



**ПЛАВКА  
В ЖИДКОЙ  
ВАННЕ**

# ПЛАВКА В ЖИДКОЙ ВАННЕ

---

---

Под редакцией  
докт. техн. наук **А.В. ВАНЮКОВА**



МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1988

**А.В. Ванюков**, В.П. Быстров, А.Д. Васкевич, В.Н. Брузк, В.Я. Зайцев,  
И.И. Кириллин, А.А. Комков, Н.М. Манцевич, Н.А. Миклин, М.Л. Сорокин,  
А.Н. Федоров, В.С. Цесарский, А.Г. Шубский

Рецензент докт. техн. наук **И.Ф. Худяков**

УДК 669.33

**Плавка в жидкой ванне** / **Ванюков А.В.**, Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. / Под ред. А.В. Ванюкова. — М.: Металлургия, 1988. 208 с.

Рассмотрены физико-химические основы технологии нового класса пирометаллургических процессов — плавки в жидкой ванне (ПЖВ). Описан выбор схемы комплексной переработки полиметаллического сырья и создания технологического процесса на современном уровне. Разработаны количественные модели процесса ПЖВ. Исследованы основные условия формирования и разделения продуктов плавки и пути оптимизации этих условий, методы прогнозирования и оптимизации этих условий, а также технологического режима плавки для сырья различных типов. Приведены основные результаты работы промышленных печей ПЖВ, даны их конструктивные особенности и экономические характеристики.

Для инженерно-технических работников металлургических предприятий и конструкторских организаций. Ил. 98. Табл. 38. Библиогр. список: 182 назв.

Производственное издание

## ПЛАВКА В ЖИДКОЙ ВАННЕ

Под редакцией  
докт. техн. наук **А.В. Ванюкова**

Редактор издательства **М.Р. Лановская**  
Художественный редактор **А.А. Якубенко**  
Технический редактор **О.Б. Маркова**  
Корректор **И.Д. Король**  
Обложка художника **Б.Г. Дударева**

Подписано в печать 25.10.88.

Формат бумаги 60X90 1/16

Печать офсетная

Тираж 2860 экз.

Усл.печ.л. 13,0

Заказ 3761

Уч.-изд.л. 13,85

Цена 70 к.

Т — 20705

Бумага офсетная № 2

Усл.кр.-отт. 13,38

Изд. № 1821

ИБ № 3534

Набрано в издательстве "Металлургия"  
на НПП оператором **Г.В. Красюк**

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,  
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"  
при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
109033, Москва, Волочаевская ул., 40

п 2603000000—264 55—88  
040 (01)—88

ISBN 5-229-00062-7

© Издательство "Металлургия", 1988

Предисловие . . . . .	5
Введение . . . . .	7
<b>Глава I. Основные принципы плавки в жидкой ванне . . . . .</b>	<b>11</b>
1. Сущность процесса плавки в жидкой ванне . . . . .	11
2. Состав и структура расплава в надфурменной зоне . . . . .	17
3. Особенности окисления сульфидов . . . . .	26
<b>Глава II. Формирование штейна в барботируемой ванне . . . . .</b>	<b>34</b>
1. Взаимодействие газовой струи с расплавом . . . . .	34
2. Мощность перемешивания барботируемой ванны . . . . .	38
3. Межкапельная коалесценция в зоне интенсивного барботажа . . . . .	42
4. Расслаивание эмульсии в вертикальном потоке и скорость направленного осаждения штейна . . . . .	46
5. Структура потоков штейна и шлака в рабочей зоне печи . . . . .	48
6. Механизм коалесценции штейновой фазы на границе эмульсии — штейн . . . . .	54
7. Механические потери металлов со шлаками . . . . .	56
<b>Глава III. Термодинамика и фазовые равновесия в автогенных процессах . . . . .</b>	<b>57</b>
1. Принципы построения математических моделей процесса ПЖВ . . . . .	57
2. Термодинамика шлаковых расплавов . . . . .	58
3. Термодинамика штейновых расплавов . . . . .	66
4. Диаграмма Cu—Fe—Si—O—S в координатах (lg p <sub>O<sub>2</sub></sub> , lg p <sub>S<sub>2</sub></sub> ) . . . . .	69
5. Модели равновесного выхода фаз при плавке на штейн . . . . .	72
<b>Глава IV. Прогнозирующая модель потери меди со шлаками в печи ПЖВ . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>Глава V. Освоение плавки в жидкой ванне медного сырья на НГМК . . . . .</b>	<b>94</b>
1. Основное и вспомогательное оборудование комплекса ПЖВ-20 на НГМК . . . . .	95
2. Характеристика исходных шихтовых материалов и основных технологических продуктов плавки . . . . .	100
3. Запуск печи в работу . . . . .	102
4. Управление технологическим процессом плавки в жидкой ванне . . . . .	103
5. Технологический режим плавки медного никельсодержащего сырья в жидкой ванне. Результаты испытаний плавки на различных режимах . . . . .	106
6. Обслуживание плавильного агрегата ПЖВ-20 . . . . .	107
7. Остановка печи и выпуск продуктов из печи ПЖВ-20 . . . . .	108
8. Техничко-экономические показатели процесса плавки сульфидного медного сырья на НГМК . . . . .	109
9. Перспективы развития процессов ПЖВ на НГМК . . . . .	110
<b>Глава VI. Освоение плавки в жидкой ванне на БГМК . . . . .</b>	<b>112</b>
1. Пути развития технологической схемы на БГМК . . . . .	112
2. Испытания на полупромышленной установке . . . . .	112
3. Опытнo-промышленный комплекс плавки в жидкой ванне на БГМК . . . . .	115
4. Выбор технологических режимов плавки на штейн . . . . .	116
5. Управление технологическим процессом . . . . .	122
6. Результаты технологических испытаний . . . . .	124

<b>Глава VII. Переработка медно-цинкового сырья методом ПЖВ</b> . . . . .	127
1. Результаты полупромышленных испытаний плавки медно-цинкового сырья на установке ПЖВ РОЗМЗ. . . . .	127
2. Применение математического моделирования для исследования процесса плавки медно-цинкового сырья . . . . .	132
3. Процесс возгонки цинка из шлаков восстановительной зоны ПЖВ. . . . .	134
4. Расчет параметров непрерывного процесса фьюмингования в агрегате типа ПЖВ при использовании природного газа . . . . .	144
5. Переработка клинкера методом ПЖВ. . . . .	146
<b>Глава VIII. Переработка пиритных концентратов методом ПЖВ</b> . . . . .	150
1. Состав пиритных концентратов и проблема их комплексной переработки . . . . .	150
2. Возможность переработки пиритных концентратов в ПЖВ. Результаты опытно-промышленных испытаний . . . . .	152
3. Распределение благородных металлов и формы потерь меди в шлаках . . . . .	155
4. Физико-химические особенности плавки пиритного концентрата. . . . .	157
5. Технологическая модель окислительной плавки с учетом наличия серы в газовой фазе. . . . .	159
6. Ожидаемые показатели работы промышленной печи при переработке пиритных концентратов . . . . .	164
<b>Глава IX. Прямое получение свинца методом ПЖВ.</b> . . . . .	166
<b>Глава X. Физико-химические свойства шлаков и штейнов (обзор)</b> . . . . .	174
1. Поверхностное натяжение шлаковых расплавов . . . . .	174
2. Плотность шлаков . . . . .	182
3. Вязкость шлаковых расплавов. . . . .	185
4. Поверхностное натяжение штейнов . . . . .	190
5. Плотность штейновых расплавов . . . . .	193
6. Межфазное натяжение в системе шлак — штейн . . . . .	195
Библиографический список. . . . .	203

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из наиболее перспективных направлений в развитии металлургии тяжелых цветных металлов, в наибольшей степени отвечающий оптимизации важнейших физико-химических процессов, сегодня является новый эмульсионный процесс, названный плавкой в жидкой ванне (ПЖВ). Процесс был предложен проф., докт. техн. наук А.В. Ванюковым еще в 1949 г. и в течение многих лет изучался и совершенствовался.

Полупромышленные испытания и промышленное освоение процесса осуществлялись коллективом кафедры металлургии тяжелых цветных металлов МИСиС совместно с "Гинцветметом", ИМО АН КазССР, Норильским и Балхашским горно-металлургическими комбинатами, "Гипроникелем", институтом "СИБЦВЕТМЕТНИИпроект" и другими организациями.

Проектные работы по данным, выданным МИСиС совместно с "Гинцветметом" и ИМО АН КазССР при участии НГМК и БГМК, были выполнены Норильскпроектом, Гипроцветметом, Гипроникелем, СПКТБ Каз.Минцветмета, СКБ Гинцветмета.

Внедрение новой технологии на крупнейших металлургических предприятиях страны — НГМК и БГМК — доказало ее преимущества перед процессами-аналогами как в СССР, так и за рубежом.

Результаты теоретических исследований и промышленных разработок, обеспечивающих успешное внедрение новой технологии, рассматривались в печати, защищены авторскими свидетельствами СССР, запатентованы в США, Японии, Канаде, Франции, ФРГ, Финляндии, Австралии.

Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года, принятыми XXVII съездом КПСС, предусмотрено, что в области развития цветной металлургии применение плавки в жидкой ванне будет увеличено в 2,5—3 раза; обеспечено производство 35 % меди, свинца и никеля с использованием ресурсосберегающих автогенных процессов.

В настоящее время к участию в освоении и совершенствовании процесса плавки в жидкой ванне привлекается все более широкий круг специалистов и организаций. В связи с этим необходимо обобщить накопленный материал и тем облегчить использование нового процесса применительно к различным видам сырья.

Поскольку в отечественных учебниках и монографиях научные основы плавки в жидкой ванне и технология ее проведения не рассмотрены, авторы надеются, что монография восполнит этот пробел. В ней изложены научные основы технологии, опыт освоения процесса в промышленности, основные теоретические вопросы, необходимые

для более глубокого понимания процесса. Авторы полагают, что книга в целом достаточно полно освещает технологию процесса, опыт его освоения промышленностью и перспективы применения. Некоторая разноплановость глав книги объясняется тем, что разработка и внедрение новой технологии охватывают широкий круг вопросов.

Рукопись была подготовлена коллективом кафедры металлургии тяжелых цветных металлов и проблемной лаборатории плавки в жидкой ванне МИСиС при непосредственном участии и под руководством А.В. Ванюкова. Андрея Владимировича не стало, когда рукопись была практически подготовлена к изданию.

По предложению Минцветмета СССР и Минвуза СССР процессу плавки в жидкой ванне присвоено наименование "процесс Ванюкова"; печь ПЖВ — "печь Ванюкова".

Разд. 1 и 5 гл. VII, а также разд. 1 гл. VIII написаны совместно с главным технологом инженерного центра "Автогенные процессы" института "Гинцветмет" А.В. Тарасовым, являющимся одним из руководителей испытаний плавки медно-цинкового, пиритного сырья и клинкера.

Авторы благодарны рецензенту проф., докт. техн. наук. И.Ф. Худякову, чьи замечания учтены при редактировании рукописи, а также Е.А. Пашковой за помощь в подготовке рукописи к печати.

## ВВЕДЕНИЕ

Отличительные особенности современного этапа развития металлургии тяжелых цветных металлов — вовлечение в эксплуатацию все более бедного и сложного по минералогическому составу сырья в сочетании с необходимостью всемерного сокращения эксплуатационных затрат и капитальных вложений. В этих условиях должны быть существенно повышены требования к технологии переработки металлургического сырья [1]. Основные из этих требований рассмотрены ниже.

