

На правах рукописи



КАМКИН РОСТИСЛАВ ИГОРЕВИЧ

**Оптимизация технологии извлечения меди и сопутствующих элементов
при барботажном восстановительном обеднении многокомпонентных
шлаков**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2011

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

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
доцент

Комков Алексей Александрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Манцевич Н.М.

кандидат технических наук

Лехерзак В. Е.

Ведущая организация:

ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»

Защита диссертации состоится «21» декабря 2011 г. в 14:30 в аудитории К-214 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119991, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Автореферат разослан
«21» ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета



Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Тенденция к переходу на выплавку из сульфидного сырья все более богатых медных штейнов ведет к росту содержания меди в плавильных шлаках, что обуславливает возрастание роли обеднительных технологий. Учитывая, что при плавке на богатые штейны медь содержится в шлаках преимущественно в оксидной форме, наиболее эффективными являются восстановительные способы их обеднения.

В настоящее время наиболее распространенным способом восстановительного обеднения медеплавильных шлаков является их отстаивание в руднотермических печах в присутствии твердых углеродистых восстановителей. Несмотря на надежность данной технологии, её перспективы при переходе крупных предприятий на выплавку богатых штейнов заметно ограничены. Основными причинами являются значительные капитальные и энергетические затраты, невысокая производительность, а также низкое извлечение других ценных компонентов (свинец, цинк) в отдельные продукты вследствие их низкой летучести в условиях осуществления данного процесса.

Более перспективными могут являться непрерывные барботажные технологии, разработанные для восстановительно-сульфидирующей плавки окисленных никелевых руд на штейн в печах Ванюкова (ПВ), и жидкофазного восстановления железорудного сырья (процесс РОМЕЛТ), которые позволяют существенно повысить по сравнению с электропечным способом производительность процесса, извлечение летучих компонентов в газовую фазу, сократить энергетические затраты и улучшить экономические показатели за счет использования более дешевых восстановителей. Однако, до настоящего времени для восстановительного обеднения медеплавильных шлаков процесс Ванюкова не применялся, в связи с чем требует всестороннего изучения. В частности, в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии условий осуществления процесса обеднения на поведение элементов-спутников меди, присутствующих в шлаке (Pb, Zn, As, Sb). Указанные элементы-примеси оказывают сильное влияние на основные свойства меди – тепло- и электропроводность, пластичность, в связи с чем их содержание в товарном металле регламентируется стандартами. В связи с этим актуализируется поиск технологических режимов обеднения шлаков, обеспечивающих минимальный их переход в металл. В то же время, такие металлы как свинец и цинк сами по себе потенциально являются товарной продукцией и для предприятий, перерабатывающих сырье с повышенным их содержанием, как например ОАО «Среднеуральский Медеплавильный Завод» (ОАО «СУМЗ»), дополнительное их извлечение при обеднении шлаков может дать заметный экономический эффект.

Изучение данных вопросов особенно актуально в связи с постепенным вовлечением в переработку все более низкокачественного медного сырья, содержащего значительные количества таких элементов, как свинец, цинк, мышьяк и сурьма.

Цель работы. Оптимизация технологических режимов процесса восстановительного барботажного обеднения промышленных медьсодержащих шлаков на основе изучения закономерностей распределения меди и сопутствующих элементов в условиях барботажной плавки с целью улучшения экономических показателей за счет дополнительного извлечения свинца и цинка в отдельный продукт.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- разработать методику и провести исследования по выявлению закономерностей распределения меди и примесных элементов из многокомпонентного промышленного шлака от плавки на богатый штейн между отвальным шлаком, сплавом на основе меди (далее – сплав) и газовой фазой в условиях барботажного обеднения с использованием газовых смесей CO-CO₂ с контролируемым значением окислительного потенциала (p_{O_2});
- исследовать кинетику процесса восстановления и выявить механизм взаимодействия оксидов многокомпонентного шлака со смесью CO-CO₂ в условиях барботажного;

- количественно оценить механические и растворенные потери меди со шлаками после восстановления в зависимости от условий проведения процесса;
- исследовать влияние природы различных восстановителей на показатели обеднения многокомпонентных шлаков;
- разработать термодинамическую модель процесса восстановительного обеднения шлаков в печи Ванюкова, позволяющую прогнозировать важнейшие параметры процесса;
- на основании совокупности полученных экспериментально результатов и данных, рассчитанных с использованием модели провести выбор технологических режимов восстановительного обеднения шлаков в печи Ванюкова.

Методы исследования. Элементный анализ исходных шлаков и продуктов обеднения – отвалных шлаков и корольков сплава проводился спектральным эмиссионным методом с использованием ICP-спектрометра SPECTRO CIROS VISION (SPECTRO Analytical Instruments GmbH). Погрешность определения основных компонентов составляла не более 3 % (относительных), примесей – не более 10 % (отн.).

Контроль восстановительного потенциала проводился с использованием методов газовой хроматографии на хроматографе КРИСТАЛЛ 2000М (ЗАО СКБ “Хроматэк”) с насадочной колонкой “Нaysepp” и детектором типа ДТП.

Оценка механических потерь металлов со шлаками проводилась методами оптической и электронной микроскопии, а также микрозондового анализа на приборах Axio Observer F1 (Carl Zeiss), SEM Tescan MV 2300 с приставкой микрозондового анализа INCA X-sight 300 (Oxford Instruments), MLA System Quanta 650 (FEI Company).

Научная новизна работы.

1. Установлены закономерности одновременного восстановления оксидов многокомпонентного промышленного шлака газовой смесью CO-CO₂ в условиях контролируемого окислительного потенциала, показывающие высокую степень перехода мышьяка и сурьмы в сплав, а цинка и свинца в газ в условиях без выделения твердой фазы на основе железа.
2. Предложен механизм восстановления оксидов многокомпонентного шлака газовой смесью CO-CO₂, заключающийся в том, что скорость восстановления оксидов шлака определяется не скоростью восстановления отдельных соединений, а кинетикой взаимодействия CO с анионами кислорода шлака, а медь и примеси распределяются в соответствии с термодинамическим равновесием между сплавом шлаком и газом, определяемым в каждый момент времени содержанием железа в сплаве.
3. Разработана математическая модель, описывающая предложенный механизм, в которой принято, что обобщенная скорость расходования CO относительно разности текущего и равновесного парциального давления CO $\left(p_{CO_2} - p_{CO_{равн}}\right)$ имеет первый порядок, определена обобщенная константа скорости восстановления многокомпонентного шлака, равная $1,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль CO}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}$, установлена адекватность модели экспериментальным данным.
4. Установлены особенности распределения меди между механической и растворенной формами в шлаках после их восстановления, заключающиеся в том, что при приближении к равновесию в системе сплав-шлак-газ доля механических потерь меди со шлаком растет вследствие образования металлической взвеси с размером капель менее 3 мкм.
5. На основании системного анализа существующих термодинамических данных, с учетом экспериментально установленных особенностей распределения примесей мышьяка, свинца и цинка в процессе восстановительной барботажной плавки разработана термодинамическая математическая модель промышленного процесса обеднения шлаков в печи Ванюкова, позволяющая прогнозировать технологические показатели процесса.

Практическая значимость работы. Получены количественные характеристики распределения примесей в зависимости от величины восстановительного потенциала, позволяющие выбирать режим обеднения, соответствующий оптимальному соотношению между полнотой извлечения меди из шлаков и ее качеством, с учетом степени перехода примесей в медь в зависимости от условий проведения процесса.

Определены условия достижения минимально возможного содержания меди в шлаке с учетом ее растворимости и доли механических потерь при восстановительном барботажном обеднении шлаков в условиях без выделения твердой фазы на основе железа.

Из результатов работы следует, что в диапазоне условий, характерных для восстановительного обеднения шлаков без выделения твердого сплава на основе железа, возможно с высокой степенью извлечения перевести цинк и свинец в возгоны, что позволит получить дополнительную товарную продукцию.

Установлено, что добавка в шлак оксида кальция позволяет повысить извлечение меди в сплав, и степень возгонки свинца.

Показано, что, как с использованием газообразных восстановителей, так при использовании твердых восстановителей, из медеплавильных шлаков при создании определенных восстановительных условий происходит и восстановление железа в виде отдельной фазы, что подтверждает возможность использования барботажного восстановительного процесса Ванюкова для извлечения железа из медеплавильных шлаков, например, на второй стадии после выделения основной части меди. Подобный процесс может быть реализован в двухзонной печи Ванюкова.

Разработана математическая модель восстановительного обеднения медеплавильных шлаков в печи Ванюкова, позволяющая прогнозировать распределение основных компонентов и примесей, а также расход основных и вспомогательных материалов и энергоресурсов.

