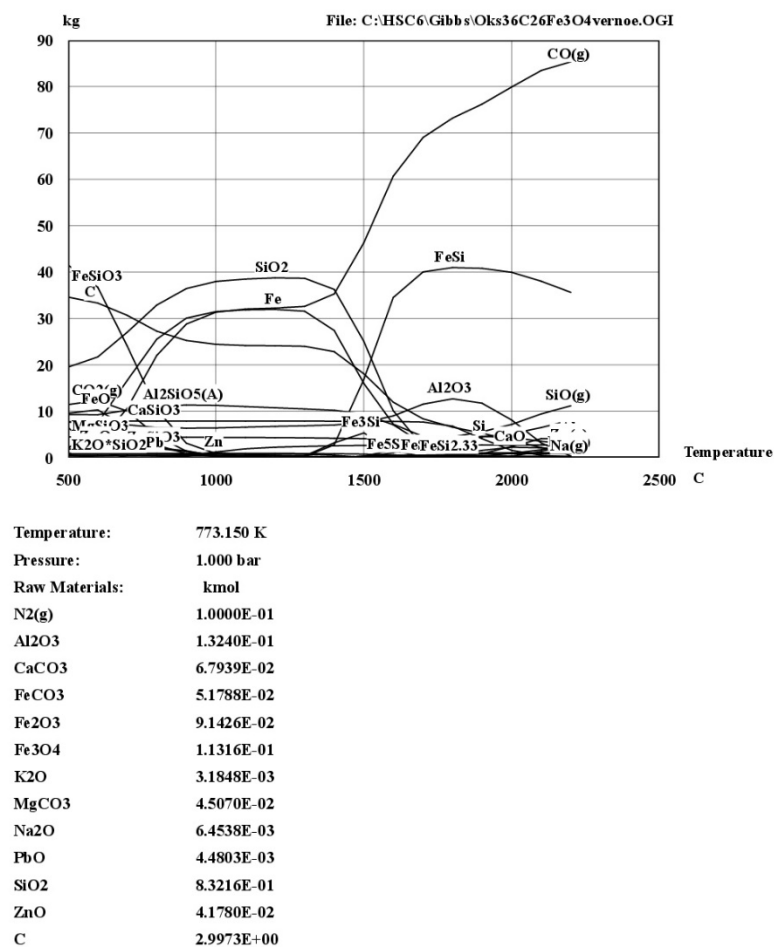
Қазақстан Республикасы
"Iron Concentrate Company" ЖШС
Шикізат және дайын өнімнің
сапасын бақылау қызметі

Республика Казахстан
ТОО "Iron Concentrate Company"
Служба контроля качества поступающего
сырья и готовой продукции

Темір концентратың өндіретін зауыт
Завод по производству железного концентрата

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Окисленная руда Шалкия-36С – $26\text{Fe}_3\text{O}_4$



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Окисленная руда Шалкия-углерод-железа

C:\BSCG\GHS\Ole25C10Fe.0GI				Data:																	
	Phase	Units	MW/gmol	Min	Max	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
				0.000	70.000																
Temperat	0	C	0.000	500.000	2500.000	500.00	600.00	700.00	800.00	900.00	1000.00	1100.00	1200.00	1300.00	1400.00	1500.00	1600.00	1700.00	1800.00	1900.00	2000.00
CO(g)	1	kg	28.010	0.303	61.920	0.30	1.61	5.87	12.64	16.99	18.89	19.45	19.61	19.87	22.02	30.69	42.42	51.33	55.74	58.02	59.60
SiO2	2	kg	60.084	0.014	38.742	27.09	24.34	28.70	33.52	36.55	38.00	38.52	38.74	38.73	36.83	28.13	15.68	5.54	1.36	0.32	0.09
FeSiO3	2	kg	131.931	0.000	35.068	35.07	30.04	20.01	8.91	2.73	0.78	0.25	0.09	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeS	4	kg	83.933	0.000	30.859	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.19	2.29	13.45	26.81	30.36	30.86	30.69
C	4	kg	12.011	0.427	25.370	25.37	24.68	23.09	20.89	19.48	18.82	18.62	18.57	18.45	17.34	15.82	8.79	4.86	3.08	2.10	1.42
Fe	4	kg	55.847	1.229	1.900	1.23	4.51	10.68	17.57	21.37	22.59	22.93	23.02	22.71	19.55	10.97	4.23	2.24	1.99	2.21	2.90
SiO(g)	1	kg	44.085	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.10	0.99	4.02	7.60	10.18	12.47
Al2O3	2	kg	101.961	0.012	1.900	7.02	7.09	6.80	6.43	6.34	6.41	6.57	6.74	6.89	7.06	7.44	8.30	10.15	12.10	12.55	11.45
2Si2O5(A)	2	kg	162.046	0.013	1.900	10.30	10.18	10.65	11.24	11.37	11.27	11.02	10.75	10.50	10.24	9.64	8.26	5.27	2.00	0.57	0.17
CaSiO3	2	kg	116.164	0.976	1.900	7.83	7.88	7.89	7.89	7.89	7.89	7.89	7.89	7.88	7.88	7.87	7.85	7.78	7.46	6.22	3.78
FeO	2	kg	71.846	0.000	1.900	6.74	7.13	5.05	2.27	0.75	0.24	0.09	0.04	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO2(g)	1	kg	44.010	0.004	1.900	5.40	5.88	5.02	2.45	0.77	0.23	0.07	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgSiO3	2	kg	100.389	0.001	1.900	6.49	4.47	4.45	4.43	4.41	4.38	4.34	4.30	4.26	4.21	4.13	4.00	3.58	1.79	0.25	0.03
Si	4	kg	28.086	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.31	1.62	3.47	4.36	4.30	3.88
Fe2S3	4	kg	195.627	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.28	2.36	3.50	0.70	0.11	0.02	0.00
CaO	2	kg	56.079	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	0.20	0.74	1.71
Zn(g)	1	kg	65.380	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.21	1.08	1.82	2.21	2.42	2.56	2.66	2.70	2.72	2.73	2.73
Fe2O4	2	kg	231.539	0.000	1.900	7.25	0.41	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnSiO3	2	kg	141.464	0.000	1.900	2.10	2.06	2.16	2.21	1.62	0.43	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	2	kg	81.379	0.000	1.900	2.19	2.21	2.15	1.99	1.44	0.39	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	4	kg	26.982	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.29	0.86
Al(g)	1	kg	26.982	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.17
Zn	4	kg	65.380	0.000	1.900	0.00	0.00	0.01	0.10	0.61	1.14	0.84	0.51	0.31	0.17	0.07	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00
Mg(g)	1	kg	24.305	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.40	0.91	1.65
Pb	4	kg	207.200	0.027	1.900	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.92	0.91	0.88	0.78	0.57	0.34	0.20	0.12	0.07
Pb(g)	1	kg	207.200	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.05	0.14	0.35	0.59	0.73	0.81	0.86
Na2SiO3	2	kg	122.063	0.000	1.900	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.78	0.74	0.58	0.18	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
CaS	4	kg	68.166	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	0.32
FeS2	4	kg	112.018	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.25	0.51	0.51	0.39	0.27
K2O*SiO2	2	kg	154.280	0.000	1.900	0.47	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.47	0.38	0.16	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeS2.33	4	kg	121.236	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.12	0.38	0.46	0.39	0.28
MgO	2	kg	40.304	0.007	1.900	0.61	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.09	0.11	0.13	0.16	0.21	0.31	0.42	0.15	0.06
SiC	3	kg	40.097	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00
Fe5Si3	4	kg	363.492	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.32	0.51	0.11	0.10	0.10
Na(g)	1	kg	22.990	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.22	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30
K(g)	1	kg	39.098	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.16	0.23	0.25	0.25	0.25	0.25
Fe2O3	2	kg	159.692	0.000	1.900	0.23	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaCO3	2	kg	100.089	0.000	1.900	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeS2.43	4	kg	124.095	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02
Si(g)	1	kg	28.086	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CaS2	4	kg	96.251	0.000	1.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
K	4	kg	39.098	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	4	kg	22.990	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	4	kg	24.305	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeCO3	2	kg	115.856	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PhSiO3	2	kg	283.284	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgCO3	2	kg	84.314	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PhO	2	kg	223.199	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na2O	2	kg	61.979	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	2	kg	94.196	0.000	0.900	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Система окисленная руда-углерод-железо