1. Высокая степень комплексности использования сырья, понимаемая в самом широком смысле. В понятие комплексности использования сырья должно входить максимально высокое извлечение всех ценных составляющих руды — Cu, Ni, Co, Se, S, Te, Pb, Zn, Fe, благородных металлов, редких и рассеянных элементов, а также использование силикатной части руды.

Кроме того, когда речь идет о сульфидных рудах и концентратах, необходимо иметь в виду, что они обладают высокой теплотой сгорания и их следует рассматривать как источник не только ценных компонентов, но и энергии, т.е. в понятие комплексного использования сырья должно быть включено и использование его энергетических возможностей. Количество тепла, которое может быть получено при сжигании сульфидов, эквивалентно многим десяткам миллионов тонн условного топлива, и они составляют существенную долю в энергетическом балансе страны.

Необходимо также учитывать, что технология будущего должна быть безотходной. Всякого рода отвалы (шлаки, хвосты) приводят к тому, что ощутимая часть земельных угодий изымается из полезного использования в сельском хозяйстве.

2. Устранение вредных выбросов в атмосферу и водный бассейн. Технологические процессы цветной металлургии связаны с получением большого количества диоксида серы и других вредных газов, пагубно влияющих на флору, фауну и здоровье людей. Выброс пылей и возгонов также наносит ущерб природе. Сбросные воды гидрометаллургических процессов и обогащения загрязняют водный бассейн, что приводит к отравлению и заиливанию водоемов и массовой гибели рыбы, к потере большого количества пресной воды. Ущерб, который могут нанести природе вредные выбросы газов и отравленной воды, столь велик, что должен иметь первостепенное значение при выборе технологических решений.

Задачи комплексного использования сырья неразрывно связаны между собой. Например, устранение выбросов диоксида серы должно осуществляться утилизацией серы и получением из газов серной кис-

лоты или элементарной серы. Пыли, выбрасываемые заводами цветной металлургии, являются основными источниками ценных редких и рассеянных элементов. Поэтому при правильной постановке вопроса повышением комплексности использования сырья можно одновременно решить и проблемы устранения вредных выбросов. Очевидно, что процессы при этом должны осуществляться как можно более дешевыми способами, что достигается лишь в случае, когда устранение вредных выбросов является органической составляющей самой технологии.

3. Высокая удельная производительность. Развитие цветной металлургии в ближайшие годы будет проходить без увеличения численности трудящихся, работающих на предприятиях. При этом возникает необходимость существенно увеличить как удельную производительность, так и единичную мощность каждого отдельного агрегата. Увеличение удельной производительности приводит к уменьшению габаритных размеров аппаратов, а следовательно, к уменьшению капитальных затрат на строительство зданий, сооружений и аппаратуру.

4. С предыдущими требованиями связана задача создания непрерывных процессов получения металлов, протекающих в одном или ряде последовательно установленных аппаратов, но в едином непрерывном потоке. Именно поточные линии обеспечивают наибольшую производительность труда и позволяют применить полную механизацию и автоматизацию.

5. Надежность в эксплуатации, долговечность и удобство монтажа и ремонта используемых аппаратов. Поскольку технология и ее аппаратное оформление — это единое целое, то удачное аппаратное оформление не менее важно, чем правильные технологические решения.

Цветная металлургия — весьма капиталоемкая отрасль народного хозяйства. Наиболее целесообразным путем ее развития является реконструкция действующих предприятий при максимальном использовании уже имеющегося вспомогательного оборудования, зданий и сооружений, в частности складов, отделений подготовки и транспортирования шихты и продуктов плавки, системы переработки отходящих газов, транспорта и т.д. В этом случае переход на новую технологию может быть связан с заменой старой аппаратуры новой и установкой лишь некоторых дополнительных вспомогательных приборов и механизмов. Если при этом удельная производительность новой технологии и аппаратов существенно выше старой, то на тех же производственных площадях мощность завода может быть увеличена при минимальных капитальных затратах. При этом необходимо обеспечить гигиенические условия в цехе и на предприятии в целом, комплексную механизацию и автоматизацию процессов.

Традиционные технологические процессы (например, отражательная плавка, электроплавка, плавка в шахтных печах) не отвечают современным требованиям. Возможные пути их совершенствования не позволят решить поставленные задачи в полном объеме. Отражательные печи, являющиеся в настоящее время основными агрегатами для переработки медного сырья, характеризуются низкой удельной производительностью, высоким удельным расходом углеродистого топлива и большим количеством газов с низким содержанием сернистого ангидрида (1,0—2,5 %), обезвреживание которых связано со значительными капитальными и эксплуатационными затратами. Такие ценные сопутствующие компоненты, как сера, свинец, цинк, кадмий, германий, рений и другие при отражательной плавке полностью теряются.

Плавка в электропечах характеризуется высоким расходом электроэнергии. При этом содержание сернистого ангидрида в отходящих газах невелико вследствие сложности герметизации печи.

В последнее время успешно проведены полупромышленные испытания автогенной плавки сульфидного сырья в шахтной печи с применением дутья, обогащенного кислородом. Достоинствами шахтной плавки являются сравнительно низкая температура отходящих газов и, следовательно, больший тепловой коэффициент полезного действия по сравнению с другими процессами. Это позволяет обойтись без применения углеродистого топлива даже при переработке сырья с относительно малым содержанием серы. Более полное использование теплоты сгорания сульфидов дает возможность сократить удельный расход технического кислорода. Вместе с тем переработка концентратов методом шахтной плавки требует их предварительного брикетирования или окатывания, что усложняет и удорожает процесс.

Значительным шагом вперед по сравнению с отражательной плавкой являются автогенные процессы, осуществляемые во взвешенном состоянии (кислородно-факельная, финская плавки, кивцетный процесс). Применение этих процессов, протекающих за счет окисления сульфидов дутьем, обогащенным кислородом, или чистым техническим кислородом, позволяет резко сократить объем технологических газов, увеличить содержание в них сернистого ангидрида и в результате утилизации серы отходящих газов существенно повысить экономичность процесса. Однако и эти процессы не в полной мере удовлетворяют современным требованиям, в частности, недостаточно извлекаются сопутствующие меди ценные компоненты сырья. При кислородно-факельной и финской плавках значительны потери меди со шлаками: содержание меди в первичных шлаках составляет около 1 %. Такие шлаки нельзя отправлять в отвал и поэтому их подвергают переработке.

Плавка во взвешенном состоянии сухих материалов сопровождается выносом пыли и возгонов до 7–10 % массы шихты, что снижает извлечение ценных компонентов. Высокое содержание пыли в газах затрудняет работу котлов-утилизаторов. Недостатком процессов, осуществляемых во взвешенном состоянии, является и невозможность переработки собственных оборотных материалов (корок, всплесков, выломок и т.д.). Для их переработки нужны отдельная технология и аппаратура, а следовательно, дополнительные капитальные и эксплуатационные затраты.

В последние десятилетия в США, Канаде, Японии интенсивно разрабатывают и внедряют в производство новые автогенные процессы, осуществляемые в расплавах (процессы фирм "Норанда", "Мицубиси" и др.).

В процессах фирм "Норанда" и "Мицубиси" дутье подает соответственно в штейн и через фурмы в свод печи на поверхность шлака. Энергичный барботаж ванны способствует интенсификации процессов плавления и разделения фаз. Но при подаче дутья в штейн вследствие локального перегрева расплава и стен печи нельзя использовать дутье с высоким содержанием кислорода. При энергичном барботаже расплава сравнительно быстро выходят из строя аппараты, футерованные огнеупорами. При работе на дутье с низким содержанием кислорода приходится расходовать некоторое количество углеродистого топлива (6–10 % массы шихты), что приводит к увеличению газов и снижению содержания сернистого ангидрида в них до 6–8 %.

Еще в 1949 г. А.В. Ванюковым было получено первое авторское свидетельство на новый эмульсионный процесс [2]. В МИСиС под его руководством на основании многолетних теоретических исследований металлургических процессов, изучения строения и физико-химических свойств расплавов, закономерностей разделения фаз и путей снижения потерь металлов осуществлены работы по созданию процесса плавки сульфидного сырья в расплаве, названного плавкой в жидкой ванне.

В настоящее время процесс получает широкое промышленное внедрение. Уже 8 лет работает промышленная печь на Норильском горно-металлургическом комбинате (НГМК). Вторая печь пущена в 1985 и третья — в 1986 г. Введен в эксплуатацию комплекс ПЖВ на Балхашском горно-металлургическом комбинате (БГМК), начато строительство комплекса на Среднеуральском медеплавильном заводе.

Теоретические исследования, большой практический опыт, накопленный коллективом авторов, показал, что процесс плавки в жидкой ванне весьма перспективен для переработки самого различного сырья цветной металлургии. Поэтому авторы сочли необходимым остановиться на итогах и перспективах развития процесса в металлургии тяжелых цветных металлов.

### 1. Сущность процесса плавки в жидкой ванне

При создании автогенного процесса плавки в жидкой ванне ставилась задача оптимизировать все важнейшие физико-химические процессы с целью удовлетворения требований современной технологии.

Плавка руд и концентратов, каким бы методом она ни осуществлялась, это комплекс отдельных процессов. Среди них в случае переработки сульфидных материалов важнейшее значение имеют: 1) нагрев шихты и диссоциация химических соединений; 2) окисление сульфидов, взаимодействие сульфидов и оксидов; 3) расплавление легкоплавких составляющих шихты с образованием первичных расплавов; 4) растворение наиболее тугоплавких компонентов в первичных расплавах; 5) разделение продуктов плавки; 6) распределение ценных компонентов между продуктами плавки.

Скорость и полнота протекания этих процессов зависят от физико-химических свойств компонентов шихты, температуры и интенсивности массо- и теплообмена, а производительность агрегатов в целом определяется временем, затраченным на завершение самой медленной стадии. Поэтому необходимо выявить наиболее медленные из них для ускорения процесса в целом.

Рассмотрим кратко важнейшие стадии процесса плавки и их кинетические закономерности.

Нагрев шихты лимитируется процессами теплопередачи. Очевидно, нагрев крупных кусков шихты из-за сравнительно низкой теплопроводности шихтовых материалов протекает относительно медленно. В этом случае прогрев шихты лимитируется теплопроводностью и может быть ускорен лишь уменьшением размеров кусков. Однако возможно ограничение скорости нагрева и мелкодисперсной шихты в том случае, если она уложена толстым слоем как в случае отражательной плавки.

В настоящее время, когда на плавку поступает преимущественно концентрат с малыми размерами частиц (70 мкм и меньше), легко достичь очень высоких скоростей их нагрева. Одним из приемов, обеспечивающих высокие скорости нагрева, является распыление шихты в нагретом до высокой температуры газовом пространстве. Исключительно быстро протекает нагрев шихты также при загрузке ее в ванну расплава в условиях энергичного барботажа. Важно отметить, что в автогенных процессах источником тепла служат реакции окисления сульфидов концентрата. Тепло выделяется на поверх-

ности реагирующей частицы или в расплаве, т.е. там, где оно расходуется на процессы плавления. По этим причинам в современных автогенных процессах, протекающих во взвешенном состоянии или в расплаве, нагрев шихты осуществляется быстро и не лимитирует производительность плавильных агрегатов.

Реакции окисления сульфидов кислородом являются экзотермическими процессами и протекают на границе раздела фаз.

С момента воспламенения окисление (горение) сульфидов идет очень интенсивно и ускоряется с повышением температуры.