Выданы рекомендации по режиму восстановительного обеднения шлаков, получаемых переплавкой окисленной медной руды на пилотной установке печи Ванюкова ТОО «АВ Metals» в г. Балхаш, Республика Казахстан, в 2010 г. По результатам опытно-промышленных испытаний составлен акт, подтверждающий их успешное проведение. Основные параметры испытаний удовлетворительно согласуются с результатами диссертационной работы: при дутьевом режиме, обеспечивающем сжигание угля в расплаве с соотношением $\text{CO}/\text{CO}_2=3$, обеспечивается получение черновой меди, содержащей не более 3 % железа и достаточно бедных шлаков, отмечен высокий выход мышьяка в медь.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены на российских и международных конференциях: 62-я (2007 г.) и 66-я (2011 г.) научные конференции студентов МИСиС, г. Москва, Международная научно-практическая конференция “Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы”, г. Москва (2009), Одиннадцатая международная научно-практическая конференция “Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности”, г. Санкт-Петербург (2011 г.).

Публикации. По результатам работы опубликованы две статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, одна статья в международном научно-техническом журнале “Journal of the Minerals, Metals and Materials society” (JOM), 2 тезисов докладов в материалах международных научно-практических конференций, 2 тезисов докладов в материалах конференций студентов МИСиС, получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, зарегистрировано ноу-хау на технологические режимы восстановительного обеднения шлаков.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы, изложена на 143 страницах, содержит 27 таблиц, 85 рисунков, список литературы из 116 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены основные задачи исследований, решаемые в работе.

В первой главе диссертации представлен аналитический обзор литературных сведений по восстановительному обеднению медеплавильных шлаков. Дана оценка различным технологиям обеднения, на основании которой сделан вывод о том, что одной из наиболее перспективных технологий, отвечающих современным требованиям по производительности и комплексности использования сырья, является процесс Ванюкова.

Проанализированы литературные данные по поведению меди, свинца, цинка и мышьяка в условиях низкого окислительного потенциала, характерного для процессов обеднения шлаков.

Отмечено, что значительная часть исследований распределения меди в системе металл-шлак посвящена изучению растворимости меди в синтетических, изначально безмедистых, железосиликатных шлаках, в которых шлак насыщается медью, в то время как при обеднении происходит обратный процесс – извлечение меди из шлака в металлический сплав или другой тип донной фазы. Эти процессы значительно различаются как по скорости, так и по механизму протекания. Эта особенность обеднительных процессов практически не обсуждается в литературных источниках.

Отмечается, что промышленные шлаки автогенных процессов относятся к многокомпонентным системам, механизм и параметры восстановления оксидов из которых, очевидно, имеют свои особенности. В большинстве известных из литературных источников работ по восстановлению шлаков рассматриваются в основном механизм и кинетика восстановления оксидов железа. Данные по изучению совместного восстановления оксидов меди, железа, свинца и цинка из многокомпонентных шлаков в литературе практически отсутствуют.

Отмечено также, что подавляющее большинство представленных в литературе экспериментальных данных относится к области слабовосстановительных, окислительных или сильно-окислительных условий ($pO_2 \geq 10^{-10}$ атм). Экспериментальные данные для глубоковосстановительных ($pO_2 < 10^{-10}$ атм) условий встречаются значительно реже, что не дает возможности обоснованно прогнозировать поведение основных элементов и примесей в процессе восстановительного обеднения шлаков в барботажных процессах в зависимости от технологических параметров процесса, выбрать оптимальные режимы процесса.

Как показывает промышленная практика, одним из важнейших факторов, влияющих на показатели восстановительного процесса при прочих равных условиях, является тип и свойства восстановителя. Для обоснованного выбора оптимальной организации процесса восстановительного обеднения шлаков необходимо исследование и сравнение влияния на показатели процесса обеднения применения газообразных и различного типа твердых восстановителей.

На основании проведенного анализа сформулированы основные задачи исследований.

Во второй главе приведены методика и результаты экспериментального исследования поведения железа, меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы при обеднении медеплавильных шлаков продувкой их газовыми смесями CO-CO₂. Выбор данной методики обусловлен тем, что она позволяет:

- контролировать окислительно-восстановительный потенциал системы в экспериментах;
- за счет барботажа значительно ускорить приближение системы к состоянию термодинамического равновесия;
- в определенной степени смоделировать в лабораторных экспериментах условия восстановительного обеднения шлаков в печи Ванюкова.

Для проведения экспериментальных исследований был приготовлен модельный шлак на основе промышленного шлака ПВ ОАО «СУМЗ» (0,62 % меди) от плавки сульфидных концентратов на рядовые штейны (45-50 % по меди) путем добавления к нему оксидов меди (CuO) и кальция, до получения состава, соответствующего плавке на богатые штейны (с содержанием меди ~70-72 %). Полученный состав шлака был принят в качестве базового для проведения большинства экспериментов (таблица 1).

Таблица 1 – Состав исходного шлака

Компонент	Cu	Pb	Zn	As	Sb	S	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
Содержание, %	2,50	0,34	4,14	0,10	0,06	0,20	36,23	30,85	11,00	2,31	0,51

Для проведения экспериментов разработана методика и установка, предусматривающая непрерывный синтез газовой смеси CO-CO₂ заданного состава и подачу ее в расплав через погруженную в шлак алундовую трубку.

При проведении экспериментов для окисления серы исходного шлака до ее содержания, соответствующего содержанию серы в шлаке от плавки на богатые штейны (~0,2-0,3 %), производилось постепенное наплавление шлака в течение ~ 10 минут. После расплавления последней порции шихты устанавливали требуемые расходы CO и CO₂, погружали в расплав дутьевую трубку, и производилась продувка шлака. По истечении заданного времени продувки, трубку поднимали из расплава, он отстаивался в течение 20 минут для разделения шлака и сплава, после чего тигель извлекали и закачивали в воде.

Исследования влияния условий восстановительного барботажного обеднения на закономерности распределения меди и сопутствующих элементов в системе шлак-сплав-газ проводили в интервале температур 1250 – 1350 °С, отношений CO/CO₂ 4-156, содержаний CaO в шлаке 6-16 % (масс.) и времени барботажного 10-90 минут.

Для примера в таблице 2 приведены составы шлака, сплава и возгонов, полученные при температуре 1300 °С, отношении CO/CO₂=6, содержании CaO – 11 % и времени продувки – 90 мин.

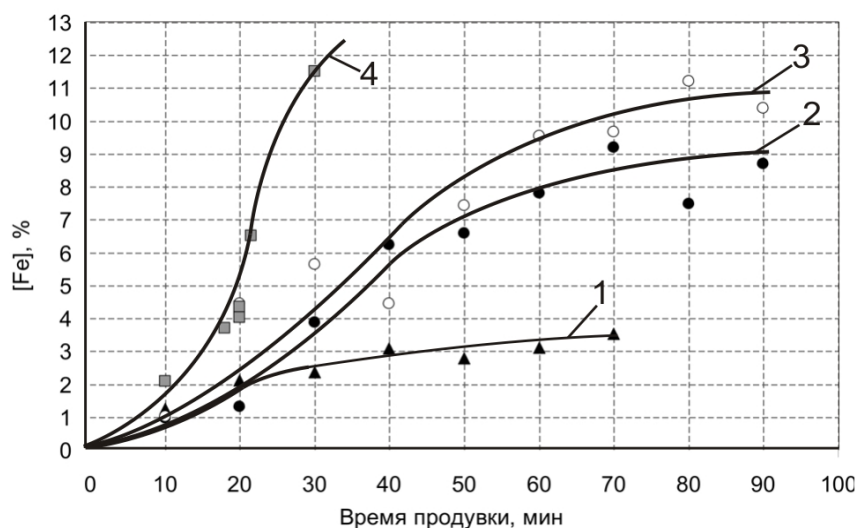
Таблица 2 - Составы продуктов, полученных в результате обеднения исходного шлака

В процентах

Фаза	Cu	Fe	Pb	Zn	As	Sb
Шлак	0,36	36	0,018	0,076	0,027	0,002
Сплав	основа	8,70	0,47	0,26	3,57	2,88
Возгоны	-	-	9,0	70,0	0,5	-

О достижении состояния, близкого к состоянию термодинамического равновесия между расплавом и подаваемым в реактор газом, судили по стабилизации концентрации железа в образующемся при восстановлении шлака медном сплаве.

Установлено (рисунок 1), что в условиях опытов для достижения в системе состояния, близкого к равновесному, достаточно времени продувки порядка 70-90 минут.