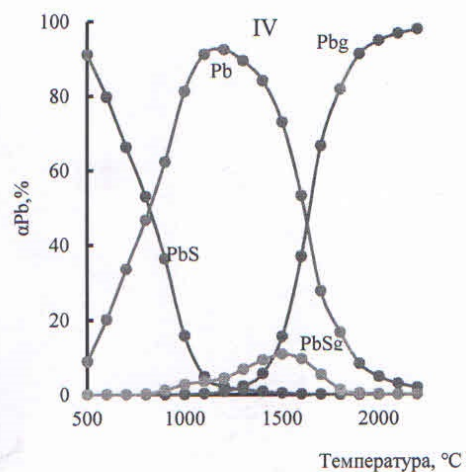
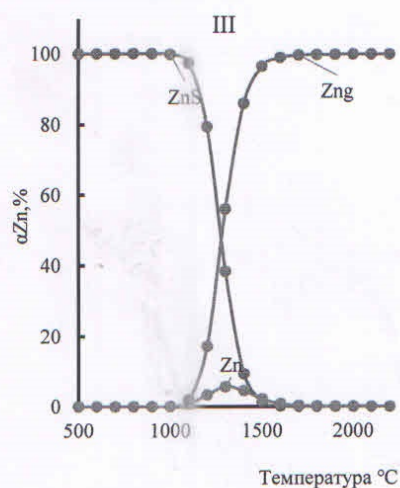
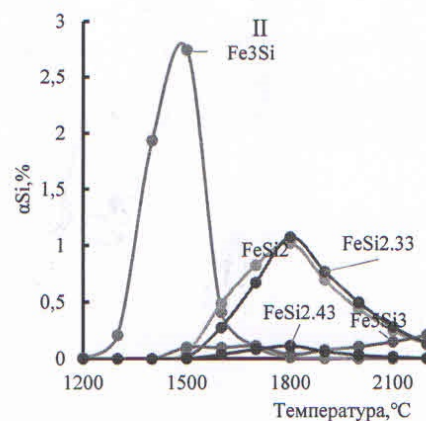
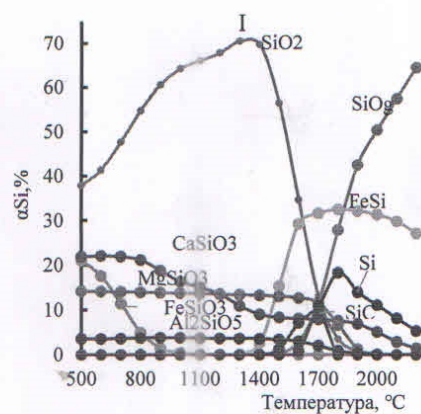
C:HSC6/Gibbs/Oks2C20Fe.0G1			Unit:																		
Phase	Units	MW g/mol	Min	Max	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Temperat	0	C	0,000	500,000	2500,000	500,00	600,00	700,00	800,00	900,00	1000,00	1100,00	1200,00	1300,00	1400,00	1500,00	1600,00	1700,00	1800,00	1900,00	2000,00
CO(g)	1	kg	28,010	0,137	61,976	0,14	1,07	4,83	11,70	16,59	18,75	19,40	19,59	19,98	22,91	33,03	45,55	53,25	57,03	59,06	60,28
FeSiO3	2	kg	131,931	0,000	43,297	43,30	37,88	25,92	11,99	3,81	1,12	0,36	0,13	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSi	4	kg	83,933	0,000	40,487	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,23	2,64	15,07	31,67	38,93	40,49	40,22	39,15
SiO2	2	kg	60,084	0,020	38,719	18,82	21,27	26,33	32,26	36,10	37,86	38,47	38,72	38,60	35,89	25,69	12,70	4,55	1,31	0,36	0,11
Fe	4	kg	55,847	2,541	32,975	2,54	7,63	16,30	25,51	30,66	32,37	32,86	32,98	32,42	27,33	15,92	8,00	5,23	4,87	5,35	6,27
C	4	kg	12,011	0,402	1,000	26,42	25,56	23,79	21,31	19,65	18,87	18,64	18,57	18,41	17,16	12,81	7,45	4,14	2,52	1,65	1,13
SiO(g)	1	kg	44,085	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,09	0,79	2,83	5,40	7,75	9,88
Al2O3	2	kg	101,961	6,404	1,000	7,78	7,75	7,22	6,61	6,40	6,43	6,57	6,74	6,89	7,09	7,54	8,64	10,51	12,20	12,73	12,14
Al2SiO5(A)	2	kg	162,046	0,021	1,000	9,10	9,14	9,99	10,95	11,28	11,24	11,01	10,74	10,50	10,19	9,47	7,72	4,71	1,91	0,63	0,20
FeO	2	kg	71,846	0,001	1,000	10,43	10,94	7,41	3,23	1,07	0,34	0,12	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaSiO3	2	kg	116,164	1,195	1,000	7,85	7,88	7,89	7,89	7,89	7,89	7,89	7,89	7,88	7,88	7,87	7,84	7,77	7,45	6,40	4,24
Fe3Si	4	kg	195,627	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,58	4,67	7,80	2,92	0,66	0,15	0,03	0,00
Fe3O4	2	kg	231,539	0,000	1,000	5,33	1,19	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgSiO3	2	kg	100,389	0,002	1,000	4,48	4,45	4,44	4,43	4,40	4,38	4,34	4,30	4,26	4,21	4,12	3,94	3,49	1,93	0,37	0,05
CO2(g)	1	kg	44,010	0,005	1,000	1,80	3,52	4,10	2,38	0,81	0,25	0,08	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	2	kg	56,079	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,21	0,69	1,66
Zn(g)	1	kg	65,380	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,19	1,02	1,77	2,17	2,40	2,56	2,66	2,71	2,72	2,72	2,73	2,73
Si	4	kg	28,086	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,25	1,02	2,01	2,48	2,53	2,41
ZnO	2	kg	81,379	0,000	1,000	2,36	2,36	2,24	2,03	1,46	0,41	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnSiO3	2	kg	141,464	0,000	1,000	1,81	1,81	1,99	2,14	1,61	0,44	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe3Si3	4	kg	363,492	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,59	1,82	1,45	1,12	0,94	0,78
Al	4	kg	26,982	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,18	0,56
Al(g)	1	kg	26,982	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,10
Zn	4	kg	65,380	0,000	1,000	0,00	0,00	0,01	0,10	0,62	1,18	0,89	0,55	0,33	0,17	0,07	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00
Mg(g)	1	kg	24,305	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,34	0,84	1,03
Pb	4	kg	207,200	0,034	1,000	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,92	0,91	0,88	0,78	0,56	0,35	0,21	0,13	0,08
Pb(g)	1	kg	207,200	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,15	0,37	0,58	0,72	0,80	0,85
Na2SiO3	2	kg	122,063	0,000	1,000	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,78	0,74	0,58	0,17	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
K2O*SiO2	2	kg	154,280	0,000	1,000	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,47	0,38	0,16	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	2	kg	40,304	0,012	1,000	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09	0,11	0,13	0,16	0,23	0,35	0,48	0,26	0,09
Fe2O3	2	kg	159,692	0,000	1,000	0,38	0,11	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSi2	4	kg	112,018	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,18	0,36	0,36	0,28	0,20
CaSi	4	kg	68,166	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,13
Na(g)	1	kg	22,990	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,07	0,22	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30
FeSi2.33	4	kg	121,286	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	0,22	0,26	0,22	0,17
K(g)	1	kg	39,098	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,16	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25
CaCO3	2	kg	100,089	0,000	1,000	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSi2.43	4	kg	124,095	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01
Si(g)	1	kg	28,086	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
K	4	kg	39,098	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	4	kg	22,990	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	4	kg	24,305	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaSi2	4	kg	96,251	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeCO3	2	kg	115,856	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSiO3	2	kg	283,284	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgCO3	2	kg	84,314	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	2	kg	223,199	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	2	kg	61,979	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K2O	2	kg	94,196	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiC	3	kg	40,097	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Система Окисленная руда Шалкия-углерод-железа