На это, в частности, указывает и высокий коэффициент использования кислорода (95–100 %) во всех автогенных процессах при очень малом времени контакта кислорода с сульфидами.

Обширные данные, известные из литературы и практики, подтверждают, что собственно химический акт процесса окисления сульфидов при высоких температурах протекает крайне быстро.

Значит, при выборе наиболее рационального метода окисления сульфидов нужно стремиться не столько к достижению повышения скоростей окисления, сколько к высоким показателям процесса в целом — получению газов, богатых по содержанию  $SO_2$ , высокой степени использования теплоты сгорания сульфидов и к минимальным потерям металлов с отвальным шлаком.

Целью плавки любого типа является перевод всей перерабатываемой шихты в расплавленное и газообразное состояние с получением штейна или черного металла, возгонов и шлака и их разделением.

Значительные различия физико-химических свойств химических соединений, составляющих шихту и, в первую очередь, температуры их плавления приводят к постепенному формированию расплава. Сначала образуется первичный расплав из наиболее легкоплавких компонентов, а затем происходит растворение в них более тугоплавких веществ.

Следовательно, процессы штейно- и шлакообразования протекают в две стадии: расплавление легкоплавких составляющих шихты и растворение более тугоплавких веществ в этих расплавах.

Из числа присутствующих в сульфидных шихтах химических соединений наиболее легкоплавкими являются сульфиды (за исключением  $ZnS$ ). При этом их эвтектические смеси по сравнению с отдельными сульфидами имеют еще меньшие температуры плавления. Поэтому процессы штейнообразования начинаются раньше процессов шлакообразования и идут с большими скоростями.

Шлакообразование начинается позднее и происходит медленнее потому, что для большинства оксидов шихты температура плавления выше, чем температура в печи. При ограниченных температурах в плавильных агрегатах особо важное значение приобретают процес-

сы растворения тугоплавких оксидов в первичных шлаковых расплавах.

Процессы растворения являются диффузионными и поэтому протекают значительно медленнее процессов расплавления легкоплавких компонентов.

Образование шлаков в металлургических печах начинается, как правило, с получения оксидно-сульфидных эвтектик или более сложных многокомпонентных легкоплавких композиций.

В дальнейшем в них растворяются более тугоплавкие оксиды и, в первую очередь, кремнезем, вводимый обычно в шихту в виде кварцевого флюса.

На скорость растворения кремнезема в фаялитовой расплаве наибольшее влияние оказывает интенсивность движения шлака, крупность частиц флюса и его реакционная способность. Согласно исследованиям, выполненным И.А. Монтильо, на уральских медеплавильных заводах в условиях отражательной плавки (при которой наблюдается наименее интенсивное перемешивание по сравнению с другими известными пирометаллургическими процессами) около 50–60 % кварцевого флюса, несмотря на длительное пребывание в расплаве (10–15 ч), не успевает полностью раствориться в шлаке. Мелкие частицы кварца образуют тонкую взвесь, а более крупные плавают на поверхности шлаковой ванны в виде "кварцевой шубы". Эксперименты показывают, что принудительное перемешивание расплава вызывает резкое ускорение процесса растворения тугоплавких составляющих шихты.

Наиболее медленным этапом плавки, даже для современных процессов, у которых время завершения других стадий мало, является коалесценция сульфидных капель и разделение штейна и шлака.

Значительная часть меди и никеля находится в шлаках в виде эмульсии — мелких капель штейна. Основные причины образования или сульфидирования металлов в шлаковом расплаве обычно образуются дополнительное количество капель металлосодержащей фазы, отстаивание которых происходит крайне медленно и не успевает завершиться за приемлемое с практической точки зрения время. Поэтому необходимо обеспечить принудительное укрупнение штейновых или металлических частиц [3].

Можно однозначно утверждать, что именно медленное укрупнение мелкой штейновой (металлической) взвеси и ее отделение от шлака являются одним из самых медленных этапов плавки в целом. Например, по данным авторов процесса КИВЦЭТ для получения относительно бедных шлаков требуется выдержка в электрической печи не менее 8–12 ч. При "взвешенных" же плавках даже длительное естественное отстаивание не дает приемлемого обеднения шлаков.



Наиболее эффективным приемом ускорения коалесценции штейновой взвеси является перемешивание шлака с получающимся при плавлении штейном. Известно, что даже загрузка сульфидов на поверхность шлаковой ванны и однократная промывка шлака каплями штейна заметно обедняют шлак.

Сочетание процессов восстановления и перемешивания шлака со штейном позволяет резко интенсифицировать укрупнение штейновых частиц и разделение фаз. Доказано, что крупность частиц при этом возрастает настолько, что для разделения штейна и шлака требуется менее 1 ч вместо 8–12 ч.

Правильная организация процесса разделения фаз создает предпосылки для резкой интенсификации работы плавильных агрегатов и повышения их удельной производительности.

Анализ переработки сульфидного сырья на штейн позволил выявить роль и взаимосвязь последовательных элементарных стадий физико-химических превращений и установить, что оптимизация технологии плавки требует определенного сочетания следующих условий:

- 1) создание условий для высокой степени использования кислорода газовой фазы в локальной зоне металлургического реактора, отделенной от конечных продуктов плавления;
- 2) обеспечение высокой скорости массообменных процессов в системе исходные твердые компоненты — конечные расплавы;
- 3) создание условий для достижения заданного приближения к равновесию между конечными продуктами плавки;
- 4) ускорение укрупнения диспергированного штейна или металла и обеспечение полноты разделения продуктов плавки.

Результаты научных разработок позволили сформулировать основной принцип новой технологии: плавление сырья и массообмен осуществляются в турбулентно перемешиваемой ванне эмульсии штейна (металла) в шлаке.

Перемешивание расплава при барботаже его технологическими газами, образующимися при подаче дутья в расплав через боковые фурмы, обеспечивает требуемую степень турбулизации для ускорения металлургических превращений в зоне расплава выше уровня фурм.

При этом обеспечивается коалесценция мелких штейновых капель и формирование составов фаз, близких к конечным. Расслаивание штейна и шлака организовано в проточном потоке вертикально движущихся расплавов. Это обеспечило совмещение в одном агрегате для непрерывного процесса реакционной зоны с высокой степенью турбулентности движения барботируемого расплава и зоны с ламинарным движением расплава, необходимой для организации разделения и отдельного выпуска шлака и штейна (металла).

Научно обоснованная оптимизация организации физико-химических процессов и движения расплава позволила создать новую технологию — плавку в жидкой ванне (рис. 1).

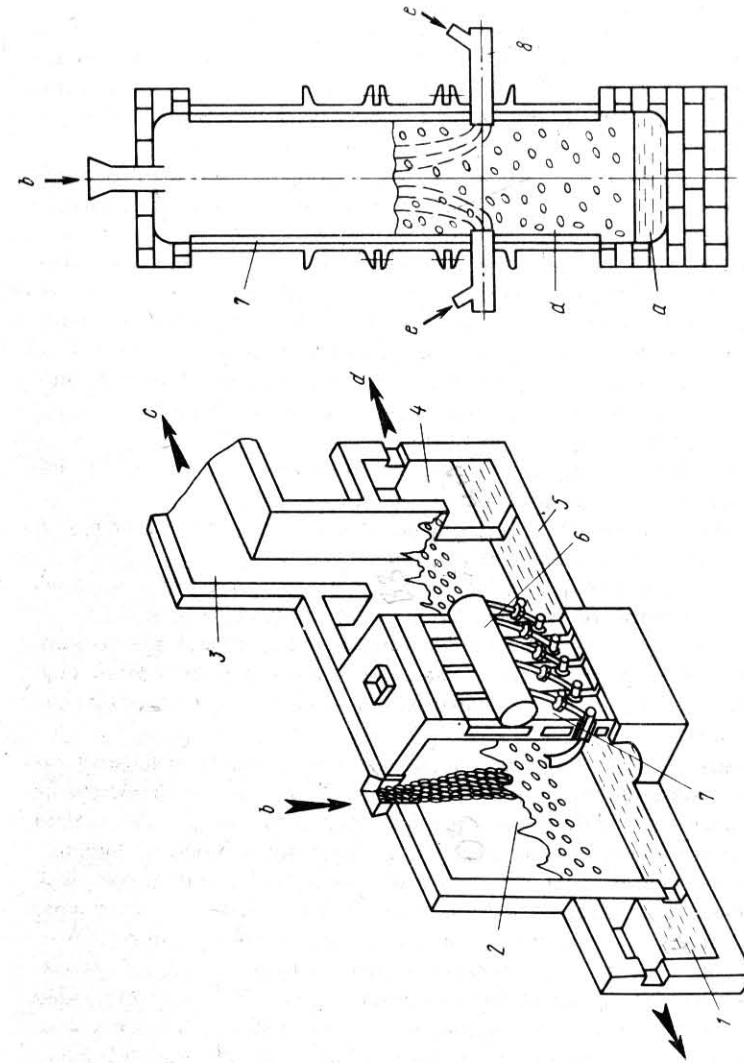


Рис. 1. Печь для плавки в расплаве:

1 — штейновый сифон; 2 — плавильная камера; 3 — газопровод; 4 — шлаковый сифон; 5 — огнеупорная кладка; 6 — воздушно-кислородный коллектор; 7 — кессоны; 8 — фурма

Сущность технологического процесса плавки в жидкой ванне заключается в следующем. Кислородсодержащий газ вводится вод избыточным давлением около 0,1 МПа в расплав через фурмы в стенах печи на уровне примерно 0,3—0,7 м ниже уровня расплава в спокойном состоянии внутри шахты печи.

Общая глубина ванны расплава в печи без барботажа 2,0—2,5 м. Кислородсодержащий газ дутья, барботируя верхнюю часть расплава, энергично перемешивает его и создает газонасыщенный слой гетерогенного расплава, состоящего в основном из шлака с включениями до 10 % (вес.) сульфидов в виде капелек штейна и при недостатке тепла — угля или кокса. Высота барботируемого газонасыщенного расплава увеличивается на величину, равную 2—3-кратному расстоянию от оси фурм до уровня расплава в спокойном состоянии. Кислородсодержащий газ взаимодействует, в первую очередь, с сульфидом железа, серой и углем и генерирует тепло, необходимое для плавления загружаемой шихты и нагрева расплава именно в зоне технологического процесса равномерно во всем верхнем слое.

Благодаря интенсивному перемешиванию капельки сульфидной фазы, образуемые из загруженных частиц сырья, соударяются и сливаются, достигая гидродинамически устойчивого размера 0,5—5 мм, достаточного для выпадения их из верхнего барботируемого слоя и быстрого опускания в донную фазу.

Шихта, состоящая из флотационного концентрата или кусковой руды с флюсом и, если необходимо, с кусковым углем, вводится сверху в барботируемый слой; вследствие высокой энергии перемешивания она равномерно распределяется по всему его объему.

Расплавленные сульфиды шихты вследствие высокой активности серы и железа интенсивно взаимодействуют со шлаком и кислородом дутья, поддерживают низкое содержание магнетита в шлаке. Это способствует получению шлаков, бедных по цветным металлам. В условиях активного перемешивания происходит быстрое растворение кварца и других тугоплавких компонентов шихты, и поэтому во всем объеме расплава постоянно поддерживается оптимальный состав лака, обеспечивающий минимальные потери цветных металлов. Наличие в расплаве пузырьков барботирующего газа способствует быстрой и полной (в соответствии с величиной равновесного давления пара) возгонке летучих компонентов.