1 – $\text{CO}/\text{CO}_2=4$; 2 – $\text{CO}/\text{CO}_2=6$; 3 – $\text{CO}/\text{CO}_2=8,5$; 4 – $\text{CO}/\text{CO}_2=156$ (99 % CO).

Рисунок 1 – Изменение содержания железа в сплаве от времени продувки расплава смесями CO-CO₂. Температура проведения опытов - 1300 °C

Установлено также (рисунок 1), что скорость восстановления железа растет с увеличением отношения CO/CO₂, достигает максимума при подаче чистого CO, для которого за 30 минут содержание железа в сплаве приближается к предельной растворимости (при 1300 °C - около 12%) в меди. При увеличении времени продувки более 30 минут наблюдается выделение из шлака твердой фазы на основе железа. Таким образом, в данном случае равновесия с подаваемым газом не достигается.

Для проверки сходимости полученных результатов по содержанию железа в меди с теоретическими значениями, был проведен расчет равновесных концентраций железа в меди в зависимости от отношения CO/CO₂ с использованием модели ассоциированных растворов системы Cu-Fe на основе уравнений Маргулеса. Сравнение расчетных и экспериментально полученных значений показало, что данные хорошо согласуются между собой.

Поскольку при постоянной активности FeO равновесное к расплаву парциальное давление кислорода (p_{O_2}) (при фиксированной температуре) определяет активность железа, то для одного и того же состава шлака содержание железа в сплаве косвенно может служить характеристикой восстановительного потенциала системы шлак-сплав.

При промышленной реализации процесса обеднения шлаков важным является поддержание таких условий, при которых обеспечивалось бы максимальное извлечение меди в сплав, и не происходило перевосстановления шлака с образованием твердой фазы – металлического железа. При содержании железа в меди выше предела его растворимости при 1300 °C в конденсированной системе существуют две металлические фазы: жидкая - на основе меди, и твердая - основе железа, что приводит к нарушению нормального хода процесса.

Показано, что для разных по составу восстановительных газов остаточное содержание меди в шлаке практически не зависит от исходного состава газовой фазы и определяется, главным образом, величиной содержания железа в сплаве (рисунок 2). Данный результат косвенно может свидетельствовать о том, что, несмотря на отсутствие равновесия между подаваемым газом и расплавом (при малых временах продувки), в каждый момент времени между шлаком и сплавом достигается состояние, близкое к равновесному.

Таким образом, для получения достаточно бедных шлаков, содержащих менее 0,5 % меди, для температуры 1300 °C следует вести процесс обеднения при соотношении CO/CO₂ на уровне 5-6, при этом, содержание железа в сплаве будет 3-4 %. Выделения твердой фазы при этом происходить не будет.

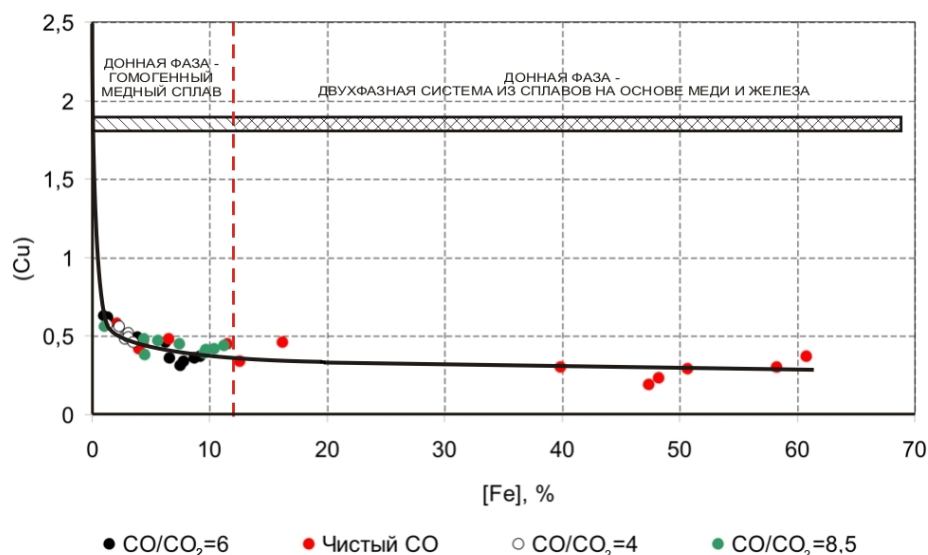


Рисунок 2 – Изменение остаточного содержания меди в шлаках в зависимости от содержания железа в сплаве

Учитывая, что механические потери меди со шлаками зависят от его вязкости, нами исследовано влияние концентрации оксида кальция на остаточное содержание меди в нем. На рисунке 3 приведены данные по остаточному содержанию меди в шлаках при различном содержании в них CaO. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о снижении остаточного содержания меди в шлаке при повышении содержания в нем CaO, при прочих равных условиях.

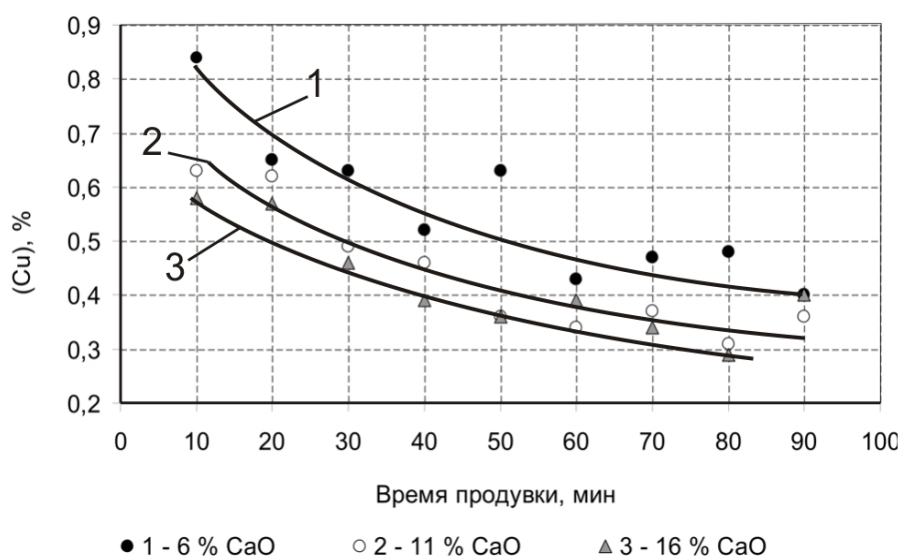


Рисунок 3 – Зависимость остаточного содержания меди в шлаках от концентрации CaO. Условия проведения опытов: $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$, температура – 1300 °С

Отмечено отрицательное влияние повышения температуры в интервале 1250-1350 °С, на показатели обеднения шлака по меди. Так остаточное содержание меди в опытах, проводившихся при $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$ при температуре 1350 °С составило 0,52 %, в то время, как при 1300 °С - не более 0,36 %, что может быть обусловлено ростом парциального давления кислорода (p_{O_2}) при повышении температуры и постоянном значении CO/CO_2 .

Исследования количества и размеров механических включений медного сплава в шлаках после обеднения, определение их доли в общем содержании меди в шлаке, и

содержания меди в шлаках в окисленной форме проводили на полированных образцах шлаков методами оптической микроскопии и МРСА.

Для оценки меры приближенности системы к равновесию, рассчитывалось отношение CO/CO_2 , соответствующее полученной в каждом из опытов концентрации железа в сплаве. Мерой приближенности системы к равновесию принято отношение расчетного отношения CO/CO_2 в каждый момент времени к исходному в подаваемой газовой смеси.

Установлено, что по мере приближения состава шлака к равновесному с подаваемым газом (по мере увеличения времени продувки), количество капель меди в шлаке возрастает, а их средний размер уменьшается, и для условий, близких к равновесным (время продувки свыше 60 минут), более 70 % от общего количества механических включений составляют очень мелкие, равномерно распределенные по объему капли размером менее 3 мкм, что ведет к увеличению доли механических потерь меди со шлаком (рисунок 4).

Содержание в шлаке меди, находящейся в виде такой взвеси, составляет около 0,1-0,25 %. Расчет скорости осаждения капель меди в железосиликатном шлаке с использованием формулы Стокса показал, что капли меди размером менее 10 мкм крайне медленно оседают в шлаке и их количество не может быть существенно снижено с увеличением времени отстаивания в разумных пределах.