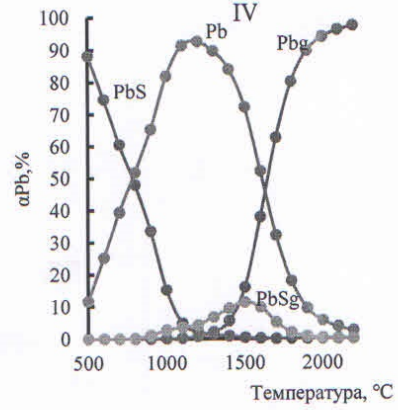
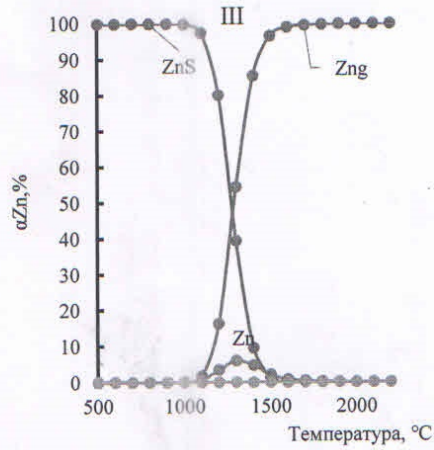
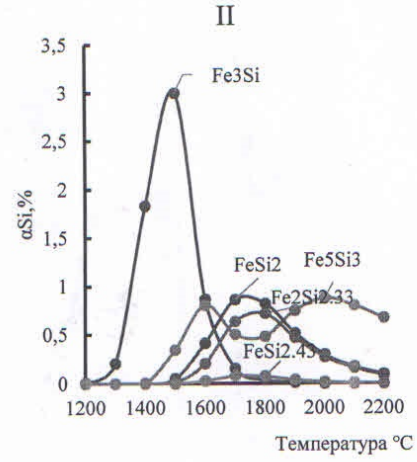
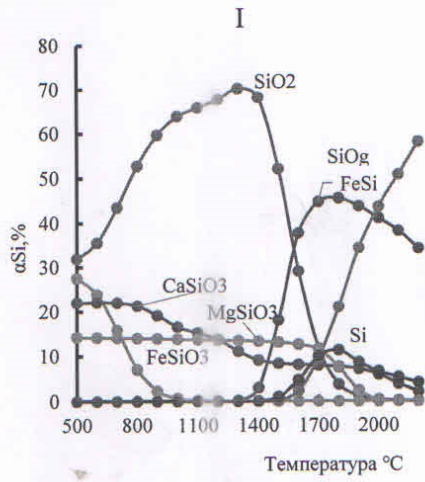
C:\HSC6\Gibbs\Oks2SC0Fe.OGI																
Date:																
Phase	Units	NW g/mol	Min	Max	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperat	0	C	0,000	70,000	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CO(g)	1	kg	28,010	0,040	62,026	0,04	0,62	3,92	10,86	16,20	18,61	19,36	19,58	20,08	23,76	34,92
FeSiO3	2	kg	131,931	0,000	48,721	48,72	42,88	30,56	14,73	4,85	1,44	0,47	0,17	0,07	0,03	0,01
FeSi	4	kg	83,933	0,000	44,764	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,25	2,82	15,57
Fe	4	kg	55,847	0,129	42,931	8,13	12,29	22,45	33,62	39,98	42,15	42,78	42,93	42,10	34,99	20,87
SiO2	2	kg	60,084	0,026	38,695	16,73	19,35	24,49	31,15	35,67	37,71	38,43	38,70	38,47	34,98	23,74
C	4	kg	12,011	0,380	1,900	26,90	26,25	24,40	21,70	19,80	18,93	18,66	18,57	18,36	16,79	12,00
FeO	2	kg	71,846	0,002	1,000	13,80	14,32	9,73	4,18	1,38	0,44	0,16	0,07	0,03	0,01	0,01
SiO(g)	1	kg	44,085	0,000	1,000	0,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,09	0,64
FeSi	4	kg	195,627	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,92	7,25	12,97
Al2O3	2	kg	101,961	0,446	1,000	8,30	8,22	7,58	6,78	6,46	6,45	6,58	6,74	6,90	7,11	7,64
Al2SiO5(g)	2	kg	162,046	0,028	1,000	8,26	8,39	9,41	10,68	11,18	11,21	11,00	10,74	10,49	10,15	9,31
CaSiO3	2	kg	116,164	1,387	1,000	7,88	7,88	7,89	7,89	7,89	7,89	7,89	7,88	7,88	7,87	7,84
FeSi3	4	kg	363,492	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,97	4,25
FeSiO4	2	kg	231,539	0,000	1,000	4,75	1,98	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgSiO3	2	kg	100,589	0,083	1,000	4,47	4,44	4,43	4,42	4,40	4,37	4,34	4,30	4,26	4,20	4,11
CO2(g)	1	kg	44,010	0,007	1,000	0,22	1,68	3,29	2,30	0,84	0,26	0,09	0,03	0,01	0,01	0,01
CaO	2	kg	56,079	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Zn(g)	1	kg	65,380	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,18	0,97	1,71	2,13	2,38	2,55	2,67
ZnO	2	kg	81,379	0,000	1,000	2,47	2,46	2,32	2,07	1,47	0,42	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00
ZnSiO3	2	kg	141,464	0,000	1,000	1,61	1,63	1,85	2,07	1,60	0,45	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00
Si	4	kg	28,086	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,20
Al	4	kg	26,982	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	4	kg	65,380	0,000	1,000	0,00	0,00	0,01	0,11	0,63	1,22	0,94	0,59	0,35	0,18	0,07
Mg(g)	1	kg	24,305	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	4	kg	207,200	0,042	1,000	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,92	0,91	0,88	0,78
Pb(g)	1	kg	207,200	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,15
Al(g)	1	kg	26,982	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2SiO3	2	kg	122,063	0,000	1,000	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,78	0,74	0,58	0,16
MgO	2	kg	40,304	0,018	1,000	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09	0,11	0,13	0,17
K2O*SiO2	2	kg	154,280	0,000	1,000	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,47	0,38	0,16	0,01
Na(g)	1	kg	22,990	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,23
Fe2O3	2	kg	159,692	0,000	1,000	0,27	0,14	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K(g)	1	kg	39,098	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,16
FeSi2	4	kg	112,018	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,13
CaSi	4	kg	68,166	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSi2.33	4	kg	121,286	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si(g)	1	kg	28,086	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,11
FeSi2.43	4	kg	124,095	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	4	kg	39,098	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Na	4	kg	22,990	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
CaCO3	2	kg	100,089	0,000	1,000	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	4	kg	24,305	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaSi2	4	kg	96,251	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeCO3	2	kg	115,856	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSiO3	2	kg	283,284	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	2	kg	223,199	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgCO3	2	kg	84,314	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	2	kg	61,979	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K2O	2	kg	94,196	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiC	3	kg	40,097	0,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Влияние температуры на равновесное распределение кремния, цинка и свинца в
системе PHS -22C-nFe
Системе PHS -22C-13Fe