Расположение переточного канала для вывода шлака из шахты на 1 м ниже уровня фурм привело к тому, что весь образующийся в верхнем барботируемом слое шлак постепенно движется сверху вниз, проходя свой путь в течение 1,5—3,0 ч. При этом он непрерывно промывается дождем крупных капель штейна, выпадающих из верхнего перемешиваемого слоя. Ниже фурм движущийся поток шлака уже не перемешивается и в нем можно создавать соответ-

ствующие градиенты температуры, состава и других параметров, способствующие обеднению шлака. Благодаря такой организации его движения исключена возможность проскока и быстрого выхода из печи непроработанного шлака с повышенным содержанием цветных металлов. Сульфидная донная фаза, образующаяся на дне печи из опускающихся капель, отдельно от шлака выводится из плавильного агрегата.

Печь ПЖВ представляет собой прямоугольную шахту шириной 2,0—2,5, длиной 10,0 и высотой 6,0 м. В боковых продольных стенах печи на высоте 1,60—2,5 м от подины водоохлаждаемые фурмы для подачи дутья, а если необходимо, и углеродистого топлива (природного газа, мазута или пылеугля). Экспериментально установлено, что ни один из известных огнеупоров не способен длительное время противостоять воздействию нагретого до 1500—1600 К шлака при энергичном его перемешивании.

Для надежного ограждения расплава потребовалось смонтировать боковые и торцевые стены шахты из массивных охлаждаемых водой медных кессонов, расположенных в зоне перемешивания шлака от уровня, около 1 м ниже оси фурм, до уровня 3,5 м выше оси фурм. Горн шахты печи ниже кессонированного пояса выполнен из огнеупорного кирпича. В торцевых стенах горна созданы два переточных канала для вывода из него шлака и штейна. Снаружи к шахте печи у переточных каналов герметично примыкают емкости, сообщающиеся через них с внутренним пространством шахты, называемые шлаковым и штейновым сифонами. В стенах этих сифонов предусмотрены щелевидные окна, положение порога которых определяется соответствующим уровнем слива шлака и штейна.

Технология и конструкция ПЖВ защищены авторскими свидетельствами СССР [4—10] и патентами ведущих промышленных стран мира<sup>1</sup>. Рассмотрим более детально процессы, протекающие в надфурменной и подфурменной зонах печи для плавки в жидкой ванне.

## 2. Состав и структура расплава в надфурменной зоне

Изучение состава и структуры штейно-шлаковой эмульсии проводилось на промышленной печи ПЖВ Норильского ГМК [11, 12]. Были разработаны конструкции пробоотборников и методика зондирования ванны в плоскости фурм (см. рис. 1) и по всей высоте расплава печи. Представительность проб расплава обеспечивалась от-

<sup>1</sup> Пат. 4252560 (США), С 22 В 15/04; пат. 4294433 (США) F 27 В 1/20; пат. 1123206 (Канада), С 22 В 7/00; пат. 521924 (Австралия), С 22 В 9/12; пат. 68660 (Финляндия), С 22 В 15/00; пат. 2851098 (ФРГ), С 22 В 5/12; пат. 2444721 (Франция), С 22 В 9/10.

бором их из всего объема рабочей зоны печи, а также сохранением структуры жидкой шейно-шлаковой эмульсии в застывшей пробе.

В первом варианте конструкции печи была использована боковая рассредоточенная загрузка шахтовых материалов через четыре загрузочных воронок (по две с каждой стороны), во втором — точечная через два окна в своде печи. Подаваемая в агрегат шихта состояла из флотационного концентрата и кусковой руды, соотношение которых изменялось в широких пределах, а также из песчаника. При этом химический состав смеси руды и концентрата менялся незначительно, %: 22,0–24,0 Cu; 2,0–3,0 Ni; 33,0–36,0 Fe; 29,0–31,0 S; 0,5–1,5 SiO<sub>2</sub>. Содержание SiO<sub>2</sub> в кварцевом флюсе составляло 75–80 %. Влажность шихты 5–6 %. Крупность руды и песчаника достигала 50–100 и 50 мм соответственно.

В период проведения исследований производительность агрегата по шихте была в пределах 60–75 т/(м<sup>2</sup>·сут). Печь работала в устойчивом тепловом режиме, обеспечивающем хорошее отделение штейна от шлака с непрерывным разделением их выпуском.

Для отбора пробы расплава в печь через фурмы вводили пробоотборник — зонд. При этом прерывали подачу дутья через фурму. Время отбора пробы через фурму составляло 2–3 с.

Отбор проб расплава осуществляли сериями. Всего было проведено шесть серий отбора. В каждой серии отбирали пробы одновременно через несколько фурм, причем изменяли как расстояние пробоотборника от внутренней поверхности стенки, так и расположение

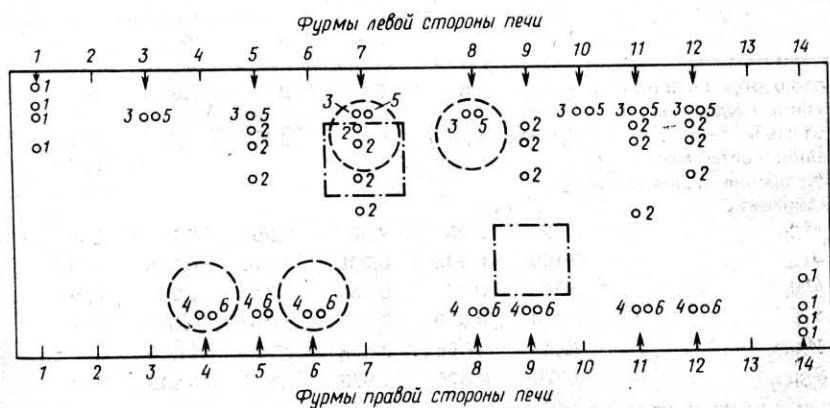


Рис. 2. Схема пробоотбора из ванны печи в плоскости фурм. Цифрами 1–6 обозначены места отбора проб по сериям. Зоны подачи шихтовых материалов в расплав: пунктир — боковая загрузка; штрих-пунктир — сводовая

фурм по длине печи. Схема отбора проб из ванны печи в сечении фурм показана на рис. 2. Всего было отобрано 60 проб, которые в дальнейшем подвергали химическому анализу и минералогическому исследованию<sup>1</sup>.

В первых двух сериях проводили зондирование ванны через одни и те же фурмы, меняя расстояние от внутренней поверхности стенки. Глубину пробоотбора изменяли от 0,1 до 1 м, захватывая, таким образом, всю ширину печи. Было установлено, что точка отбора не влияет на состав отбираемой массы. Поэтому при дальнейшем зондировании расплава по длине печи пробы отбирали на расстоянии 0,3 м от фурменной стенки. Результаты химического анализа проб по сериям приведены в табл. 1. Серии 1 и 6 соответствуют сводовой загрузке шихты, а 2–5 — боковой.

Сопоставление данных табл. 1 показывает, что в пределах разброса состав массы однороден по всему сечению печи, независимо от расположения точки отбора, места и способа загрузки шихты в ванну. Содержание штейна в эмульсии составило 5–6 %.

Состав эмульгированного штейна определяли, сопоставляя минералогический состав штейновых включений и штейнов с известным химическим составом по меди.

Таблица 1. Химический анализ проб из ванны печи в плоскости фурм (M — масса; S — среднеквадратичное отклонение)

Параметры	Номер серии					
	1	2	3	4	5	6
Число отобранных проб	8	16	9	9	10	8
Глубина зондирования, м, от стены печи . . . . .	0,1–0,5	0,4–1	0,3	0,3	0,3	0,4–0,5
Средний состав массы						
M, %; среднеквадратичное отклонение S, %:						
MCu	2,12	2,23	2,06	2,25	2,04	2,08
SCu	0,105	0,346	0,208	0,516	0,258	0,166
MNi	0,24	0,20	0,23	0,27	0,29	0,30
SNi	0,014	0,030	0,029	0,050	0,039	0,042
MSiO <sub>2</sub>	25,75	27,35	26,58	27,53	27,25	26,75
SSiO <sub>2</sub>	0,679	0,625	0,878	1,126	0,843	0,663

<sup>1</sup> Минералогические исследования проведены докт.техн.наук И.А. Строительным и канд. техн.наук В.П. Грицаем.

Микроскопическим анализом было установлено, что в одной и той же пробе диспергированные штейновые включения различных размеров имеют одинаковый состав. В пределах каждой серии проб, отобранных из различных фурм и на разных расстояниях от огневой поверхности кессонов, содержание меди  $M_{Cu}$  в штейновых включениях изменялось незначительно:

Номер серии . . . . .	1	2	3	4	5	6
$M_{Cu}$ % . . . . .	45–48	47–48	43–46	41–44	43–46	43–44

Колебания содержания в штейновых каплях эмульсии не превышали  $\pm 1,5$  % среднего его содержания. Состав штейновых частиц, несущих основную массу металла, соответствовал штейну, выпускаемому из печи. Последнее имеет очень важное значение с точки зрения потерь металлов со шлаками и выгодно отличает ПЖВ от взвешенных плавок, при которых мелкие капли значительно обогащены медью по сравнению с донным штейном.

Замена рассредоточенной боковой подачи шихты на локализованную сводовую загрузку не изменила общей картины состава диспергированной штейновой фазы по сечению ванны в области фурм.

В отобранных пробах отсутствовали продукты, соответствующие промежуточным стадиям перехода исходных компонентов шихты к конечному состоянию.

Исследования состава эмульгированного штейна в пробах из фурм показали, что состав всех штейновых включений в этом объеме массы не зависит ни от гранулометрического состава рудного сырья

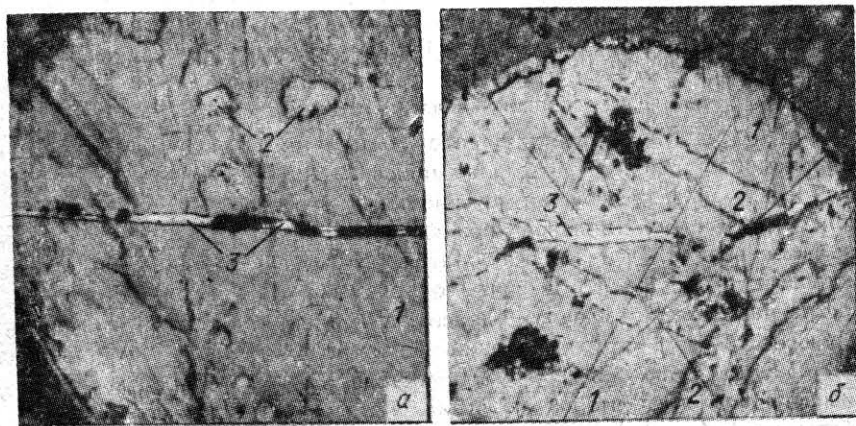


Рис. 3. Капли штейна в эмульсии, отобранной через фурмы: 1 — борнитовый твердый раствор; 2 — пирротин; 3 — металлическая медь; 4 — стекло шлака; 5 — магнетит; черное — поры; отраженный свет (X270)

Таблица 2. Статическая обработка распределения частиц по классам крупности

Диаметр включений штейна $d$ , мм	Число наблюдений $n$	Объемная доля штейна каждого класса, %
0,065	60	0,04
0,135	146	0,93
0,205	150	3,33
0,275	78	4,18
0,345	55	5,82
0,415	30	5,53
0,485	15	4,41
0,555	16	7,05
0,625	14	8,81
0,695	8	6,92
0,765	8	9,24
0,835	6	9,01
0,905	2	3,82
0,975	8	19,12
1,045	4	11,77
$\Sigma_n = 600$		100,00

(руда, концентрат), ни от способа подачи его на поверхность расплава, что свидетельствует о развитии межкапельной коалесценции в надфурменной зоне печи.