Образование мельчайших капель медного сплава связано с тем, что при приближении к равновесию снижается разность между фактической и равновесной концентрациями растворенной меди в шлаке и, т.о., снижается скорость массопереноса меди, влияющая на скорость роста зародыша медной фазы. Помимо скорости массопереноса значительно снижается количество избыточной по сравнению с равновесием растворенной меди вблизи зародыша медной фазы, не позволяющее “собрать” достаточное для образования крупной капли количество металла. Таким образом, сделан вывод о том, что остаточное содержание меди в шлаке после восстановительного обеднения будет превышать равновесную растворимость меди в шлаке данного состава, вследствие наличия в шлаке тонкой механической взвеси.

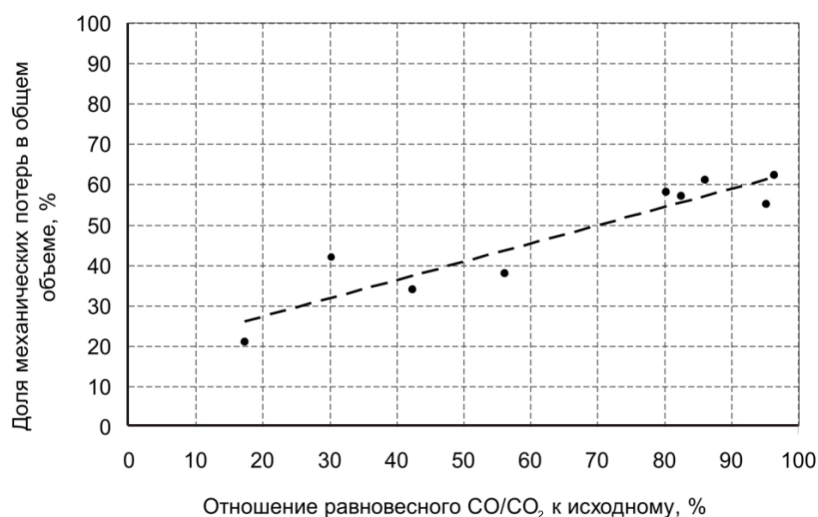


Рисунок 4 – Зависимость доли механических потерь меди со шлаками в общем объеме потерь по мере приближения системы к равновесию

На рисунке 5 приведены результаты расчета растворенных потерь по известной модели растворимости меди в шлаках (для расчета состава сплава использовалась модель на основе уравнений Маргулеса), наши экспериментальные данные по содержанию меди в восстановленных шлаках за вычетом меди в механических включениях, а также данные, полученные в диссертационной работе Ладыго Е.А., посвященной изучению растворимости меди в шлаках в восстановительных условиях. Видно, что наши экспериментальные данные

хорошо согласуются как с данными Ладыго, так и с рассчитанными по модели растворимости значениями, что подтверждает достоверность полученных результатов.

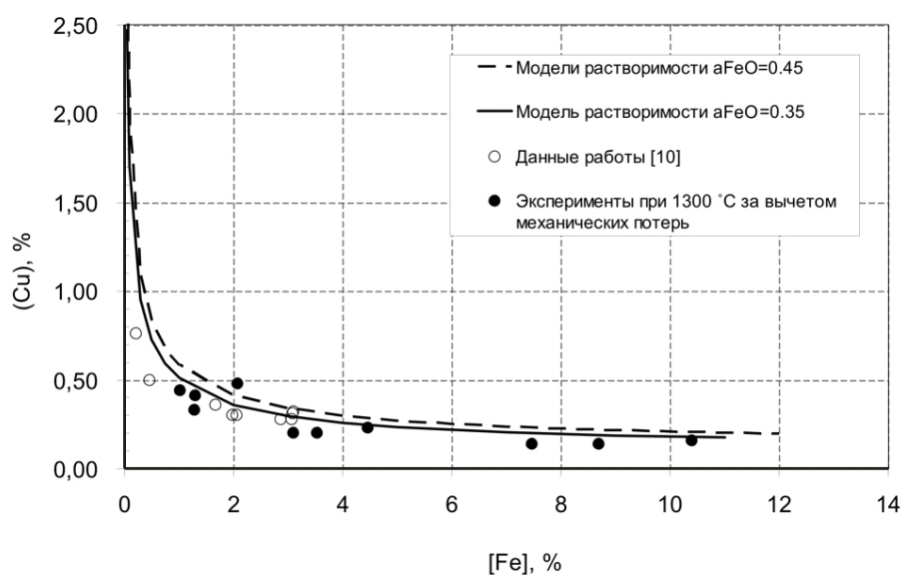


Рисунок 5 – Зависимость содержания растворенной в шлаке меди от концентрации железа в сплаве

Медеплавильные шлаки являются комплексными промежуточными продуктами, содержащими помимо меди и другие ценные компоненты, в частности, шлаки ПВ ОАО «СУМЗ» содержат цинк и свинец, возможность извлечения которых при обеднении имеет важнейшее значение для экономических показателей процесса. Кроме этого, в шлаках присутствуют мышьяк и сурьма, распределение которых в технологической схеме медеплавильного производства влияет на качество получаемой меди.

В результате выполненных исследований показано, что в процессе восстановительного обеднения мышьяк и сурьма преимущественно переходят в сплав, в то время как свинец и цинк в основном концентрируются в возгонах.

Проведенные эксперименты показали довольно быстрое и полное извлечение из шлака свинца и цинка. Уже после 30 минут продувки из шлака удаляется более 90 % Pb и Zn. Для примера на рисунке 6 представлено изменение остаточного содержания цинка в шлаке в зависимости от температуры. Характер зависимости для свинца – аналогичен.

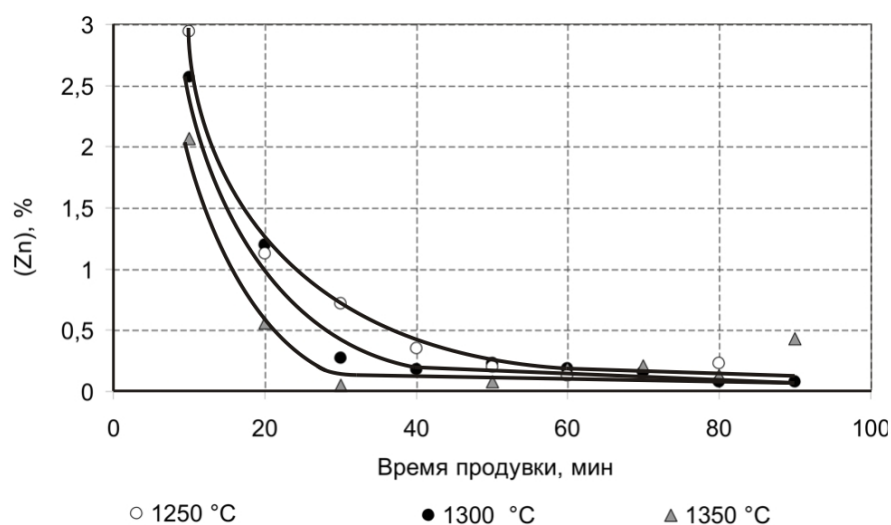


Рисунок 6 – Зависимость содержания цинка в шлаке от времени продувки расплава газовой смесью с соотношением $CO/CO_2=6$

Изменение концентрации CaO в шлаке от 6 до 16 % оказывало некоторое влияние на скорость возгонки свинца: с повышением содержания CaO скорость возгонки свинца возрастала. Подобное поведение может быть следствием замещения оксида свинца оксидом кальция в соответствующих силикатах в шлаке.

Сравнение коэффициентов распределения цинка, рассчитанных на основании экспериментальных данных, с теоретически рассчитанными равновесными значениями (рисунок 7) показало их удовлетворительное соответствие, на основании чего сделан вывод о наличии термодинамического равновесия между шлаком и сплавом в каждый момент времени и по цинку.