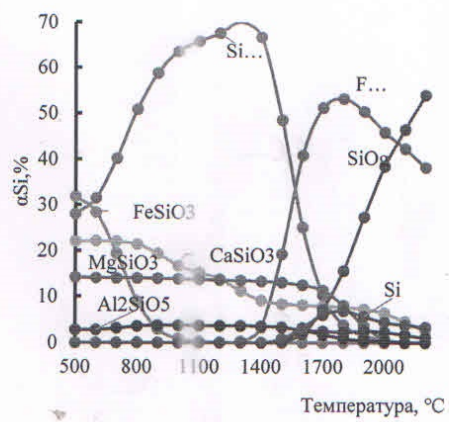


Система PHS -22С-21Fe

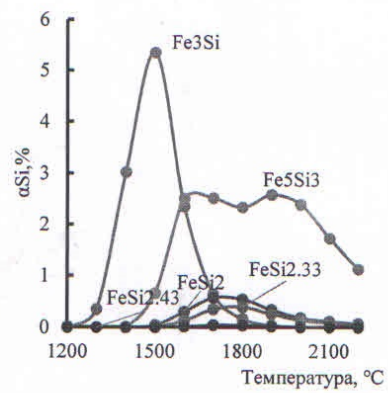


Система PHS -22C-29Fe

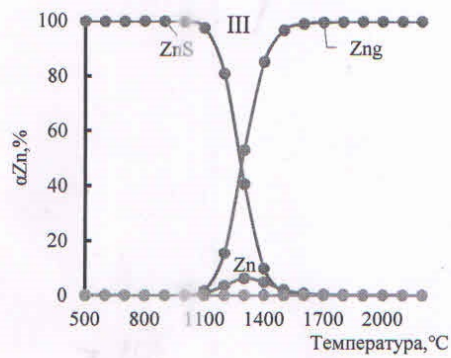
I



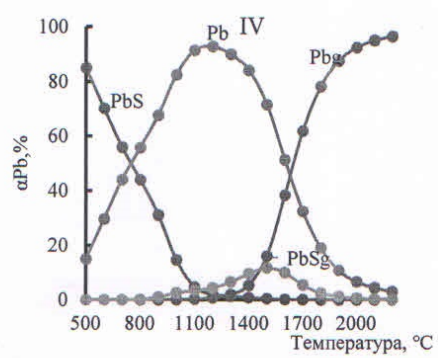
II



III

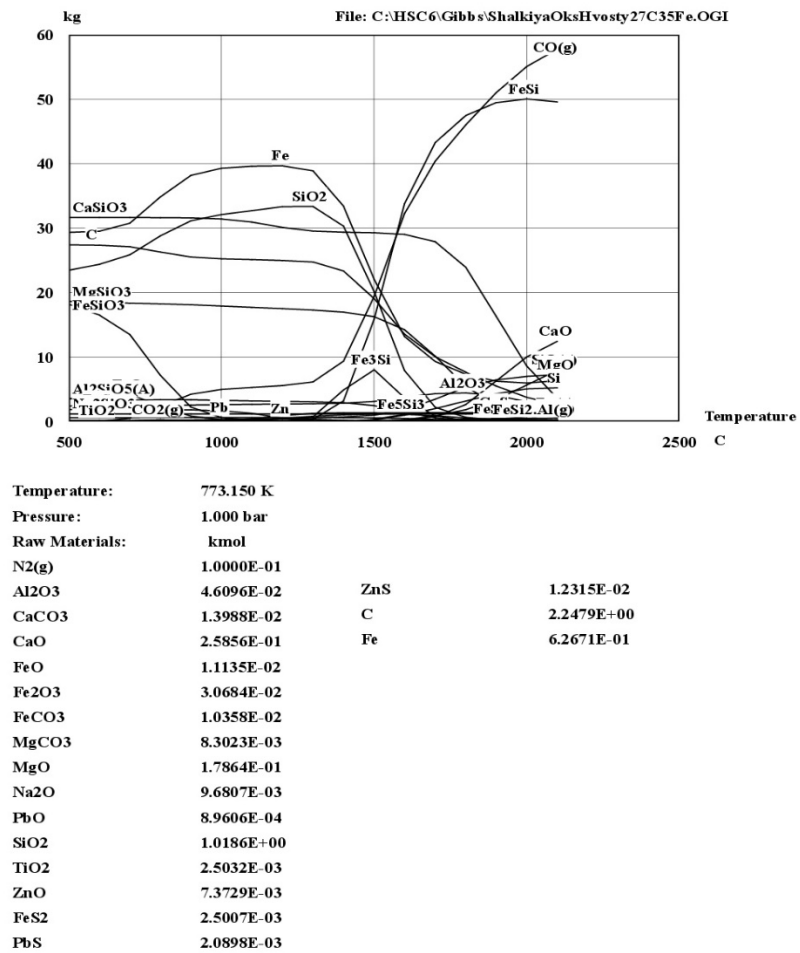


IV

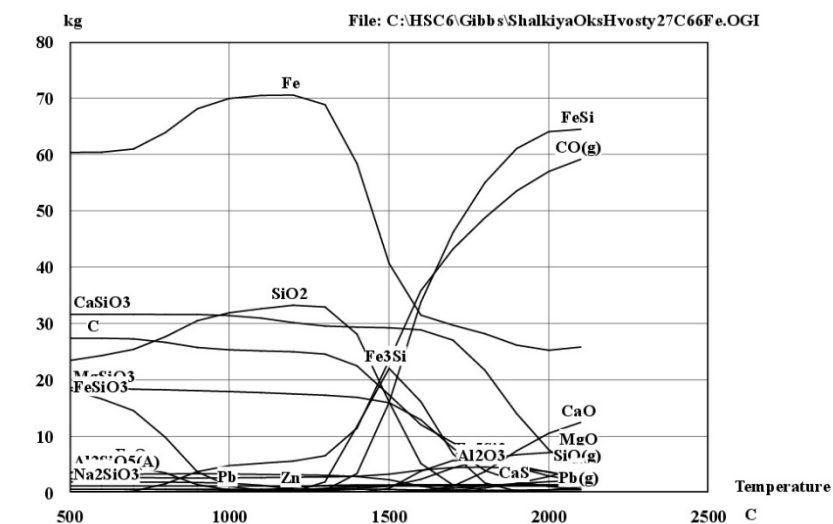


ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Система смеси РШО -хвосты обогащения - 27C – 35Fe₃O₄



Система смеси окисленной руды Шалкия - хвостамы обогащения - 27C- 35Fe₃O₄



Temperature:	773.150 K		
Pressure:	1.000 bar		
Raw Materials:	kmol		
N2(g)	1.0000E-01		
Al2O3	4.6096E-02	ZnS	1.2315E-02
CaCO3	1.3988E-02	C	2.2479E+00
CaO	2.5856E-01	Fe	1.1818E+00
FeO	1.1135E-02		
Fe2O3	3.0684E-02		
FeCO3	1.0358E-02		
MgCO3	8.3023E-03		
MgO	1.7864E-01		
Na2O	9.6807E-03		
PbO	8.9606E-04		
SiO2	1.0186E+00		
TiO2	2.5032E-03		
ZnO	7.3729E-03		
FeS2	2.5007E-03		
PbS	2.0898E-03		

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Матрица исследований и их результаты по влиянию степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки и количества кокса на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$

Таблица П.И1. Матрица исследований и их результаты по влиянию степени замены железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки и количества кокса на $\alpha_{Si(спл)}$ и $C_{Si(спл)}$

№ п/п	Независимые факторы				Технологические параметры	
	Кодирован- ный вид		Натуральный вид		$\alpha_{Si(спл)},\%$	$C_{Si(спл)},\%$
	X_1	X_2	$\gamma, \%$	$K, \%$		
1	-1	-1	14,6	21,5	*60,4 ** (61,77)	36,7 (37,49)
2	+1	-1	85,4	21,5	78,0 (77,87)	40,2 (40,57)
3	-1	+1	14,6	28,5	74,6 (74,37)	39,0 (39,65)
4	+1	+1	85,4	28,5	82,5 (80,77)	42,7 (42,72)
5	+1,414	0	100	25	74,1 (75,33)	39,8 (39,11)
6	-1,414	0	0	25	60,3 (59,41)	36,2 (35,36)
7	0	+1,414	50	30	84,2 (85,50)	44,5 (44,21)
8	0	-1,414	50	20	75,75 (74,54)	41,8 (41,16)
9	0	0	50	25	79,3 (78,88)	42,6 (41,96)
10	0	0	50	25	79,0 (78,88)	41,8 (41,96)
11	0	0	50	25	78,0 (78,88)	41,9 (41,96)
12	0	0	50	25	79,8 (78,88)	42,4 (41,96)
13	0	0	50	25	78,3 (78,88)	42,1 (41,96)

*без скобок - показатель по эксперименту,

**в скобках - показатель по уравнениям регрессии.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT
№ 36683

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2023/0004.1

(22) 06.01.2023

(45) 05.04.2024

(54) Жоғары кремнийлі сульфидті қорғасын-мырыш кендерін өңдеу тәсілі
Способ переработки высококремнистых сульфидных свинцово – цинковых руд
Method of processing of high-siliceous sulphide lead-zinc ores

(73) Айтқұлов Досмұрат Қызылбекович (KZ)
Aitkulov Dosmurat Kyzylbievich (KZ)

(72) Жарменов Абдурасул Алдашев (KZ) Zharmenov Abdurassul Aldashevich (KZ)
Абыкаев Нұртай Абыкаевич (KZ) Abykaev Nurtai Abykaevich (KZ)
Шевко Виктор Михайлович (KZ) Shevko Viktor Mikhailovich (KZ)
Школьник Владимир Сергеевич (KZ) Shkolnik Vladimir Sergeevich (KZ)
Айтқұлов Досмұрат Қызылбекович (KZ) Aitkulov Dosmurat Kyzylbievich (KZ)
Сатқалиев Алмасадм Майданов (KZ) Satkaliyev Almasadam Maidanovich (KZ)
Терлікбаева Алма Жолдасовна (KZ) Terlikbaeva Alma Zholdasovna (KZ)
Байсанов Сайлаубай Омарович (KZ) Baisanov Saylaubay Omarovich (KZ)
Маханбетова Бактыгүл Алимжановна (KZ) Makhanbetova Baktygul Alimzhanovna (KZ)
Искаков Бауыржан Ойшыевич (KZ) Iskakov Bauyrzhan Oyshyevich (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»

Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по НР и И
«ЮКУ им. М. Ауэзова»
У.С. Сулейменов
2024г.