Штейновые включения в шлаковой фазе эмульсии на уровне фурм имеют форму округлых или деформированных капель (рис. 3). Размеры их в сечении колеблются в пределах 0,02–5,0 мм. Основное количество включений штейна (не менее 70 %) представлено частицами крупностью 0,05–0,5 мм. Включения штейна максимальных размеров (3–5 мм) встречаются редко. Причиной этого является большая скорость их отделения в донный штейн.

Для определения фракционного состава включений штейна под микроскопом были исследованы шлифы 1-й и 6-й серий (табл. 2). Гистограмма распределения штейновых включений по крупности в поле исследованных шлифов приведена на рис. 4.

На основе полученных результатов рассчитаны соотношения объемов диспергированного штейна по классам крупности (табл. 2) и построена соответствующая зависимость объемной доли штейна в эмульсии от крупности включений. Показано (рис. 5), что штейновые капли крупностью более 0,5 мм составляют  $> 75$  % объема всего диспергированного штейна эмульсии. Таким образом, максимальный объем штейна несут включения крупностью 0,5–1,0 мм.

Отбор проб по высоте ванны расплава проводили с помощью пробоотборника, обеспечивающего практически одновременное взятие

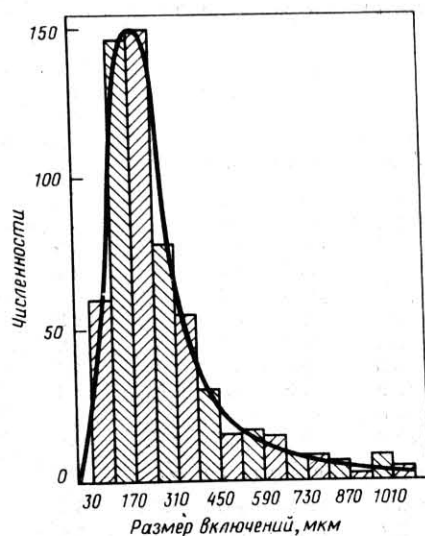


Рис. 4. Гистограмма распределения включений штейна (на шлифах) по крупности в массе из фурм

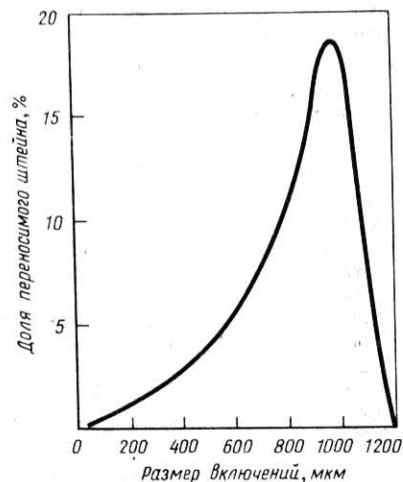


Рис. 5. Зависимость доли переносимого объема штейна от крупности включений в массе из фурм

порций расплава на разных уровнях и их частичную "закалку" непосредственно в печи. Пробоотборник состоял из 12 стальных стаканов, коаксиально приваренных к несущей трубе, внутрь которой подавалась по тонкой трубке водо-воздушная смесь для охлаждения. Промежутки между стаканами закрывали плотной бумагой, пропитанной силикатным клеем. Число слоев бумаги подбирали таким образом, чтобы расплав не попадал в стаканы в течение  $\sim 10$  с после погружения пробоотборника в ванну. Внутренний диаметр стаканов 52, высота стакана 100, расстояние между стаканами 200 мм. Пробоотборник вводили в рабочее пространство печи через одно из загрузочных окон в своде печи на 20 с и затем вынимали.

Было проведено 7 пробоотборов. При первых четырех отборах подачу шихты через окно, в которое вводили пробоотборник, временно прекращали, но через второе окно загрузка шихты продолжалась. Последующие три отбора вели при непрерывной загрузке шихты в оба окна, расположенные на расстоянии 1 м одно от другого.

Химический и микроскопический анализы проб всех семи отборов показали однотипность химического и фазового составов, а также

Таблица 3. Химический анализ проб, отобранных по высоте ванны расплава работающей печи, %

Расстояние от пода печи, м	Cu	Ni	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>Пробоотбор через окно без загрузки шихты</i>								
3,40	2,66	0,30	39,4	2,2	31,0	4,5	2,0	—
3,10	2,65	0,32	39,6	2,3	30,3	4,4	1,9	4,8
2,80	2,65	0,31	39,4	2,2	30,3	4,3	1,9	4,9
2,50	2,85	0,34	39,5	2,2	30,3	4,4	1,7	4,9
2,20	2,65	0,31	39,2	2,2	30,4	4,3	1,9	—
1,90	3,07	0,35	39,5	2,5	30,0	4,5	1,9	4,8
1,60	4,89	0,53	39,3	3,5	28,0	4,3	1,7	4,6
1,30	3,57	0,41	39,7	3,0	29,6	4,4	1,8	4,3
1,00	24,80	2,46	31,6	15,2	13,5	2,3	0,9	2,1
0,70	30,68	2,99	29,5	18,8	—	—	—	—
0,40	39,15	3,85	27,1	23,2	1,8	0,8	0,4	0,4
<i>Пробоотбор через окно при загрузке в него шихты</i>								
3,40	6,40	0,70	40,1	5,0	26,3	2,0	1,1	4,3
3,10	2,82	0,29	42,9	2,7	29,6	2,1	1,2	4,5
2,80	3,00	0,31	42,9	2,1	29,2	2,1	1,2	4,4
2,50	3,02	0,32	42,5	2,2	29,6	2,0	1,3	4,2
2,20	3,05	—	42,6	2,2	29,4	2,1	1,3	4,4
1,90	3,17	—	42,4	2,2	23,6	2,0	1,3	4,3
1,60	4,14	0,48	41,6	2,7	28,4	2,2	1,2	4,2
1,30	7,38	0,77	40,0	4,5	26,2	1,9	1,1	3,9
1,00	10,98	1,08	38,7	6,4	23,4	1,8	1,0	3,5

структуры штейно-шлаковой эмульсии на одной и той же высоте ванны расплава. Результаты химического анализа проб двух типичных пробоотборов приведены в табл. 3.

В пробах, отобранных через окно, в которое не загружали шихту, содержание меди, никеля и серы по высоте расплава оказывается практически постоянным от поверхности расплава почти до уровня фурм (1,66 м от пода печи). Штейновые включения, несущие основную массу меди и никеля, имеют по всей высоте шлака одинаковый состав, соответствующий штейну, образующему в печи сплошную донную фазу (рис. 6). Ниже уровня 1,6 м наблюдается увеличение содержания меди, никеля и серы в пробах до глубины 0,7 м. (Уровень сплошной штейновой фазы в печи во время пробоотбора поддерживали в первых четырех опытах около 0,65, а в последних трех около 0,5 м.) Величина штейновых включений на уровнях 3,4–1,6 м от пода печи, а также распределение их по размерам и объемное содержание штейна в эмульсии (5–6 %) те же, что и в пробах расплава, отобранных из фурм. По мере приближения к сплошной

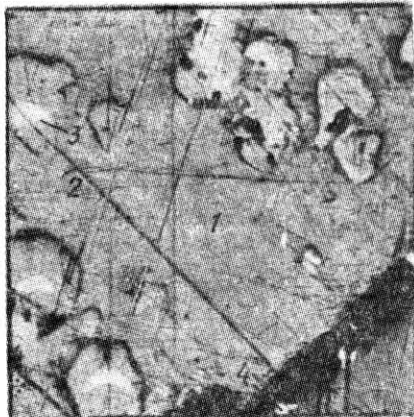


Рис. 6. Штейновое включение в массе шлака, отобранного вертикальным пробоотборником с уровня 2,2 м от пода ванны печи:

- 1 — борнитовый твердый раствор;  
 2 — пирротин; 3 — хизлевудит;  
 4 — металлическая медь; черное — поры. Отраженный свет (X270)

донной фазе штейна было отмечено увеличение объемного содержания штейновых включений. Крупность включений незначительно изменялась в сторону увеличения.

В части проб, взятых через окно при загрузке в него шихты, на верхних горизонтах (на уровне 3,4–2,2 м) обнаружены различные по содержанию меди сульфидные включения наряду со штейновыми включениями нормативного состава.

В массе пробы с уровня 3,4 м, имеющей повышенное содержание меди, никеля и серы (см. табл. 3), преобладают включения проплавленной руды, которые состоят в основном из халькопирита ( $\text{CuFeS}_{2-x}$ ) с пирротинном ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) и содержат 16–28 % Cu. На уровнях 3,1–3,2 м эти включения содержатся в меньшем количестве, а преобладают включения штейна нормативного состава (40–42 % Cu), в которых основной объем —  $66 \pm 1$  % — занимают борнитовый твердый раствор  $\text{Cu}_{5 \pm x}\text{FeS}_{4 \pm y}$ , и около 28 % — пирротин ( $\text{Fe, Ni}_{1-x}\text{S}$ ) с хизлевудитом  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . В пробах, взятых с уровней 3,1–2,5 м, обнаружено небольшое количество капельных форм сульфидных фаз, богатых медью (60–79 % Cu), состоящих либо из борнит-халькозиновых твердых растворов и хизлевудита, либо из халькозина с металлической медью.

Микроскопический анализ проб массы расплава из всей ванны показал, что шлаки в них имеют простой фазовый состав. Силикатная часть состоит из фаялита ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}_{2-x}\text{Ca}_x[\text{SiO}_4]$ ) и стеклофазы. Из оксидных фаз в шлаке содержится только магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При охлаждении из шлаков при равновесии со штейном, содержащим 40–42 % меди, выделяется 5–7 % магнетита. При выплавке более богатого (46–48 % Cu) штейна содержание магнетита в шлаке воз-

растает до 8–9 %. В жидком шлаке взвешенные зерна магнетита отсутствуют.

В шлаках не обнаружен неусвоенный расплавом кварц, хотя крупность загружаемого в печь кварцевого флюса (песчаника) достигала 50 мм. Состав шлака так же, как и состав штейновой фазы, одинаков в пробах каждой серии и каждого вертикального пробоотбора.

Исследования состава расплава надфурменной зоны на промышленной печи ПЖВ Норильского ГМК [12] позволили установить некоторые особенности механизма плавления кусковой руды, флотационного концентрата и кварцевого флюса.

Кусковая руда, попадая в рабочую зону печи, под действием градиента температур декриптирует — “разрывается” на множество кусков, которые, расплавляясь, образуют относительно крупные капли штейна в шлаке. В условиях интенсивного барботажа в фурменной зоне часть этих капель дробится, а часть успевает пройти в относительно спокойную подфурменную зону печи. Таким образом, при плавке кусковой руды в фурменной зоне образуется полидисперсная эмульсия штейна в шлаке.

Флотационный концентрат крупностью 50–70 мкм, загружаемый в зону активного перемешивания, также плавится с образованием штейно-шлаковой эмульсии. При этом крупность диспергированного штейна в основном представлена каплями размером от 0,2 до 5,0 мм. Штейновые капли малого размера быстро распространяются по всему объему надфурменной зоны.