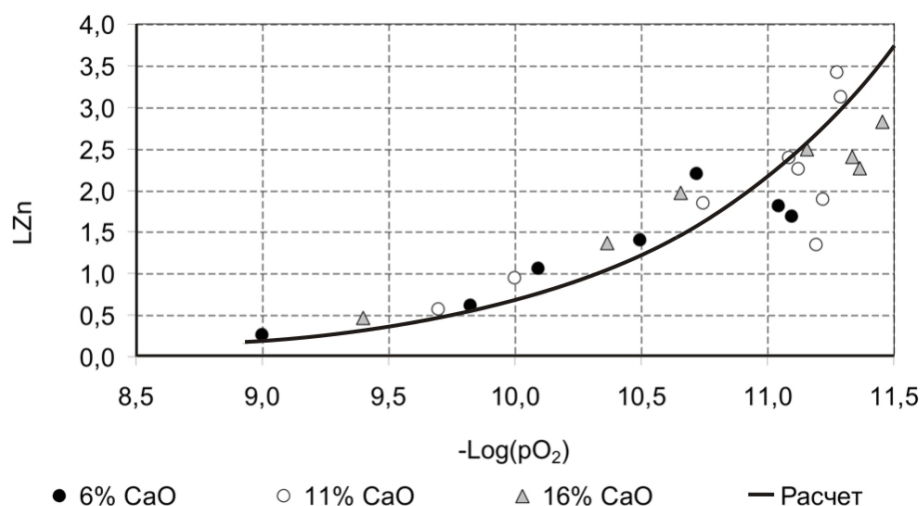


Рисунок 7 – Сравнение расчетных и фактических значений коэффициента распределения цинка

Как следует из данных таблицы 2, выход мышьяка в шлак мал и не превышает ~5-15%. Среднее извлечение мышьяка в сплав, как правило, превышало ~ 75-80 %, а его содержание в сплаве составляло 3-3,5 %. Преобладающий выход мышьяка в сплав обусловлен высоким коэффициентом его распределения между сплавом и шлаком (L_{As}). Установленное в работе значение L_{As} в среднем составило ~250.

Установлено, что температура и содержание CaO в исследованных диапазонах не оказывает заметного влияния на распределение мышьяка между шлаком и сплавом, что не согласуется с имеющимися известными данными об увеличении выхода мышьяка в шлак при повышении содержания в нем CaO в окислительных и слабовосстановительных условиях.

Вероятно это связано с тем, что при восстановительном обеднении в условиях низкого восстановительного потенциала мышьяк, в основном, присутствует в шлаке в элементарной форме и не образует соединений с кальцием. Доказательством атомной растворимости мышьяка в шлаке является также слабое влияние окислительно-восстановительных условий на поведение мышьяка, поскольку в случае растворимости мышьяка в шлаке в форме окисленных соединений, с ростом окислительного потенциала выход мышьяка в сплав должен сокращаться. Результаты экспериментов показали, что поведение сурьмы аналогично поведению мышьяка.

Сера в значительной степени концентрируется в сплаве, поэтому для предотвращения образования штейна в процессе обеднения на металлический сплав, целесообразно обеднять низкосернистые шлаки, характерные для плавки на богатые штейны.

На основании полученных результатов исследований и имеющихся литературных данных о механизме восстановления оксидов железа из синтетических железосиликатных шлаков предложен механизм восстановления оксидов меди, железа и примесей из

многокомпонентного шлакового расплава газовой смесью CO-CO₂ в условиях барботажа, основывающийся на следующих отличительных положениях:

- суммарная скорость всего процесса восстановления определяется расходом CO при его взаимодействии с ионами кислорода (образующимися при диссоциации оксидов шлака), с образованием CO₂ и низших оксидов или металлов, т.е. не рассматриваются реакции восстановления отдельных оксидов (или катионов металлов) и их скорости.

- в каждый момент времени в системе имеет место равновесие между шлаком, сплавом и газовой фазой в соответствии с достигнутым равновесным парциальным давлением CO ($p_{CO_{равн.}}$).

На основе результатов хроматографического анализа содержания CO в газе на выходе из лабораторного реактора рассчитаны количества CO, израсходованные на восстановление оксидов железа, меди и примесей при различной длительности продувки и установлено, что скорость расходования CO на восстановление оксидов из многокомпонентного шлака пропорциональна разности ($p_{CO_{исх.}} - p_{CO_{равн.}}$) и принципиально может быть описана уравнением вида:

$$\frac{dV_{CO}}{dt} = K \cdot (p_{CO_{исх.}} - p_{CO_{равн.}}) \quad (1)$$

где: K – константа скорости реакции, $\frac{\text{моль CO}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм.}}$;

$p_{CO_{исх.}}$ - парциальное давление CO в подаваемой в расплав смеси CO-CO₂;

$p_{CO_{равн.}}$ - равновесное в каждый момент времени парциальное давление CO, рассчитываемое по составу сплава.

Для оценки адекватности заложенных в представления о механизме восстановления многокомпонентного шлака положений, разработана математическая модель восстановления оксидов шлака применительно к условиям проведенных экспериментов.

В основе алгоритма расчета лежит определение равновесного с расплавом в каждый момент времени парциального давления CO, удовлетворяющего условию: расход CO, рассчитанный по обобщенному кинетическому уравнению (1), должен быть равен расходу CO, рассчитанному исходя из термодинамики реакций восстановления меди, железа и примесей. В расчете использованы данные из термодинамической базы данных FactSage, и сведения по коэффициентам активностей компонентов из опубликованных работ. Расчеты по модели проведены в пакете Microsoft Excel.

Значение константы скорости в обобщенном кинетическом уравнении определяли подбором при наилучшем совпадении расчетных и экспериментальных данных по распределению элементов между сплавом, шлаком и газовой фазой. Наилучшее совпадение практически со всеми основными экспериментальными результатами (рисунки 8 – 9) дает

значение $K=1,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль CO}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм.}}$, что достаточно хорошо совпадает с литературными

данными для константы скорости восстановления железа из шлаков с содержанием Fe, близким к его значению в используемых нами шлаках (около 40 %). Полученное значение константы скорости может быть использовано для расчета кинетики восстановления оксидов из многокомпонентного шлака.

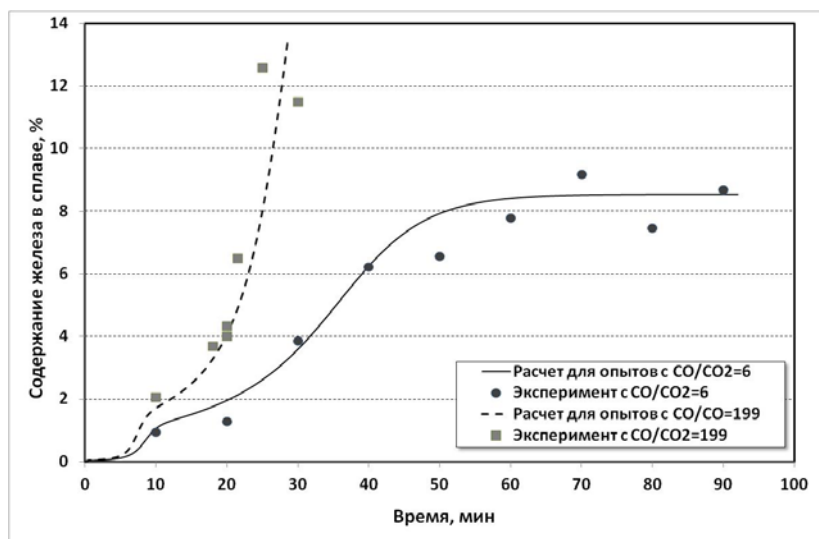


Рисунок 8 - Зависимость содержания железа в сплаве от времени продувки расплава.
 $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 11 % CaO в шлаке

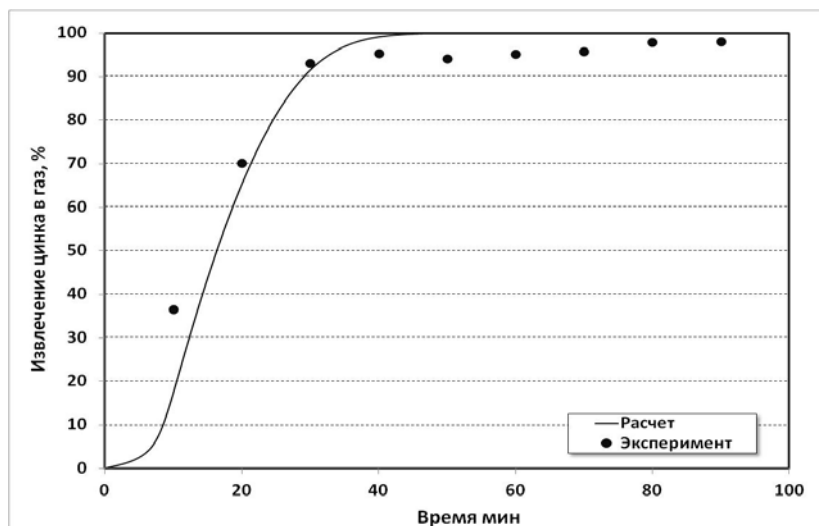


Рисунок 9 – Зависимость извлечения цинка в газ от времени продувки расплава.
 $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}/\text{CO}_2 = 6$, 11 % CaO в шлаке

С использованием модели построены кинетические кривые, описывающие расход CO на восстановление отдельных оксидов шлака в каждый момент времени (рисунок 10). Результаты расчета свидетельствуют о том, что первоначально основная часть CO расходуется на восстановление Fe_3O_4 и Cu_2O . Заметное восстановление оксида цинка начинается примерно с 12 минуты продувки, что согласуется с результатами визуальных наблюдений (появление белого дыма и осаждение на выходе из реактора хлопьевидного осадка). Сравнение результатов расчета по извлечению цинка и свинца в газ с экспериментальными данными показало хорошее согласование, что позволяет говорить о наличии в процессе обеднения в каждый момент времени термодинамического равновесия не только между конденсированными, но и между конденсированными и газовой фазами. Таким образом, совпадение расчетных и экспериментальных данных дает основание считать предложенный механизм адекватным и использовать предложенные положения при математическом моделировании процессов барботажного обеднения шлаков.