« 13 »
Акт № 7 от 13.09.2024

о проведении укрупнено – лабораторных испытаний электроплавки руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения, с получением ферросплава и цинковых возгонов по договору № 12 от «11» марта 2024г. по теме «Разработка комплексной технологии переработки труднообогатимых полиметаллических руд месторождений Шалкия и Жайрем», выполняемых в рамках программы BR19777171 «Разработка принципиально новых технологий комплексной переработки полиметаллического сырья» на 2024 год (плавка без магнетита)

Мы, нижеподписавшиеся представители Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, профессор кафедры «Технологии силикатов и металлургия», зав. НИЛ «Перспективные металлургические технологии», главный научный сотрудник д.т.н., профессор Шевко В.М., докторант кафедры «Технологии силикатов и металлургия», младший научный сотрудник Бадикова А.Д., Маханбетова Б.А., Синельников И. П., младший научный сотрудник Аманов Д. Д., специалист ВУК (инженер) кафедры «Технологии силикатов и металлургия», оператор Таукебаева Г.И., директор департамента научных исследований РГП на ПХВ «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», главный научный сотрудник д.т.н., профессор Айткулов Д.К. составили настоящий акт о том, что в соответствии с календарным планом на базе НИЛ «Перспективные металлургические технологии» и лаборатории кафедры «Технологии силикатов и металлургия» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова были проведены укрупнено-лабораторные испытания электроплавки руды месторождения Шалкия с получением ферросплава и цинковых возгонов по договору по договору № 12 от «11» марта 2024г. по теме «Разработка комплексной технологии переработки труднообогатимых полиметаллических руд месторождений Шалкия и Жайрем», выполняемой в рамках программы BR19777171 «Разработка принципиально новых технологий комплексной переработки полиметаллического сырья» на 2024 год.

Схема установки, методика проведения испытаний. Исходное сырьё

Испытания проводились на установке основным элементом которой была однофазная, одноэлектродная дуговая электропечь (внешние размеры 76x76x71 см). Печь имела ванну объёмом 23 750 см³ (25x25x38 см), диаметр графитированного электрода – 7,5 см. Ванна футерована хромомagneзитовым кирпичом. Подина печи - графитовый блок (70x70x25 см). В верхней части печь имела открывающуюся крышку. В крышке для ввода электрода имелось отверстие диаметром 9,0 см. Пространство между футеровкой и кожухом было заполнено асбестовыми листами толщиной 2,5 см. Печь была снабжена устройством поддержания и перемещения электрода (винтового типа). Летка (Ø 6,0 см) располагалась на расстоянии 45 см от верхней кромки печи. Энергия в печь подавалась от печного трансформатора ТДЖФ-1002, который был снабжён тиристорным регулятором мощностью от 0 до 56 кВт·А. Короткая сеть была выполнена в виде алюминиевых шин (1,5x4,5 см) и гибкой части (от шины к электроду). В графитовой подине были вставлены три медных шпильки, к которым присоединялась алюминиевая шина короткой сети. Контроль силы тока и напряжения проводился амперметрами и вольтметрами, установленными на панели

трансформаторе (ТДЖФ-1002) и панели электропечи (амперметр - TENGGEN 42L6 GB/T7676-1998, вольтметр - CHNT 4226-Китай). Температура под сводом измерялась термопарой ТПП-0679 886 и регистрировалась прибором МЕТАКОН RS-485, а так же бесконтактным способом- лазерным пирометром GM2200 (Китай).

Система улавливания возгонов состояла из инерционного пылеуловителя (Ø 16 см, высотой 99 см), последовательно соединенных трех кулеров (Ø 11 см, высотой 99 см), и рукавного фильтра (Ø 16 см, высотой 99 см), (материал фильтра-БЭЛТЕКС) с системой встряхивания, а так же бункерами для улавливания возгонов (высота 33 см). Возгоны образованные в печи, через газоход, поступали в инерционный пылеуловитель. Затем газовый поток проходил последовательно три кулера и попадал в рукавный фильтр, температура в котором составляет 80-60 °С. Периодически фильтр встряхивали. Под действием механического воздействия (постукиванием и встряхиванием) возгоны осыпались в нижнюю часть системы улавливания – бункера, и извлекались. Очищенный и охлаждённый газ выводится из системы и выбрасывается в атмосферу дымососом.

Перед электроплавкой шихты печь разогревалась в течение 6 часов при силе тока 400-600 А и напряжении 37-45 В. После разогрева печи в ванну загружали 15 кг шихты. После проплавления шихты расплав (шлак и ферросплав) сливали через лётку в чугунные изложницы, размерами (25x8x10 см). Толщина изложниц – 1,0 см. Перед сливом расплава лётка расчищалась ломиком, а затем обрабатывалась аппаратом прожига. После слива (шлака и ферросплава) в изложницу она из ниши транспортировалась на предварительное охлаждение (в течение 1-1,5 часа), а затем изложница перемещалась на площадку охлаждения. После охлаждения содержание изложницы разбиралось на сплав и шлак. Далее порциями загружалась оставшая часть шихты (8-10 кг). После слива расплава лётка закрывалась огнеупорной глиной.

Содержание кремния в сплаве определялось по его плотности. Плотность устанавливалась пикнометрическим способом. Кроме того состав ферросплава и возгонов определялся растровой электронной микроскопией (прибор JSM-6490LV (Япония)), а так же химическим методом анализа.

При проведении испытаний использовали:

-сульфидная руда Шалкия, масс. %, 5,2 ZnS; 1 PbS; 4,0 FeS₂; 50 SiO₂; 6,6 Al₂O₃; 19,5 CaCO₃; 10,1 MgCO₃; 3,6 Fe₂O₃; 0,7 ΣNa₂O и K₂O;

-хвосты обогащения руды месторождения Шалкия, масс., %: 1,4 ZnS; 0,6 PbS; 0,4 FeS₂; 2,5 Fe₂O₃; 1,0 FeO; 64,0 SiO₂; 18,0 CaO; 2,5 Al₂O₃; 9,0 MgO; 0,2 TiO₂; 0,5 Na₂O;

-кокс, масс. %: 85,4 C_{тв}; 1,8 CaO, 0,5 MgO, 1,8 MgO, 1,8 Al₂O₃, 2,4Fe₂O₃, 5,3 SiO₂ 0,6 S, 1,0 H₂O, 1,2 прочие;

-стальная стружка углеродистой стали, масс. %: 97,6 Fe, 0,4 Si, 0,4 Mn, 0,1 ΣS и P, 1,5 C, прочие).

Сульфидную руду дробили до фракции 1.0-2.0 см, кокс 1.0-1.5 см. Рассев проводили на ситовом анализаторе А20 (на базе ВП 30Т) (Вибротехник, Россия). Стальную стружку обрезали до размера 1.0-1.5 см. Для электроплавки магнетитовый концентрат гранулировали (1,0-1,5см) и сушили при 100-120 °С. Хвосты обогащения гранулировали до 0,5-1,0 см (с 3% бентонитовой глины) на чашевом грануляторе, и сушили при 150 °С в течение 2х часов.

Электроплавка проводилась с шихтой следующего состава:

Руда месторождения Шалкия	32 %
Хвосты обогащения руды Шалкия	32 %
Стальная стружка	14 %
Кокс	17,2%
Кварцевый песок	4,8%

Масса шихты составила 25кг. На рисунке 1 показаны фрагменты электроплавки сульфидной руды Шалкия в смеси с хвостами обогащения.

I



II



III



IV



V



VI



I-розжиг печи, II- загрузка печи шихтой, III-IV -плавка шихты,
V- слив расплава, VI-возгоны рукавного фильтра

Рисунок 1- Фрагменты электроплавки руды месторождения Шалкия в смеси с хвостами обогащения

Технологические показатели электроплавки руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения со стальной стружкой и коксом

Показатели	Шихта №1 (без магнетитового концентрата)
Масса проплавленной шихты, кг	25
Электрические параметры: при разогреве печи сила тока, А напряжение, В при плавке шихты сила тока, А напряжение, В	 300-800 30-45 400-900 30-40
Температура, °С расплава при сливе колошника газохода инерционного пылеуловителя кулера 1 кулера 2 кулера 3 рукавного фильтра	 1510-1630 990-1100 520-590 230-250 155-180 1205155 80-100 60-80
Извлечение, % кремния в сплав цинка в возгоны свинца в возгоны	 79-82 98,4-99,3 98,0-98,2
Содержание в продуктах, %: кремния в ферросплаве цинка в возгонах свинца в возгонах	 30,0-38,0; 41,0-41,6 24,0-31,0 9,5-10,1
Количество, кг ферросплава возгонов Количество на 1т смеси, т ферросплава возгонов	 12,62 3,03 0,467 0,112

От «Национального центра по комплексной переработки минерального сырья «Республики Казахстан»

ГНС, д. т.н.,
Профессор

Айткулов Д.К.