Усреднение состава штейновых капель в эмульсии происходит быстрее, чем опускание их в подфурменную зону. Область протекания химических взаимодействий и формирования штейна заданного состава, вероятно, сосредоточена вблизи фурм. Изучение состава и структуры расплава в надфурменной зоне свидетельствует о возможности переработки исходного сырья различного гранулометрического состава.

Растворение тугоплавких составляющих шихты в шлаке обычно является одной из наиболее медленных стадий плавки. Как показали лабораторные опыты и практика промышленных испытаний плавки в жидкой ванне, большой скоростью растворения в шлаке обладает песчаник, содержащий 70–80 %  $\text{SiO}_2$ . Под воздействием перемешиваемого в фурменной зоне шлакового расплава в кварцевом песчанике протекают фазовые преобразования [2] — разрыхление песчаника вследствие выделения газов, образующихся при диссоциации находящихся в нем карбонатов и выделения водяных паров из минералов, содержащих конституционную воду; нарушение сплошности кусков флюса; растворение разрозненных кварцевых зерен песчаника. Песчаник наиболее быстро усваивается шлаком по сравнению с другими кварцевыми флюсами (кварцитом и монолитным квар-

цем). Крупность загружаемого в печь песчаника, достигающая 50 мм, практически не влияет на скорость усвоения флюса шлаковым расплавом.

### 3. Особенности окисления сульфидов

Возможность вдувания кислорода в шлаковый расплав без его переокисления вызывала у металлургов серьезные сомнения. Известное явление "передува" расплава в конвертерах, сопровождающееся выбросом расплавленной массы, сильно настораживало. В этой связи важнейшая принципиальная особенность процесса плавки в жидкой ванне — окисление сульфидов в шлако-штейновой эмульсии, обеспечивающая многие его преимущества, нуждается в более детальном рассмотрении.

В действующей печи ПЖВ можно выделить характерные области расплава, отличающиеся физико-химическими условиями. Первая область — это зона факела, создаваемая за счет кислородсодержащего дутья, подаваемого через боковые фурмы. Эта зона невелика по объему. Глубина проникновения струи в расплав зависит от скорости истечения дутья из фурмы и не превышает 0,4–0,6 м. Наибольшая ширина струи достигает 0,3–0,4 м. Исследованиями на промышленных печах установлено, что практически полное использование кислорода происходит на высоте 0,2–0,25 м выше плоскости фурм при общей высоте расплава в спокойном состоянии 0,45–0,55 м. Таким образом, объем окислительной зоны не превышает 3,5 % общего объема шлака в печи (включая подфурменную зону). Иными словами, основная масса шлака в печи находится в областях, не содержащих свободного газообразного кислорода. Это очень важно для завершения реакций между шлаком и штейном и приведения их к состоянию, близкому к равновесному.

При рассмотрении реакций, протекающих в фурменной зоне, необходимо учитывать большой объем расплава, вовлекаемого в циркуляцию газовой струей. Относительный объем подсоса ( $k$ ) расплава в факел возрастает по длине струи. На горизонтальном участке величина  $k$  составляет  $\sim 0,02$ , и увеличивается до 0,3–0,5 в зоне всплывания пузырей.

Исходя из стехиометрии реакции, рассчитаем максимальную массу FeS, которая может быть окислена 1 м<sup>3</sup> дутья при 100 % усвоении кислорода:

$$m_{\text{FeS}}^{\text{max}} = 2/3 (n_{\text{O}_2} / 22,4) M_{\text{FeS}} = 2,61 n_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

где  $n_{\text{O}_2}$  — доля O<sub>2</sub> в дутье;  $M_{\text{FeS}} = 87,8$  — молекулярная масса FeS.

Масса FeS в объеме штейно-шлаковой эмульсии, вовлеченной 1 м<sup>3</sup> дутья, равна

$$m_{\text{FeS}} = k \left[ \frac{[\text{FeS}]}{100} \varphi \rho_{\text{шт}} + \frac{(\text{FeS})}{100} (1 - \varphi) \rho_{\text{шт}} \right], \quad (2)$$

где  $[\text{FeS}]$ ,  $(\text{FeS})$  — концентрации FeS в штейне и шлаке, %;  $\varphi$  — объемная доля штейна в эмульсии;  $\rho_{\text{шт}}$ ,  $\rho_{\text{шл}}$  — плотности штейна и шлака.

Для расчетов по уравнению (2) приняты типичные для ПЖВ значения  $\varphi = 0,03$ . Содержание  $[\text{FeS}]$  рассчитывали по уравнениям, приведенным в гл. VI;  $(\text{FeS})$  по уравнению  $(\text{FeS}) = 6,34 - 0,108 [\text{Cu}] + 3,6 \cdot 10^{-4} [\text{Cu}]^2$  [107]. Расчеты показывают, что 30–50 % FeS попадает в фурменный факел со шлаком. Величина  $m_{\text{FeS}}$  при всех режимах плавки на штейны, содержащие менее 65 % Cu, больше, чем  $m_{\text{FeS}}^{\text{max}}$ . В верхних горизонтах ванны при  $k = 0,2$  отношение  $m_{\text{FeS}} / m_{\text{FeS}}^{\text{max}} \approx 10-20$ . Следовательно, в фурменной зоне существует значительный избыток сульфидов. Это предотвращает переокисление шлака в ванне печи и обеспечивает устойчивость технологического режима к различным возмущениям.

Вместе с тем надо иметь в виду, что количество сульфидов в шлаке очень невелико и прекращение их поступления в шлак, например при прекращении загрузки шихты, приведет к быстрому полному их окислению, накоплению магнетита в шлаке и выбросу расплава из печи. Как показал опыт работы, выброс расплава происходит через 10–15 мин после прекращения загрузки. Поэтому на всех печах первостепенное значение имеет надежная подача шихты в ванну. Для этого загрузку осуществляют по двум независимым системам конвейеров. Если же загрузка прекратилась, то немедленно должна быть остановлена подача кислорода в расплав.

Окисление сульфидов в шлако-штейновой эмульсии представляет собой сложное сочетание процессов первичного окисления газообразным кислородом и вторичных реакций. С некоторой степенью условности можно принять, что окисление сульфидов протекает параллельно тремя способами:

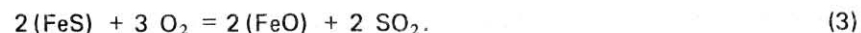
- 1) газообразным кислородом сульфидов, растворенных в шлаке с образованием вюстита, магнетита и SO<sub>2</sub>;
- 2) газообразным кислородом капелек штейна, взвешенных в шлаке;
- 3) магнетитом, образующимся в качестве промежуточного продукта или накопившимся в расплаве.

Оценить сегодня количественно долю серы, окисляющейся каждым из трех способов, невозможно. Однако по целому ряду косвенных наблюдений складывается мнение, что наибольшее значение имеет окисление растворенных в шлаке сульфидов.

Кинетика окисления сульфидов, растворенных в шлаковом расплаве, исследована А.И. Окуневым с сотрудниками [13]. Ими пока-

зано, что скорость окисления сульфидов в шлаковом расплаве достаточно велика, и даже в лабораторных условиях при глубине слоя продуваемого шлака всего 25 мм и содержании кислорода в дутье до 96 %, обеспечивается полное использование кислорода. Только после снижения содержания серы в шлаке до 1 % в отходящем газе появляется неиспользованный кислород.

Анализ продуктов плавки показал, что кислород по крайней мере в начальной стадии окисления расходуется на окисление серы и железа в отношении 2:1, что соответствует окислению сульфида железа по реакции



Заметное возрастание скорости накопления магнетита в шлаке отмечено при уменьшении содержания серы в шлаке менее 1 % (рис. 7). Как показали приведенные ранее оценочные расчеты, количества кислорода, подаваемого в фурму, хватает для окисления не более 10 % сульфида железа шлако-штейновой эмульсии, находящейся в фурменной зоне. При этом содержание серы в шлаке превысит 2 %. Этим и объясняется сравнительно низкое содержание магнетита в шлаках в фурменной зоне промышленных печей. Как показали анализы проб, отобранных через фурмы из зоны окисления, в зависимости от состава штейна, активности в них FeS, температуры и содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке, содержание магнетита колеблется обычно от 6 до 10 %.

Наряду с окислением сульфидов, растворенных в шлаке, одновременно происходит и насыщение шлака сульфидами (в первую очередь сульфидом железа) за счет их растворения из капель штейна, находящихся в эмульсии. Развитая поверхность штейновых капель и энергичное перемешивание расплава обеспечивают высокие скорости

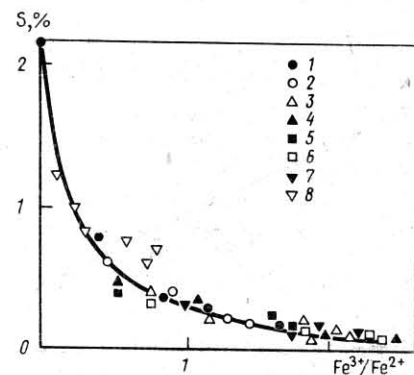
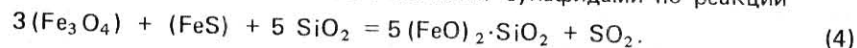


Рис. 7. Зависимость концентрации серы в шлаковом расплаве в процессе окисления от отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  при  $q = 2,5 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,21 \times 10^5 \text{ Па}$  и  $T, \text{ К}$  (1 — 1573; 2 — 1603; 3 — 1623; 4 — 1653); при  $T = 1603 \text{ К}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и  $q, \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$  (5 — 5,0; 6 — 7,5; 7 — 10,0); при  $T = 1603 \text{ К}$ ;  $q = 2,5 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$  и  $P_{\text{O}_2} = (0,01-0,18) \times 10^5 \text{ Па}$  [18]

этого процесса и восполнение содержания в шлаке растворенных сульфидов по мере их окисления.

Окисление вюстита шлака с образованием магнетита весьма вероятно и несомненно в определенной степени происходит. При этом параллельно восстанавливается магнетит сульфидами по реакции



Текущее содержание магнетита в окислительной зоне определяется соотношением скоростей образования магнетита и его восстановления сульфидами.

Условия протекания реакции (4) были подробно исследованы В.И. Смирновым с сотрудниками. Установлено, что определяющую роль в снижении содержания магнетита в ходе плавки играет поддержание высокой температуры и достаточного содержания кремнезема.

С этих позиций ПЖВ желательнее вести по возможности при более высоких температурах (1570–1650 К).

Вторым важным фактором, влияющим на полноту и скорость протекания реакции (4), является активность FeS в штейне и шлаке. В промышленной практике наблюдается четкая взаимосвязь между содержанием меди в штейне и содержанием магнетита в шлаке. С ростом содержания меди в штейне растет и содержание магнетита в шлаке.

Зависимость содержания магнетита в шлаке от содержания в нем кремнезема, построенная по результатам статистической обработки промышленных данных, приведена на рис. 8.

Повышение содержания  $\text{SO}_2$  в газах, связанное с увеличением концентрации кислорода в дутье, обуславливает увеличение концентрации магнетита в шлаках.