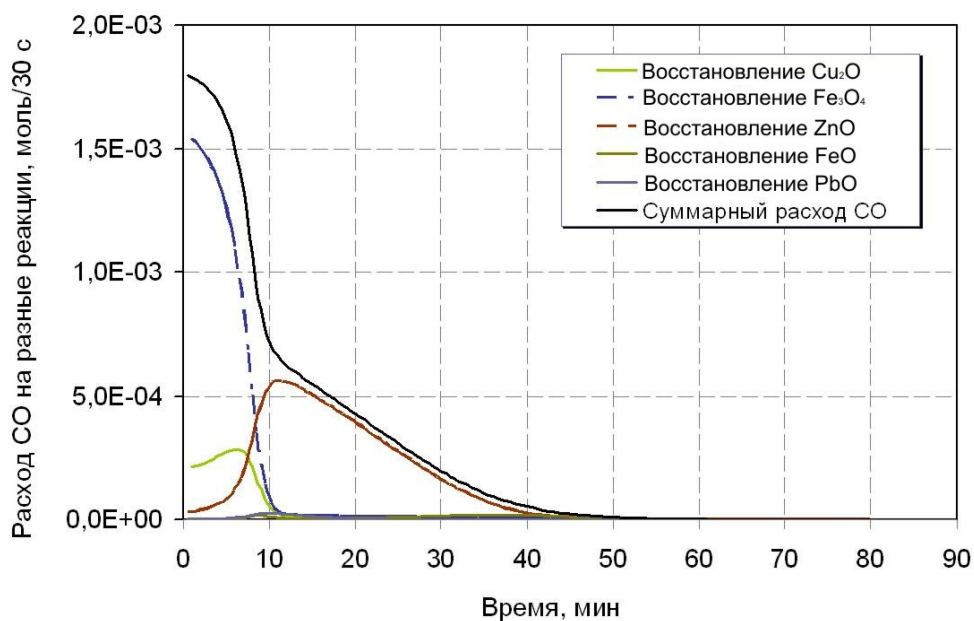


Рисунок 10 – Расходование CO на различные реакции по мере продувки расплава

В *третьей главе* представлены результаты исследований процесса барботажного обеднения шлаков с использованием восстановителей различной природы. Учитывая, что в большинстве исследований по восстановлению твердыми материалами используются графит либо кокс, а в условиях восстановительной барботажной плавки в печи Ванюкова в качестве восстановителя и топлива используется каменный уголь, целесообразным является сравнение эффективности обеднения шлаков различными органическими материалами в одинаковых условиях. Типы опробованных восстановителей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав использовавшихся восстановителей В процентах

Материал	Графит	Антрацит АК	Уголь ДПКО	Кокс	Шунгит	Чугун	Автомобильные покрышки	Пропан
Углерод	99,8	85,0	71,0	76,0	34,0	3,7	74,0	C+H=100,0
Летучие	0,0	3,5	41,6	3,5	0,0	0,0	52,0	100,0

Каждый из использовавшихся твердых материалов предварительно измельчали, просеивали и для проведения экспериментов использовали фракцию (-315 +160) мкм. Эксперименты проводили по методике, аналогичной применявшейся в экспериментах с газовыми смесями CO-CO₂ при 1300 °С, и содержании CaO в шлаке – 11 %. Барботирование расплава (за исключением опытов с пропаном) осуществляли аргоном.

Показано, что имеются различия в эффективности работы различных типов твердых восстановителей (рисунок 11), а также выявлены особенности использования материалов с большим содержанием летучих. Все опробованные твердые восстановители, кроме каменного угля марки ДПКО и автомобильных покрышек, продемонстрировали хорошую восстановительную способность при их загрузке на поверхность шлака и последующем барботировании расплава аргоном. Наилучшие результаты получены при использовании антрацита, позволившего при минимальном его количестве получить максимальное извлечение (84 %) меди из шлака.

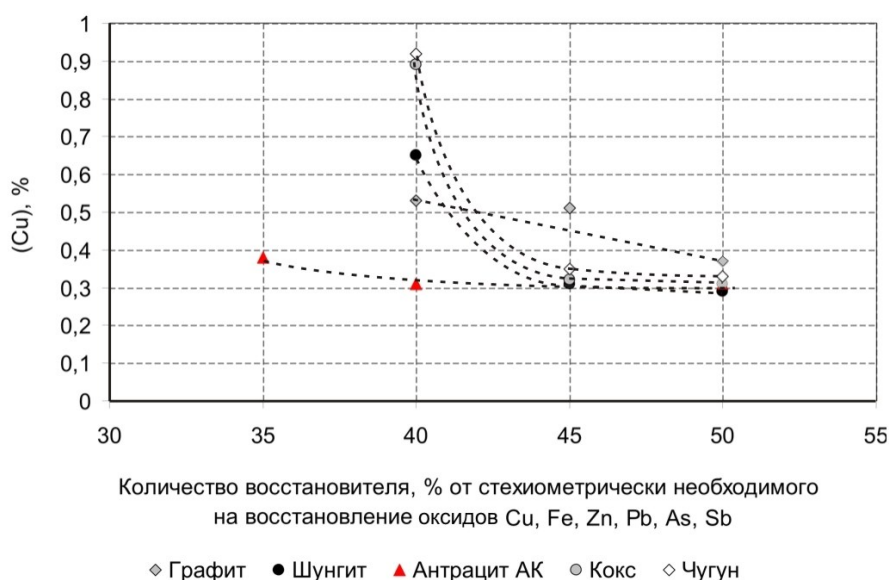


Рисунок 11 – Зависимость остаточного содержания меди в шлаке от количества поданного восстановителя

В опытах с каменным углем ДПКО и покрышками, несмотря на содержание углерода в них, близкое к его содержанию в коксе, приемлемого восстановления при их загрузке на поверхность расплава получено не было. Данный результат является следствием не эффективного усвоения данных материалов вследствие выделения большого количества летучих углеводородов с поверхности без взаимодействия с расплавом. Установлено, что при вдувании в расплав, обеднение протекает весьма эффективно как при использовании каменного угля, так и при использовании автомобильных покрышек (извлечение меди – 81 и 83 % соответственно). На практике при использовании таких материалов можно рекомендовать подачу их в измельченном виде через фурмы непосредственно в объём расплава.

Установлено, что в случае использования пропана наблюдается интенсивное восстановление оксидов меди и железа из шлака уже на начальных этапах продувки (таблица 4). Дальнейшее увеличение времени продувки приводило к выделению твёрдой фазы на основе железа. Установлено, что даже при трёхминутной продувке в полученном сплаве содержится более 3 % мышьяка, а коэффициент его распределения составляет около 300, что согласуется с данными опытов с использованием смесей CO-CO₂ и позволяет сделать вывод о том, что мышьяк с большой полнотой извлекается в сплав независимо от времени контакта шлака и сплава. Другим характерным результатом опытов с использованием пропана является относительно высокое (в сравнении с опытами со смесями CO/CO₂) остаточное содержание цинка и свинца в отвальном шлаке и как следствие низкое их извлечение в газовую фазу. Очевидно низкая степень возгонки данных элементов во многом связана с малым общим объемом образующейся газовой фазы – параметром, оказывающим значительное влияние на извлечение элементов в газ.

Таблица 4 – Результаты экспериментов по восстановлению шлаков пропаном В процентах

Время продувки, мин	Шлак				Сплав			
	Cu	Zn	Pb	As	Fe	Zn	Pb	As
3	0,42	2,10	0,50	0,011	11,40	2,65	3,06	3,28
3,5	0,37	0,97	0,22	0,0047	18,00	0,85	2,08	2,73

В процессе проведения опытов с пропаном выявились определенные трудности, не характерные для восстановления смесями CO/CO₂ и твердыми восстановителями. При продувке расплава пропаном имело место осаждение на внутренних стенках продувочной

трубки сажистого углерода, что должно учитываться при промышленной реализации процесса обеднения. Возможным решением в данном случае является предварительная конверсия природного газа в смесь $\text{CO}-\text{CO}_2$ с помощью его сжигания с недостатком кислорода.