От «Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова»

ГНС, д. т. н.,
профессор
МНС, магистр
МНС, магистр
МНС, магистр
МНС, магистр
Оператор

Шевко В.М.
Бадикова А.Д.
Маханбетова Б.А.
Синельников И.П.
Аманов Д.Д.
Таукеебаева Г.И.

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по НР и И
«ЮКУ им. М. Ауэзова»
У.С. Сулейменов
2024г.

13»

Акт № от 13.09.2024

о проведении укрупнено – лабораторных испытаний электроплавки руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения, с получением ферросплава и цинковых возгонов по договору № 12 от «11» марта 2024г. по теме «Разработка комплексной технологии переработки труднообогатимых полиметаллических руд месторождений Шалкия и Жайрем», выполняемой в рамках программы BR19777171 «Разработка принципиально новых технологий комплексной переработки полиметаллического сырья» на 2024 год (плавка с магнетитом)

Мы, нижеподписавшиеся представители Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, профессор кафедры «Технологии силикатов и металлургия», зав. НИЛ «Перспективные металлургические технологии», главный научный сотрудник д.т.н., профессор Шевко В.М., докторант кафедры «Технологии силикатов и металлургия», младший научный сотрудник Бадикова А.Д., Маханбетова Б.А., Синельников И. П., младший научный сотрудник Аманов Д. Д., специалист ВУК (инженер) кафедры «Технологии силикатов и металлургия», оператор Таукебаева Г.И., директор департамента научных исследований РГП на ПХВ «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», главный научный сотрудник д.т.н., профессор Айткулов Д.К. составили настоящий акт о том, что в соответствии с календарным планом на базе НИЛ «Перспективные металлургические технологии» и лаборатории кафедры «Технологии силикатов и металлургия» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова были проведены укрупнено-лабораторные испытания электроплавки руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения (плавка с магнетитом) с получением ферросплава и цинковых возгонов по договору по договору № 12 от «11» марта 2024г. по теме «Разработка комплексной технологии переработки труднообогатимых полиметаллических руд месторождений Шалкия и Жайрем», выполняемой в рамках программы BR19777171 «Разработка принципиально новых технологий комплексной переработки полиметаллического сырья» на 2024 год.

Схема установки, методика проведения испытаний. Исходное сырьё

Испытания проводились на установке, где основным элементом была однофазная, одноэлектродная дуговая электропечь внешним размером 76х76х71 см, с объёмом ванны 23 750 см³ (25х25х38 см) футерованная хромомagneзитовым кирпичом. Пространство между футеровкой и кожухом было заполнено асбестовыми листами (2,5 см). Подина печи состояла из графитового блока размером 70х70х25 см. В верхней части печь имела открывающуюся крышку, с отверстием (Ø 9,0 см) для ввода электрода. Использовали графитированный электрод (Ø 7,5 см). Печь оснащалась устройством винтового типа для поддержания и перемещения электрода. Летка (Ø 6,0 см) располагалась на расстоянии 45 см от верхней кромки печи. Энергия в печь подавалась от печного трансформатора ТДЖФ-1002, который был снабжён тиристорным регулятором мощностью от 0 до 56 кВ·А. Короткая сеть была выполнена в виде алюминиевых шин (1,5х4,5 см.), присоединённых к трем медным шпилькам в графитовой подине, и гибкой части (от шины к электроду). Контроль силы тока и напряжения проводился амперметрами и вольтметрами, установленными на панели трансформаторе (ТДЖФ-1002) и панели электропечи (амперметр -

TENGEN 42L6 GB/T7676-1998, вольтметр - CHNT 4226-Китай). Температура под сводом измерялась термопарой ТПП-0679 886 и регистрировалась прибором МЕТАКОН RS-485, а так же лазерным пирометром GM2200 (Китай).

Система улавливания возгонов состояла из инерционного пылеуловителя (Ø 16 см, высотой 99 см), последовательно соединенных трех кулеров (Ø 11 см, высотой 99 см), и рукавного фильтра (Ø 16 см, высотой 99 см), (материал фильтра-БЭЛТЕКС) с системой встряхивания, а так же бункерами для улавливания возгонов (высота 33 см). Возгоны образованные в печи, через газоход, поступали в инерционный пылеуловитель. Затем газовый поток проходил последовательно три кулера и попадал в рукавный фильтр, температура в котором составляет 80-60 °С. Периодически фильтр встряхивали. Под действием механического воздействия (постукиванием и встряхиванием) возгоны осыпались в нижнюю часть системы улавливания – бункера, и извлекались. Очищенный и охлажденный газ выводится из системы и выбрасывается в атмосферу дымососом.

Перед электроплавкой шихты печь разогревалась в течение 6 часов при силе тока 500-700 А и напряжении 25-30 В. После разогрева печи в ванну загружали 13 кг шихты. Затем, после её расплавления загружали вторую порцию шихты (7-8 кг). После проплавания шихты расплав (шлак и ферросплав) сливали через лётку в чугунные изложницы, размерами (25x8x10 см). Толщина изложниц – 1,0 см. Перед сливом расплава лётка расчищалась ломиком, а затем обрабатывалась аппаратом прожига. После слива (шлака и ферросплава) в изложницу она из ниши транспортировалась на предварительное охлаждение (в течение 1-1,5 часа), а затем изложница перемещалась на площадку охлаждения. После охлаждения содержание изложницы разбиралось на сплав и шлак. После слива расплава лётка закрывалась огнеупорной глиной. Далее загружалась третья порция шихты (7-8 кг).

Содержание кремния в сплаве определялось по его плотности. Плотность устанавливалась пикнометрическим способом. Кроме того состав ферросплава и возгонов определялся растровой электронной микроскопией (прибор JSM-6490LV (Япония)), а так же химическим методом анализа.

Сульфидную руду дробили до фракции 1.0-2.0 см, кокс 1.0-1.5 см. Стальную стружку обрезали до размера 1.0-1.5 см. Рассев проводили на ситовом анализаторе А20 (на базе ВП 30Т) (Вибротехник, Россия).

При проведении испытаний использовали:

-сульфидная руда Шалкия, масс. %: 5,2 ZnS; 1 PbS; 4,0 FeS₂; 50 SiO₂; 6,6 Al₂O₃; 19,5 CaCO₃; 10,1 MgCO₃; 3,6 Fe₂O₃; 0,7 SiNa₂O и K₂O;

-хвосты обогащения руды месторождения Шалкия, масс., %: 1,4 ZnS; 0,6 PbS; 0,4 FeS₂; 2,5 Fe₂O₃; 1,0 FeO; 64,0 SiO₂; 18,0 CaO; 2,5 Al₂O₃; 9,0 MgO; 0,2 TiO₂; 0,5 Na₂O;

-магнетитовый концентрат ТОО "Iron Concentrate Company" (85,9% Fe₃O₄, 9,4%SiO₂, 1,2% Al₂O₃, 1,8%CaO, 0,2%ZnO, 0,1%PbO, 1,1% прочие (MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, MnO));

-кокс, масс %: 85,4 C_{тв}; 1,8 CaO, 0,5 MgO, 1,8 MgO, 1,8 Al₂O₃, 2,4Fe₂O₃, 5,3 SiO₂ 0,6 S, 1,0 H₂O, 1,2 прочие;

- стальная стружка углеродистой стали, масс %: 97,6 Fe, 0,4 Si, 0,4 Mn, 0,1 ΣS и P, 1,5 C, прочие).

Электроплавка проводилась с шихтой следующего состава:

Руда месторождения Шалкия	33,4%
Хвосты обогащения руды Шалкия	33,4%
Кокс	18,5 %
Стальная стружка	9,7 %
Магнетитовый концентрат	3,2 %
Кварцевый песок	1,9 %

Масса шихты составила 27 кг. На рисунке 1 показаны фрагменты электроплавки сульфидной руды Шалкия в смеси с хвостами обогащения, коксом, стальной стружкой и магнетитовым концентратом.