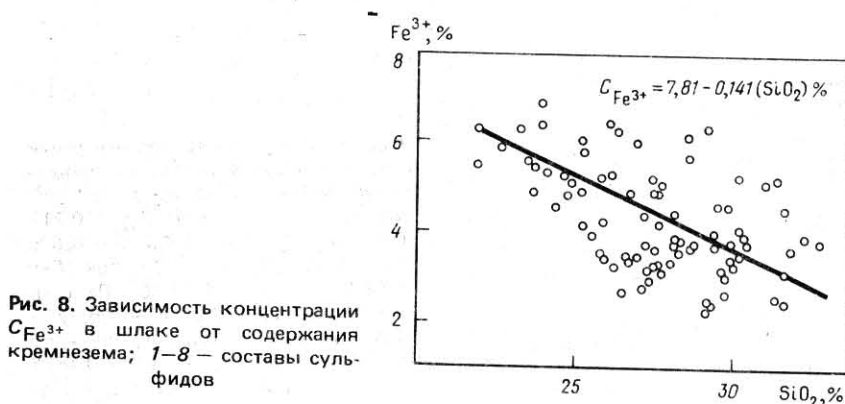


Рис. 8. Зависимость концентрации  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  в шлаке от содержания кремнезема; 1–8 — составы сульфидов



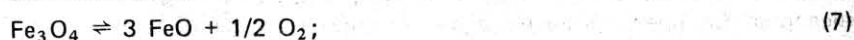
Отличительной особенностью протекания реакций в окислительной зоне является энергичный барботаж расплава газовой фазой. Введение в расплав барботирующего газа приводит (вследствие разбавления газовой среды) к снижению парциального давления  $SO_2$  в месте протекания реакций. Равновесное же давление  $SO_2$  при прочих равных условиях остается неизменным. Вследствие этого создаются более благоприятные термодинамические условия для протекания процесса восстановления магнетита сульфидами — уменьшается значение  $K^1$  как показано в формуле (7), и возрастает убыль энергии Гиббса

$$\Delta G_T = RT(\ln K^1 - \ln K). \quad (5)$$

Конечное содержание магнетита, близкое к состоянию термодинамического равновесия для конечных продуктов плавки, устанавливается в тех областях печи, где отсутствует свободный газообразный кислород. Равновесное содержание магнетита при постоянных составах шлака и штейна определяется парциальными давлениями кислорода ( $P_{O_2}$ ), серы ( $P_{S_2}$ ) и сернистого ангидрида ( $P_{SO_2}$ ), связанных между собой уравнением



Увеличение парциального давления кислорода при постоянном  $P_{SO_2}$  приводит к снижению парциального давления серы и наоборот. Парциальное давление кислорода связано с содержанием (активностью) магнетита, а парциальное давление серы с активностью FeS соотношениями



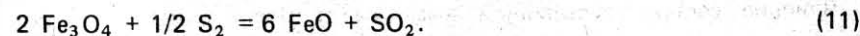
При высоком парциальном давлении кислорода возможно окисление сульфидов по реакции



а в случае окисления за счет кислорода магнетита протекает реакция



При повышении парциального давления серы по реакции (11) будет восстанавливаться магнетит, что смещает концентрации всех исходных компонентов рассматриваемых реакций



В том же случае (практически редком), когда содержание магнетита ниже равновесного, возможно протекание сульфидирования шлакового расплава с образованием магнетита



Управление составом газовой фазы, т.е. парциальными давлениями кислорода и серы при постоянном парциальном давлении сернистого ангидрида, может быть достигнуто введением в шихту или через фурмы восстановителя. При подаче восстановителя будет снижаться  $P_{O_2}$  и возрастать  $P_{S_2}$ . В этой связи подача небольшого количества восстановителя в шихту или через фурмы для снижения  $P_{O_2}$  и вместе с этим снижения содержания магнетита и потерь цветных металлов в ряде случаев может быть целесообразной. Интересен способ обеднения шлаков за счет сернистого ангидрида в смеси с восстановителем вместо твердого сульфидизатора. Технически подача восстановителя через фурмы не представляет трудности, а газ, содержащий  $SO_2$ , получается в окислительной зоне. Важным достоинством использования газового сульфидизатора вместо пирита является уменьшение количества железа, вводимого в шихту. При высоком парциальном давлении серы в газах будет достигнуто не только глубокое восстановление магнетита, но и сульфидированного шлакового расплава с образованием бедного штейна, что обеспечит глубокое обеднение шлака.

В связи с рассматриваемыми вопросами важно обратить внимание еще на одну особенность ПЖВ. Как известно, загрузка шихты в печь осуществляется по центру свода в область, где отсутствует свободный кислород. За время падения влажной шихты до ванны она не успевает нагреться, и ее состав химически не изменяется. Высшие сульфиды ( $FeS_2$ ,  $CuFeS_2$  и др.) замешиваются в шлаковой ванне также еще не претерпев изменений. Присутствующая в них сверхстехиометрическая сера повышает парциальное давление серы в надфурменной зоне, что способствует более глубокому восстановлению магнетита.

Систематические исследования взаимодействия нестехиометрических сульфидов со шлаковым расплавом выполнены в работах [14–16]. Они показали, что сверхстехиометрическая сера высших сульфидов вступает во взаимодействие со шлаком и расходуется либо на восстановление магнетита, либо на сульфидирование шлака.

Взаимодействие шихты и сверхстехиометрических сульфидов со шлаком изучали, погружая спрессованные таблетки сульфидов в шлаковый расплав, нагретый до температуры опыта. В табл. 4, например, приведены скорости окисления серы природных сульфидов (халькопиритный концентрат) магнетитом шлака.

Влияние состава сульфидной фазы на скорость окисления серы

Таблица 4. Условные удельные скорости окисления природного сульфида кислородом шлакового расплава

Содержание в исходном шлаке, %		Максимальная скорость окисления серы, мг/(мин·см <sup>2</sup> ) при температуре, К		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	1493	1523	1553
10,00	20,0	0,625	0,781	0,781
17,58	20,0	1,090	1,560	1,718
26,29	20,0	3,125	4,375	6,250
35,00	20,0	3,980	6,875	8,125
9,97	30,0	1,560	1,560	1,560
17,00	30,0	2,187	2,656	2,810
26,00	30,0	5,000	8,125	17,930
35,00	30,0	6,875	12,500	16,875

Таблица 5. Составы исходных сульфидов в различных образцах и соответствующие им равновесные давления паров серы, кПа, при 1573 К

Содержание, %			lg P <sub>S<sub>2</sub></sub>
Fe	Ni	S	
12,64	49,80	37,56	3,6
13,05	57,39	35,56	3,4
13,45	52,99	33,56	2,6
13,97	55,08	31,00	0,9
14,40	56,70	28,90	0,0
—	73,30	26,69	0,0
63,53	—	36,47	0,1
—	64,68	35,32	3,6

кислородом шлака было рассмотрено на материалах системы Ni—Fe—S.

В табл. 5 приведены составы сульфидных образцов и соответствующее им равновесное парциальное давление серы.

Положение этих образцов в системе Ni—Fe—S показано на рис. 9.

В экспериментах по окислению никелевых сульфидов использовали шлак следующего состава, %:

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Прочие
4,20	51,50	30,50	13,8
15,40	45,00	29,00	10,2

Изменение скорости выделения серы в виде SO<sub>2</sub> в газовую фазу в зависимости от ее парциального давления P<sub>S<sub>2</sub></sub> показано на рис. 10.

Результаты исследований однозначно свидетельствуют о том, что скорость взаимодействия магнетита шлака с высокосернистыми суль-

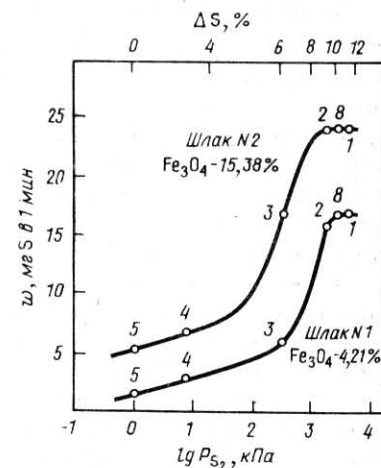
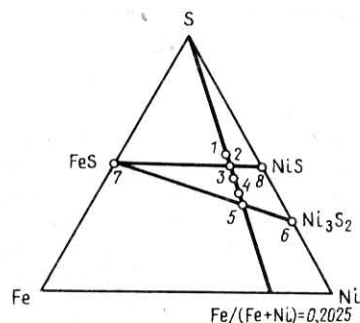


Рис. 9. Схема расположения исследуемых материалов системы Ni—Fe—S

Рис. 10. Зависимость максимальной скорости выделения серы от количества сверхстехиометрической серы в исходном образце при 1573 К; 1—8 — составы сульфидов

фидами шихты значительно возрастает при увеличении содержания магнетита в шлаке и активности серы в сульфиде. Этим подтверждается факт, что восстановление магнетита высшими сульфидами протекает значительно быстрее, чем сульфидами, прошедшими предварительный нагрев и диссоциацию, и приводит к более низкому конечному содержанию магнетита в шлаках. Высшие сульфиды восстанавливают шлак даже при содержании в нем 4,0—4,5 % магнетита, тогда как при взаимодействии со стехиометрическими сульфидами конечное содержание магнетита находится на уровне 10 %. Иными словами, загрузка шихты непосредственно в шлаковый расплав, как это происходит при плавке в жидкой ванне, имеет неоспоримые достоинства и является одной из причин низкого содержания магнетита в отвальном шлаке.

## ФОРМИРОВАНИЕ ШТЕЙНА В БАРБОТИРУЕМОЙ ВАННЕ

При плавке в жидкой ванне процессы, определяющие результаты взаимодействия, происходят в барботируемой надфурменной зоне печи. При этом следует выделить такие элементы общего взаимодействия как внедрение дутьевого факела в расплав, образование и расщепление штейно-шлаковой эмульсии. Общая теория гидродинамики и массопереноса в барботажных агрегатах в настоящее время отсутствует. Однако ряд вопросов, относящихся к указанным выше проблемам, исследованы.

## 1. Взаимодействие газовой струи с расплавом

Развитие металлургических процессов с подачей дутья в расплав потребовало многочисленных исследований по изучению истечения газа в жидкость [17–43]. Трудности проведения высокотемпературных экспериментов на реальных металлургических расплавах заставили исследователей обратиться к водяным моделям [17, 18, 24–33, 42]. В ряде работ [18, 27, 34, 42] получены уравнения траектории струи при горизонтальном истечении газа в воду. Поскольку уравнения выведены теоретически, а экспериментальные и расчетные данные хорошо согласуются между собой, сделан вывод о возможности применения полученных уравнений для описания характера распространения газовой струи в реальных металлургических расплавах.

Однако работы, выполненные на жидкостях с различными физико-химическими свойствами, ртути и металлургических расплавах, а также различных растворах [19–21, 35, 36, 38–41], указывают на то, что физико-химические свойства жидкостей значительно влияют на характер истечения газа в жидкость. В частности, увеличение плотности расплава гораздо сильнее снижает глубину проникновения газа в жидкость [19, 35, 36], чем это учитывается в уравнениях, полученных в работах [18, 27, 42]. В работе [36] на основе статистической обработки большого числа экспериментов с различными жидкостями получено уравнение для определения глубины проникновения оси горизонтальной газовой струи в жидкость:

$$l/d_0 = 10,7 (N_{Fr}')^{0,46} (\rho_r/\rho_{ж})^{0,35}, \quad (13)$$

где  $l$  — глубина проникновения оси горизонтальной струи в жидкость, м;  $d_0$  — диаметр сопла, м;  $\rho_r$  — плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{ж}$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $N_{Fr}'$  — модифицированный критерий Фруда или критерий Архимеда ( $Ar$ ),  $N_{Fr}' = \rho_r u_0^2 / g(\rho_{ж} - \rho_r) d_0$ ;

$u_0$  — скорость истечения газа из сопла, м/с;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Из уравнения (13) видно, что на  $l/d_0$  определяющее влияние оказывает не только  $N_{Fr}'$ , но и отношение плотностей жидкости и газа. Рассчитанное по уравнению (13)  $l/d_0$  для условий ПЖВ на НГМК составляет 4–5, что подтверждает вывод, сделанный А.В. Спесивцевым<sup>1</sup> о том, что при существующих в аппаратах цветной металлургии условиях продувки основной газовой массив поднимается вблизи сопловой стенки. Полная длина горизонтального участка струи, определенная в работе А.В. Спесивцева для условий ПЖВ на основании результатов опытов на расплавах, находится в пределах 6–8  $d_0$ .