Было проведено сравнение эффективности усвоения расплавом твердых и газовых (смеси $\text{CO}-\text{CO}_2$) восстановителей. В качестве меры эффективности усвоения было принято отношение количества израсходованного на восстановление оксидов восстановителя (рассчитывалось на основании данных химического анализа шлака и сплава) к общему его количеству, поданному в опыте. Полученные результаты (рисунок 12) свидетельствуют о том, что по мере восстановления элементов, и соответственно, обеднения шлака, эффективность усвоения газового восстановителя снижается, в то время как твердого – нет. При этом с повышением восстановительного потенциала (отношения CO/CO_2), эффективность работы газообразных восстановителей несколько повышается.

На основании данных результатов сделан вывод о том, что для условий глубокого обеднения шлаков эффективность усвоения твердых восстановителей выше, чем газообразных. Высокая эффективность усвоения твердого восстановителя по сравнению с газообразным объясняется особенностями механизма взаимодействия твердого углерода со шлаком, благодаря которому образуются мелкие газовые пузыри с развитой поверхностью и с высокой концентрацией CO , что обеспечивает высокую скорость протекания реакций восстановления оксидов в соответствии с предложенным механизмом. Таким образом, повышения эффективности обеднения шлаков на практике рекомендуется использовать в качестве восстановителя твердые углеродистые материалы.

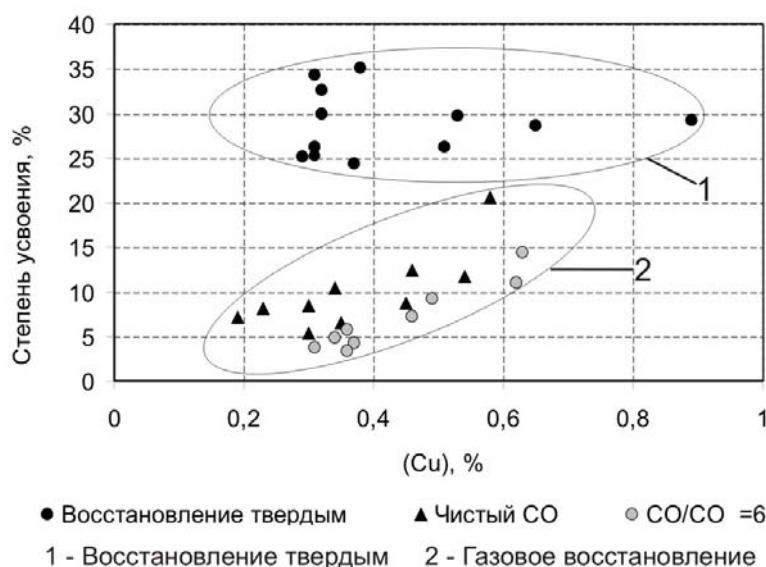


Рисунок 12 – Степень усвоения газообразного и твердых восстановителей

В *четвертой главе* приведено описание термодинамической математической модели процесса восстановительного обеднения шлаков в печи Ванюкова, позволяющей рассчитывать материальный и тепловой балансы процесса обеднения шлаков с учетом их взаимосвязи.

При построении модели использован принцип термодинамического равновесия, сформулированный нами на основе теоретического анализа и результатов экспериментальных исследований закономерностей распределения элементов в процессе барботажного обеднения шлаков.

Разработанная модель включает в себя блоки расчетов материального и теплового баланса процесса обеднения шлаков в печи Ванюкова и термодинамических расчетов составов фаз в системе сплав-шлак-газ. В расчётах принято, что на обеднение непрерывно поступает жидкий шлак состава, приведенного в таблице 1. В качестве топлива и

восстановителя используется каменный уголь. Отношение CO/CO_2 в газовой фазе регулируется изменением величины коэффициента избытка кислорода в дутье ($\alpha_{\text{дуть}}$).

В расчетах использованы значения изменения стандартной энергии Гиббса реакций восстановления и возгонки компонентов (термодинамическая база данных FactSage), данные по активностям и коэффициентам активностей компонентов, рассчитанные на основании литературных источников.

С помощью разработанной модели проведён анализ влияния температуры, количества донной фазы, восстановительного потенциала и коэффициента избытка кислорода по дутью ($\alpha_{\text{дуть}}$) на показатели обеднения шлаков.

Расчеты показали высокую степень извлечения мышьяка в сплав, что согласуется с результатами лабораторных исследований. Температура мало влияет на распределение мышьяка. Выход мышьяка в газ незначителен и составил во всех вариантах расчета не более 1 %. Учитывая, что в промышленной практике помимо шлака, на плавку могут поступать различные оборотные материалы, увеличивающие выход сплава, были проведены расчеты влияния количества получаемого сплава на распределение примесей. Установлено, что наибольшее влияние количество сплава оказывает на выход мышьяка в сплав (рисунок 13), поэтому одной из рекомендаций по ведению промышленного процесса является отказ от загрузки оборотных материалов в процессе обеднения шлаков, содержащих повышенное количество мышьяка.

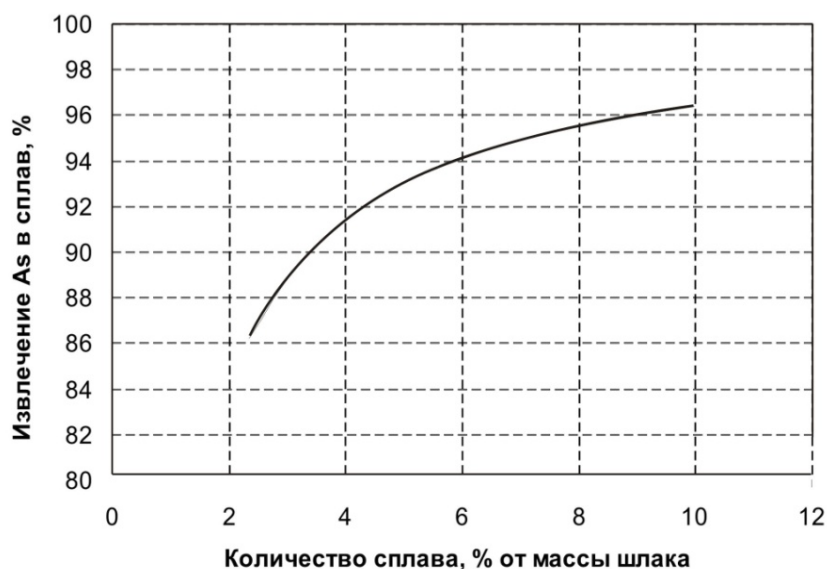


Рисунок 13 – Зависимость извлечения мышьяка в сплав от количества сплава

Проанализирована зависимость извлечений свинца и цинка в газовую фазу от содержания железа в сплаве, которое является косвенным индикатором восстановительного потенциала системы. Расчёт проводили при трёх различных температурах с учетом соответствующего изменения количества дутья ($2700\text{-}5700 \text{ м}^3$), связанного с изменением расхода топлива при варьировании температуры. Показано, что при содержании железа в сплаве около 4 %, при температуре 1300°C обеспечивается извлечение в возгоны цинка на уровне 90 %, и свинца на уровне 70 %.

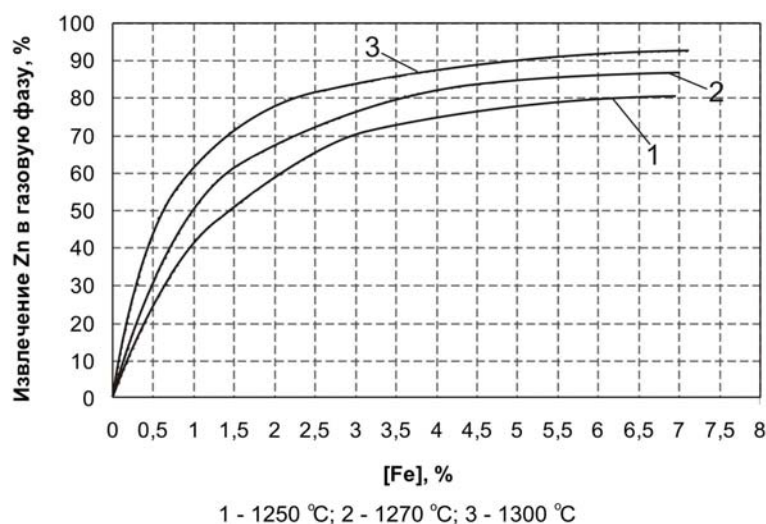


Рисунок 14 – Зависимость извлечения цинка в газ от содержания железа в сплаве при различных температурах

Полученные результаты показывают возможность высокой степени извлечения свинца и цинка в возгоны в непрерывном процессе восстановления шлака без выделения твердой фазы в результате перевосстановления шлака.