I



II



III



IV



V



VI



I-розжиг печи, II- загрузка печи шихтой, III-IV -плавка шихты, с замером температуры, V- слив расплава, VI- очистка системы улавливания возгонов
Рисунок 1- Фрагменты электроплавки руды месторождения Шалкия в смеси с хвостами обогащения и магнетитовым концентратом

Технологические показатели электроплавки руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения со стальной стружкой, коксом и магнетитовым концентратом

Показатели	Шихта №2 (с магнетитовым концентратом)
Масса проплавленной шихты, кг	27
Электрические параметры: при разогреве печи сила тока, А напряжение, В при плавке шихты сила тока, А напряжение, В	 500-700 25-30 650-800 30-40
Температура, °С расплава при сливе колошника газохода инерционного пылеуловителя кулера 1 кулера 2 кулера 3 рукавного фильтра	 1580-1625 940-1586 550-590 266-250 140-170 125-145 80-110 60-80
Извлечение, % кремния в сплав цинка в возгоны свинца в возгоны	 83-86 95,2-99,7 98,5-99,0
Содержание в продуктах, %: кремния в ферросплаве цинка в возгонах свинца в возгонах	 38,0-46,0 23,5-25,1 9,5-10,0
Количество, кг ферросплава возгонов Количество на 1т смеси, т ферросплава возгонов	 13,18 3,14 0,488 0,116

От «Национального центра по комплексной переработки минерального сырья «Республики Казахстан»

ГНС, д. т. н., 
Профессор Айткулов Д.К.

От «Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова»

ГНС, д. т. н.,  Шевко В.М.
профессор Бадикова А.Д.
МНС, магистр  Маханбетова Б.А.
МНС, магистр  Синельников И.П.
МНС, магистр  Аманов Д.Д.
Оператор  Таукебаева Г.И.

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Ф.7.09-05



АКТ N53

внедрения результатов ФНИР

в рамках программы (ПЦФ) BR19777171 «Разработка принципиально новых технологий комплексной переработки полиметаллического сырья» на 2024 год темы «Разработка комплексной технологии переработки труднообогатимых полиметаллических руд месторождений Шалкия и Жайрем» в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам ФНИР, выполненной на кафедре «Технологии силикатов и металлургия» в 2023-2024 годах.

Настоящим актом подтверждается, что результаты ФНИР по теме «Разработка комплексной технологии переработки труднообогатимых полиметаллических руд месторождений Шалкия и Жайрем»

В работе приведены результаты термодинамических и экспериментальных исследований по переработке огарков обжига хвостов обогащения свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия с получением кремнистых ферросплавов. Термодинамическое моделирование проведенное с использованием комплекса HSC-6.0 основанного на принципе минимизации энергии Гиббса показало, что взаимодействие происходит с образованием CaSiO_3 , FeSiO_3 , MgSiO_3 , $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, FeSi , Fe_2Si_3 , SiC , Fe_3Si , $\text{Si} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeSi}_{1.33}$, FeSi_2 , CaSi , Zn , Zn_2 , Pb , Pb_2 ; увеличение количества железа в системе позволяет повысить степень извлечения кремния в сплав при 1800°C до 76% и уменьшает концентрацию кремния в сплаве от 41 до 24%; ферросилиций марки ФС25 формируется при $1752-1867^\circ\text{C}$ в присутствии 88-100% железа, а ферросилиций марки ФС45 при $1863-1900^\circ\text{C}$ и 20-22,4% железа.

Результаты ФНИР опубликованы в статье «Theoretical and experimental substantiation of obtaining an alloy from flotation tailings of lead-zinc sulfide ore». Журнал «Physicochemical Problems of Mineral Processing» Wroclaw University of Science and Technology. 59(1), 2023, 161853 (Scopus, процентиль 51%)

краткое описание научных результатов

выполненные главным научным сотрудником Шевко В.М., младшим научным сотрудником Маханбетовой Б.А., д.т.н., профессором Айткуловым Д.К.
(должность, степень, звание, ф.и.о.)

под руководством д.т.н., профессора Шевко В.М. внедрены в учебный процесс:
(должность, степень, звание, ф.и.о.)

в лекционные занятия дисциплины «Современное состояние безотходных металлургических технологий» раздел «Переработка труднообогатимых цинксодежащих руд»
(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

Зав.кафедрой С.А. Курбанбаев М.Е.

Научный руководитель темы Шевко В.М.

Начальник ЦСП Ботбаев М.М.

Директор ДАВ Науkenова А.С.

Директор ДНТИП Парманкулова П.Ж.

Директор ИПВО Елибаева Г.И.

«СОГЛАСОВАНО»

Проректор по НР и И

ЮКУ им. М.Ауэзова

Сулейменов У.С.

«13» 03 2025г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по ДАВ

ЮКУ им. М.Ауэзова

Имангалиев Е.И.

«13» 03 2025г.

АКТ

N233 от 17.03.2025г.

внедрения НИР - 21-01-02 «Теоретическое обоснование и создание технологий комплексной переработки природного сырья и производственных отходов» в учебный процесс

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Технологии силикатов и металлургия» в 2025 году

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР: в ЮКУ им.М.Ауэзова под руководством д.т.н., профессора Шевко В.М. проведены исследования совместной переработки смеси сульфидных и окисленных Zn-Pb (4,7% ZnS, 1,7% PbS, 0,3% ZnO, 0,1 PbO) руд месторождения Шалкия электротермическим методом используя магнетит в качестве источника железа и окислителя сульфидов цинка и свинца. Методом компьютерного термодинамического моделирования используя комплекс HSC-10, основанного на принципе минимума энергии Гиббса установлено, что совместное по сумме силицида железа и газообразного Zn, возможно при температуре $>1463,1^{\circ}\text{C}$, а свинца $\rightarrow 1457,3^{\circ}\text{C}$. Цинк из смеси руд переходит практически полностью ($>99\%$) при температуре более 1600°C , свинец до 88,6% только при 1900°C . Методом ротатабельного планирования исследования второго порядка и комбинированной оптимизации найдено, что из смеси сульфидной и окисленной руды в равновесных условиях возможно получение ферросилиция марки ФС45 (41,0-43,6% Si) в присутствии 18-22% Fe_2O_3 при $1768-1900^{\circ}\text{C}$. Замена 60% железа магнетитового концентрата на железа стальной стружкой позволяет получить электроплавкой из смеси сульфидной и окисленной руды ферросилиций марки ФС45, в которой переходит 78,8% Si. Цинк при этом переходит в возгоны на 98,7%, свинец-88,7%. В возгонах – коллективном концентрате содержащим 28,4% Zn и 10,63% Pb, концентрация цинка, в сравнении с рудой возрастает в 9,0 раз и свинца 7,23 раз.

Результаты НИР опубликованы в статье «Producing A Ferroalloy And Zinc Concentrate From The Shalkiya Deposit Sulfide And Oxidized Ores' Mixture» // Journal of Applied Science and Engineering, Vol. 28, No 1, Page 175-182. [http://dx.doi.org/10.6180/jase.202501_28\(1\).0017](http://dx.doi.org/10.6180/jase.202501_28(1).0017)

Выполненные спец.ВУК Махатбетовой Б.А., д.т.н., профессором Шевко В.М., д.т.н., профессором Айткуловым Д.К.

внедрены в учебный процесс:

в лекционные занятия дисциплины «Способы переработки цинксоодержащих руд на основе принципа единого технологического сырья» раздел «Оптимальные технологические параметры переработки цинковой руды Шалкия с получением ферросплава и отгонкой цинка»

Зав.кафедрой «ТС и М»

Курбанбаев М.Е.

Научный руководитель темы

Шевко В.М.

Начальник отдела координации научной деятельности ДАН

Серкебаев М.К.

Директор ДАВ

Наукунова А.С.

Директор ДАН

Назарбек У.Б.

«СОГЛАСОВАНО»

Проректор по НР и И
ЮКУ им. М. Ауэзова
Сулейменов У.С.
«13» 03 2025г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по АВ
ЮКУ им. М. Ауэзова
Имангалиев Е.И.
«13» 03 2025г.