Расчеты для разной величины $\alpha_{\text{дуг.}}$ показали, что снижение $\alpha_{\text{дуг.}}$ ведет к резкому увеличению расхода топлива (из-за более низкого теплового эффекта горения углерода до CO) и дутья на его горение, что необходимо учитывать на практике при выборе его оптимального значения. Возрастание данных затрат необходимо соотносить с дополнительно извлекаемым количеством и стоимостью металлов по мере снижения $\alpha_{\text{дуг.}}$, т.е. усиления восстановительных условий. Из полученных данных следует, что при получении сплава с содержанием железа выше ~4-6 % извлечение основных металлов в целевые продукты меняется незначительно, а следовательно дальнейшее увеличение восстановительного потенциала не целесообразно.

На основе обобщения полученных экспериментальных данных, а также результатов расчетов с использованием математической модели, сформулированы следующие рекомендации по условиям ведения процесса восстановительного обеднения шлаков в печи Ванюкова:

- Оптимальная температура – 1300 °C;
- Сжигание топлива в режиме, обеспечивающем получение соотношения CO/CO₂ в интервале значений 3÷5;
- Минимизация объемов поступающих на обеднительную плавку дополнительных оборотных медьсодержащих материалов для уменьшения выхода мышьяка в сплав;
- В случае использования в качестве восстановителя и топлива материала, содержащего большое количество летучих, рекомендуется подавать его непосредственно в объем расплава, например, через фурмы.

С использованием термодинамической математической модели процесса восстановительного обеднения шлаков в печи Ванюкова рассчитан технологический режим (расход угля, воздуха и технологического кислорода) работы опытно-промышленной печи Ванюкова на ТОО «АВ Metals» (г. Балхаш, республика Казахстан), на которой были проведены испытания процесса восстановительной плавки окисленной медной руды на черновую медь – процесса, аналогичного по своей сути восстановительному обеднению шлаков. Рассчитанный режим обеспечивал поддержание температуры плавки 1300-1350 °C и соотношения CO/CO₂ в газах – 3. Всего было проплавлено порядка 350 т руды, и получено около 18 т черновой меди. Среднее извлечение меди из шлака составило более 85 %, содержание меди в отвальном шлаке 0,7-0,8 % а содержание железа в меди – 2,7 %, что соответствует заданному соотношению CO/CO₂.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности поведения меди и сопутствующих элементов в процессе восстановительного барботажного обеднения медеплавильных шлаков и установлено, что:
 - остаточное содержание меди в шлаке снижается по мере насыщения медного сплава железом, и при получении отвальных шлаков с содержанием меди менее 0,5 %, при температуре 1300 °С в сплаве будет содержаться 3-4 % Fe, что не превышает его предел растворимости;
 - добавка оксида кальция в исследованном диапазоне при прочих равных условиях позволяет повысить извлечение меди в сплав, и увеличить степень возгонки свинца;
 - в условиях, обеспечивающих получение отвальных по меди шлаков без выделения твердой фазы на основе железа (отношение CO/CO₂ 3-5, температура 1300 °С) цинк и свинец возгоняются более чем на 90 %, что при промышленной реализации процесса барботажного восстановительного обеднения шлака в печи Ванюкова позволит получить дополнительную продукцию в виде содержащих свинец и цинк возгонов;
 - более 80 % мышьяка и сурьмы переходит в сплав, что необходимо учитывать при организации его дальнейшей переработки. Глубина восстановления шлака и содержание СаО в шлаке, в исследованном диапазоне, оказывают слабое влияние на распределение мышьяка и сурьмы между сплавом и шлаком, что позволяет высказаться в пользу предположения об их атомной растворимости в шлаке в условиях низкого окислительного потенциала.
2. Установлено, что при барботажном обеднении медеплавильных шлаков восстановительными газами скорость восстановления шлаков возрастает при увеличении отношения CO/CO₂ в продувочной смеси и достигает максимального значения при обеднении шлака практически чистым СО.
3. Предложен механизм восстановления многокомпонентного шлака газовой смесью СО-СО₂, согласно которому, в каждый момент времени в системе существует термодинамическое равновесие между шлаком, сплавом и газовой фазой в соответствии с текущим парциальным давлением кислорода, а общая скорость восстановления шлака определяется скоростью взаимодействия СО с ионами кислорода образующимися при диссоциации оксидов меди и примесей в шлаке. Определена обобщенная константа скорости восстановления многокомпонентного шлака, равная $1,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль СО}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм.}}$.
4. Проведено сравнение эффективности использования различных типов углеродсодержащих восстановителей для различных условий. Показано, что:
 - на эффективность использования твердых восстановителей в первую очередь влияет характер замешивания их в шлаковый расплав. При обычном способе загрузки (на поверхность расплава) восстановителей с высоким содержанием летучих компонентов их эффективность крайне низкая. При гарантированном замешивании твердых восстановителей в расплав все типы исследованных восстановителей показали высокую эффективность;
 - эффективность усвоения расплавом твердых восстановителей выше, чем газовых смесей СО-СО₂, что, объясняется более высоким парциальным давлением СО в присутствии твердого углерода и согласуется с предложенным механизмом.
5. В случае использования в качестве топлива и восстановителя материалов, содержащих большое количество летучих, рекомендовано подавать их непосредственно в объем расплава через фурмы для увеличения эффективности их использования.
6. С учетом результатов проведенных экспериментальных исследований разработана термодинамическая модель процесса восстановительного обеднения медеплавильных шлаков в печи Ванюкова. С помощью модели проведен анализ влияния режимов (температура, восстановительный потенциал, количество донной фазы) процесса обеднения на показатели обеднения шлака в промышленной печи Ванюкова. Выданы

рекомендации по режимам ведения промышленного процесса: отношение CO/CO_2 в продуктах сгорания угля в расплаве – $3 \div 5$, температура процесса – 1300°C . При обеднении шлаков, содержащих повышенное количество мышьяка рекомендовано отказаться от переплавки оборотных материалов совместно со шлаком в обеднительной печи для сокращения выхода мышьяка в сплав.

7. На опытно-промышленной печи Ванюкова (ТОО «AB Metals», г. Балхаш, республика Казахстан) проведены испытания по плавке окисленной медной руды в восстановительных условиях с получением медного сплава и железосиликатного отвального шлака. В результате испытаний достигнуто извлечение меди в сплав более 85 % (при температуре плавки $1300-1350^\circ\text{C}$ и отношении CO/CO_2 3) без превышения предела растворимости по железу и подтверждена высокая степень перехода мышьяка в сплав. Полученные результаты свидетельствуют о применимости выданных рекомендаций по режиму процесса восстановительного барботажного обеднения шлака в печи Ванюкова к промышленному использованию.

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Комков А.А., Камкин Р.И. Математическая модель поведения примесей в условиях восстановительной барботажной обработки медеплавильных шлаков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. - №1. с. 24-30.
2. Komkov A.A., Kamkin R.I. Reducing Treatment of Copper-smelting Slag: Thermodynamic Analysis of Impurities Behavior // JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society.- 2011.- vol. 63, № 1, p. 73-76.
3. Комков А.А., Камкин Р.И. Поведение меди и примесей при продувке медеплавильных шлаков газовой смесью $\text{CO}-\text{CO}_2$ // Цветные металлы.- 2011.- № 6, с. 26-31.
4. Комков А.А., Камкин Р.И., Банников А.А. Термодинамический анализ поведения примесей при восстановительном обеднении медеплавильных шлаков // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции “Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы”. – НИТУ “МИСиС”. – М. – 2009. – с. 29-30.
5. Комков А.А., Камкин Р.И. Экспериментальное изучение закономерностей распределения примесей в условиях барботажного восстановительного обеднения медеплавильных шлаков // Сборник статей одиннадцатой международной научно-практической конференции “Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности”. Том 1.- Высокие технологии, образование, промышленность. – Санкт-Петербург, Издательство Политехнического университета, 2011. – с. 363-370.
6. Ноу-хау от 5 мая 2011 г. № 20-341-2011 ОИС «Технологические режимы восстановительного обеднения шлаков от плавки на богатые штейны в печи Ванюкова». Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС».
7. Комков А.А., Камкин Р.И. Программа “PV_red” // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009615202. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.09.2009.