АКТ

N234 от 17.03.2025

внедрения НИР - 21-01-02 «Теоретическое обоснование и создание технологий комплексной переработки природного сырья и производственных отходов» в учебный процесс

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Технологии силикатов и металлургия» в 2025 году

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР: в ЮКУ им.М.Ауэзова под руководством д.т.н., профессора Шевко В.М. проведены термодинамические и экспериментальные исследования по совместной переработке смеси сульфидной Zn-Pb руды месторождения Шалкия и хвостов ее обогащения в присутствии кокса и магнетита. При помощи программного комплекса HSC-6.0 методом термодинамического моделирования установлено, что в рассматриваемой системе кремнийсодержащими продуктами восстановления SiO_2 являются FeSi , Si , Fe_2Si , Fe_3Si_2 , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2.33}$ и SiO_w , которые по температуре начало восстановления образуют – возрастающий ряд: Fe_2Si (1200°C); Fe_3Si_2 , Si (1400°C); SiO_w , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2.33}$ (1500°C). Образование низокремнистых марок ферросилиция (FeSi15 и FeSi25) возможно при $1600-1967^\circ\text{C}$ в присутствии большого количества Fe_2O_3 (43,55% от массы смеси руды и хвостов), а марка FeSi45 при $1790-2000^\circ\text{C}$ с меньшим количеством магнетита (39,4%) с извлечением 63,7-75,3% кремния в сплав. Электроплавка смеси руды и хвостов в дуговой печи в присутствии магнетитового концентрата и кокса сопровождается пенообразованием. При замене 40-60% железа магнетита на железо стальной стружки пенообразование становится неактивным. Плавкой сульфидной свинцово-цинковой руды и хвостов ее обогащения с заменой 55% железа магнетитового концентрата на железо стальной стружки получен ферросилиций марки ФС45 (41,9-42,1% Si) с извлечением в него 85% Si и возгоны с содержащие 26,03% цинка, 13,47% свинца с извлечением в них 97% Zn и 99% Pb. В сравнении с исходной смесью руды и хвостов, полученные возгоны по цинку богаче в 11,83 раза.

Результаты НИР опубликованы в статье «Thermodynamic and Experimental Substantiation of Comprehensive Processing of Zinc Sulfide Ore and Its Concentration Tailings to Extract Non-Ferrous Metals and Produce a Silicon Ferroalloy» // Journal «Minerals». – 2024, №14, 819. <https://doi.org/10.3390/min14080819>

Выполненные д.т.н., профессором Шевко В.М., спец.ВУК Махатбеговой Б.А., д.т.н., профессором Айткуловым Д.К. и др.

внедрены в учебный процесс:

в лекционные занятия дисциплины «Современное состояние безотходных металлургических технологий» раздел «Переработка труднообогатимых цинксодержащих руд»

Зав.кафедрой «ТС и М»

Курбанбаев М.Е.

Научный руководитель темы

Шевко В.М.

Начальник отдела координации
научной деятельности ДАН

Серкебаев М.К.

Директор ДАВ

Наукунова А.С.

Директор ДАН

Назарбек У.Б.

ПРИЛОЖЕНИЕ К

Укрупненно-лабораторная испытания электроплавки хвостов обогащения месторождения Шалкия с получением ферросилиция и Zn-Pb возгонов -диплом



ПРИЛОЖЕНИЕ Л

**Международная зимняя школа по направлению
«Физика-химия и перспективные направления в энерго-
ресурсосберегающих технологиях силикатов и металлургии»**



ПРИЛОЖЕНИЕ М

Список опубликованных научных трудов

По результатам диссертационных исследований опубликовано 16 печатных работ, из них 6 статей в международных рецензируемых научных журналах, входящие в БД Scopus/Web of Science:

1. **Makhanbetova B.**, Shevko V., Aitkulov D. Producing A Ferroalloy And Zinc Concentrate From The Shalkiya Deposit Sulfide And Oxidized Ores' Mixture. Journal of Applied Science and Engineering (Taiwan). -2025. - №. 28(1). Journal of Applied Science and Engineering (Taiwan).2025. - №. 28(1).Vol.60 (**Procentile 69, Q2**)
2. Shevko V., **Makhanbetova B.**, Aitkulov D., Badikova A. Optimization of joint electric smelting of the Shalkiya sulfide ore and its beneficiation tailings with medium-silicon ferrosilicon production. Complex Use of Mineral Resources, 2025, 334(3), pp. 91–98 (**WoS, Q4**)
3. Shevko V., **Makhanbetova B.**, Aitkulov D., Badikova A., Amanov D. Thermodynamic and Experimental Substantiation of Comprehensive Processing of Zinc Sulfide Ore and Its Concentration Tailings to Extract Non-Ferrous Metals and Produce a Silicon Ferroalloy. Minerals. - 2024. - №. 14(8), 819. (**Procentile 74, Q2**)
4. Shevko V., **Makhanbetova B.**, Aitkulov D., Badikova A. Smelting a Zn – Pb Sulfide Ore with Magnetite and Carbon for the Production of a Silicon Alloy and Extraction of Zinc and Lead into Sublimates. Periodica Polytechnica Chemical Engineering. - 2024. - №. 68(1). (**Procentile 53, Q2**)
5. Shevko V., **Makhanbetova B.**, Aitkulov D. Theoretical and experimental substantiation of obtaining an alloy from flotation tailings of lead-zinc sulfide ore. Physicochemical Problems of Mineral Processing. - 2023. - №. 59 (1). (**Procentile 52, Q2**)
6. **Makhanbetova B.**, Shevko V., Aitkulov D., Lavrov B., Badikova A. Optimization of pyroprocessing of zinc sulfide ore to produce ferroalloy and zinc. E3S Web of Conferences 531, 010 (2024) (**Procentile 23, Q4**)

Патент:

1. Патент РК. Способ переработки высококремнистых сульфидных свинцово – цинковых руд. Патент на изобретение № 36683 KZ. Бюл.14. -опубл. 05.04.2024. (По заявке 2023/0004.1) Айткулов Д.К, Жарменов А.А, Абыкаев Н.А, Шевко В.М, Школьник В.С, Саткалиев С.О, Терликбаева А.Ж, Байсанов С.О, **Маханбетова Б.А**,Искаков Б.О.

Научные труды в материалах отечественных и зарубежных международных конференций:

1. Shevko V., Aitkulov D., **Makhanbetova B.**, Badikova A. Creation of a mining and metallurgical complex in the Kyzylorda. Proceeding VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2021, Volume I. 10-11.11.2021
2. **Makhanbetova B.A.**, Shevko V.M., Aitkulov D.K., Badikova A.D., Lavrov B.A. Oxidative firing of flotation tailings of the Shalkiya deposit enrichment. Science foundations of modern science and practice. Abstracts of X International Scientific and Practical Conference. Athens, Greece. -2021. - pp. 575-581.
3. Шевко В.М., **Маханбетова Б.А.**, Абжанова А.С., Тулеев М.А.Взаимодействие магнетита с сульфидами цинка и железа. Труды МНПК

««Ауэзовские чтения–20: наследие Мухтара Ауэзова - достояние нации». - Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2022. -С224-228

4. **Маханбетова Б.А.**, Шевко В.М., Айткулов Д.К. Оптимизация извлечения кремния из руды Шалкия в присутствии углерода и железа. Материалы МНПК «Инновации и комплексная переработка минерального сырья-актуальные составляющие диверсификации экономики» (12-14 октября, Алматы). 2023.Т.1

5. **Makhanbetova B.**, Shevko V., Aitkulov D., Lavrov B. Thermodynamic influence of temperature on the quantitative distribution of sulfur in the Shalkiya sulfide ore -C-Fe system. Proceeding International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2023, Shymkent. Pp.223-227

6. **Makhanbetova B.**, Shevko V., Aitkulov D. Thermodynamic model of zinc, lead, and silicon extraction from the Shalkiya-C-Fe sulfide ore system. Proceeding International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2023, Shymkent. Pp.216-222

7. **Маханбетова Б.А.**, Шевко В.М., Айткулов Д.К. Поисковые исследования по влиянию углерода и железосодержащего материала при электроплавке руды Шалкия. Труды МНПК «Инновации и комплексная переработка минерального сырья – актуальные составляющие диверсификации экономики» (30 сентября – 1 октября 2024 г.) Алматы, 2024, Том 2, 152-155

8. Шевко В.М., Айткулов Д.К., **Маханбетова Б.А.** Кинетика извлечения кремния из цинксодержащих руд Шалкия и хвостов ее обогащения. Труды V Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в научных исследованиях» Москва: Международный центр «Новые научные исследования». -2025. -С.82-90

9. Шевко В.М., Айткулов Д.К., **Маханбетова Б.А.** Укрупненно-лабораторные испытания электроплавки хвостов обогащения руды месторождения Шалкия с получением ферросилиция и Zn-Pb возгоны. LXXXIV Международная научно-практическая конференция «Вопросы технических и физико-математических наук в свете современных исследований» Новосибирск: Сборник статей по материалам LXXXIV, №2 (75), 2025.-С.55-65