Полученный из уравнения (13) показатель степени при  $N_{Fr}'$ , равный 0,46, близок к значениям, вычисленным в ряде других работ [17, 19, 42, 43] для холодных моделей, в которых его значение колеблется в пределах  $0,4 \pm 0,1$ . Таким образом, при прочих равных условиях длина горизонтального участка струи, выраженная в калибрах диаметра сопла ( $l/d_0$ ), будет определяться интенсивностью дутья:

$$l/d_0 \sim (Ar)^{0,4} \sim u_0^{0,8}. \quad (14)$$

Выражение (14) позволяет оценить тенденцию изменения глубины проникновения струи при изменении скорости подачи дутья.

На основании опытов физического моделирования в [44] применительно к условиям работы горизонтального конвертера получено выражение для расчета  $l/d_0$ :

$$l/d_0 = 0,5 Ar (1 - 0,377 \lg Ar) \sqrt{K}, \quad (15)$$

где  $K$  — коэффициент чистоты фурмы,  $K = 0,6–0,7$ .

Расчет значения  $l/d_0$  по формуле (13) для условий ПЖВ дал величину 10,6, несколько превышающую результаты А.В. Спесивцева, полученные в упомянутой работе.

Газовая струя, проникая в жидкость, дробится на пузыри. Скорость подъема пузырей в расплаве, характер их движения и распределения в объеме ванны, размеры газовых массивов — эти характеристики барботажной зоны во многом определяют характер взаимодействия газа с расплавом.

Известно достаточно большое количество работ, в которых изучали поведение пузырей в жидкости [40–41, 45–55]. Исследовали

<sup>1</sup> Спесивцев А.В. Исследования взаимодействия неассимилируемой газовой струи с некоторыми расплавами цветной металлургии. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1973. 21 с.

размеры пузырей, образующихся на срезе сопла [40, 46, 49–52, 54] при различных условиях продувки и свойствах жидкости, а также скорость подъема отдельных пузырей в зависимости от их размеров и свойств жидкости [46, 48]. Установлено, например, что пузырьки радиусом более 1–2 мм при всплывании теряют сферическую форму и их движение не подчиняется закону Стокса [48].

При интенсивной продувке жидкости газом пузыри начинают взаимодействовать, причем процессы их коалесценции и дробления происходят непрерывно. Образуется рой пузырей, с высокой скоростью поднимающийся в объеме расплава. Закономерности движения и строения этой сложной газожидкостной системы в значительной мере отличаются от случая независимого движения отдельных пузырей в жидкости. Работ в области изучения структуры и характеристик движения роя пузырей при интенсивной продувке газом жидкостей, близких по свойствам к металлургическим расплавам, немного [40, 41, 55, 57, 61].

Исследования [41, 55] свидетельствуют о том, что характерный среднеобъемный размер пузырей при интенсивной продувке жидких металлов газом зависит от газовой нагрузки (величины, равной расходу газа на единицу площади поперечного сечения аппарата), поверхностного натяжения и плотности жидкости:

$$d = 0,091 (\sigma/\rho_{ж})^{0,5} u_s^{0,44}, \quad (16)$$

где  $d$  — средний диаметр пузыря, см;  $\sigma$  — поверхностное натяжение, мН/м;  $\rho_{ж}$  — плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $u_s$  — газовая нагрузка, см<sup>3</sup>/с·см<sup>2</sup>.

Величина диаметра, рассчитанная по формуле (16) согласуется как с результатами опытов по продувке воды и ртути [41], так и с экспериментами по продувке чугуна [57].

По мнению авторов ее можно применять для оценки размеров пузырей в других жидкостях.

Для условий печи ПЖВ, действующей на НГМК, при равномерном распределении газовой нагрузки по надфурменной (барботируемой) зоне с учетом расширения газов при нагревании средний диаметр газового пузырька по формуле (16) равен примерно 8,5 см. Однако реально газовая нагрузка распределена очень неравномерно; основная ее часть приходится на околофурменное пространство. Зная глубину проникновения струи в расплав (6–8  $d_0$ ) и учитывая сильное, 5–10-кратное расширение струи на выходе из фурмы [18, 19], можно оценить площадь поперечного сечения, через которое проходит основное количество подаваемого газа. Для условий печи ПЖВ НГМК она составляет ~0,08–0,12 суммарной площади поперечного сечения печи. С учетом реального распределения газовой нагрузки средний

диаметр пузырька, рассчитанный по формуле (16), равен примерно 23 см.

Важнейшими характеристиками барботажной зоны являются также высота газожидкостного слоя и газосодержание, которые наряду с интенсивностью дутья и размерами пузырька определяют характеристики, важные для изучения кинетических закономерностей взаимодействия газа и расплава — величину поверхности контакта газ — расплав, время контакта газовой атмосферы и металлургического расплава.

По данным [58, 59], объемная доля газа в жидкости ( $\alpha$  значит, и высота барботажного слоя) определяется только газовой нагрузкой:

$$\varphi = 2\sqrt{u_s^2/gh_0} / (1 + 2\sqrt{u_s^2/gh_0}), \quad (17)$$

где  $h_0$  — высота спокойной ванны, м;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

А.Н. Редько и др. [60] установили, что, кроме газовой нагрузки, на уровень барботажного слоя влияют плотность и поверхностное натяжение жидкости:

$$H/h_0 = 1,2 u_s^{0,7} \sqrt[4]{\rho_r/\sigma_{ж}}, \quad (18)$$

где  $H$  — высота барботажного слоя, м.

Рассчитанные по уравнениям (17) и (18) высоты подъема ванны печи ПЖВ на НГМК в предположении равномерности распределения дутья по объему ванны дают близкие значения для  $H/h_0$ , равные соответственно 2,47 и 2,5. Из-за неравномерности распределения дутья средние по ванне значения  $H/h_0$  в реальных условиях будут ниже.

Отмечено, что в печи ПЖВ дутье захватывает приблизительно 0,1 поперечного сечения всей ванны. Это значит, что максимальное газосодержание в пересчете на всю барботируемую зону, не может превысить 10 % (0,1). Поскольку газосодержание и высота барботируемой ванны связаны соотношением

$$H/h_0 = 1/(1 - \varphi), \quad (19)$$

то  $H/h_0 \leq 1,1$ .

Исследование закономерностей газонасыщения расплава важно и для анализа возможных отклонений от нормальных режимов в барботажных процессах. Так, в работе [62] проанализированы причины вспенивания конвертерных шлаков при переработке никелевых штейнов. Подобное явление наблюдалось и в практике эксплуатации печи ПЖВ. По нашему мнению, вспенивание шлака (резкое возрастание уровня расплава) при "передувке" связано с гетерогенизацией шлака сначала по магнетиту, а затем и по кремнезему, что, как известно, приводит к резкому увеличению вязкости шлака за счет

как выпадения твердого магнетита, так и повышения вязкости силикатной части. Вспениванию шлака способствует также снижение его поверхностного натяжения при передуве.

Исследованиями, проведенными в работах [20, 63], установлено влияние плотности и поверхностного натяжения на величину выбросов расплава из барботируемой зоны. С ростом  $\sigma$  и  $\rho$  вследствие увеличения размеров и массы капель снижается интенсивность выноса капель расплава пузырьками газа. С этих позиций предпочтение должно быть отдано железистым шлакам при минимальном содержании магнетита.

## 2. Мощность перемешивания барботируемой ванны

В условиях плавки сульфидного сырья в жидкой ванне расплав, находящийся в надфурменной зоне, сильно турбулизован. Перемешивание расплавленной массы осуществляется дутьем, подаваемым в расплав для окисления сульфидов и топлива. Для выбора технологического режима и конструкции печи необходимо знать характерный размер капель дисперсной фазы в эмульсии, определяющий скорость расслаивания продуктов плавки, тип образующейся эмульсии и объемную долю дисперсной фазы в ней. Расчет этих характеристик, важных с точки зрения физико-химических превращений при плавке в барботируемой ванне, связан с оценкой интенсивности перемешивания расплава.

Количественной мерой интенсивности перемешивания расплава служит мощность, расходуемая на преодоление сил вязкости. Необходимые зависимости получены теоретически из рассмотрения работы, совершаемой газом при его внедрении в расплав, расширении и всплывании [64].

Мощность перемешивания  $W_{пер}$  можно определить из энергетического баланса системы газ — расплав; эту величину находят как разность между общим приходом энергии и расходными статьями, Вт:

$$W_{пер} = W_{ад} + W_p + W_T + W_{кин} - W_{арх} - W_{пов} \quad (20)$$

где  $W_{ад}$ ,  $W_p$ ,  $W_T$  — соответственно мощности адиабатического расширения газа, изобарического расширения газа при нагреве, изотермического расширения газа при всплывании;  $W_{кин}$  — кинетическая мощность струи;  $W_{арх}$ ,  $W_{пов}$  — соответственно мощности, расходуемые на преодоление архимедовых сил и создание новой поверхности.

Проведенная оценка значений членов выражения (20) для типичного режима работы печи ПЖВ Норильского ГМК показала, что значение мощности, связанное с созданием новой поверхности  $W_{пов}$  является несравнимо малой величиной, которой можно пренебречь.

Подставив соответствующие выражения величин  $W_i$  (20) и выполнив необходимые преобразования, получим [64], Вт:

$$W_{пер} = P_0 V_0 \left\{ \frac{1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_0 + \rho g H}{P_\phi} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] + \frac{T}{T_0} \left[ 1 + \ln \left( \frac{P_0 + \rho g H}{P_0} \right) \right] + \frac{\rho_0 P_0}{2} \left( V_0 \frac{1}{P_\phi n_\phi S_\phi} \right)^2 - 2 \right\} \quad (21)$$

где  $P_0$  — атмосферное давление, Н/м<sup>2</sup>;  $P_\phi$  — давление дутья в фурме, Н/м<sup>2</sup>;  $V_0$  — расход дутья при нормальных условиях, м<sup>3</sup>/с;  $\gamma$  — показатель адиабаты,  $\gamma = 1,4$ ;  $\rho$  — плотность расплава, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  — плотность дутья при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;  $H$  — высота расплава над фурмой в спокойном состоянии, м;  $T_0$  — температура при нормальных условиях, К;  $T$  — температура расплава, К;  $n_\phi$  — число фурм;  $S_\phi$  — площадь сечения фурмы, м<sup>2</sup>.

Отнеся выражение для мощности перемешивания (20) к энергии единицы объема дутья при нормальных условиях, получим безразмерный коэффициент мощности перемешивания  $a_{пер}$ :

$$a_{пер} = W_{пер} / P_0 V_0 \quad (22)$$

Для практических расчетов можно пользоваться приближенным значением коэффициента мощности перемешивания, полученным после исключения членов  $W_{ад}$  и  $W_{кин}$  (так как  $W_p \gg W_{ад}$  и  $W_{кин}$ ) из уравнения (20):

$$a_{пер} \approx \frac{T}{T_0} \left[ 1 + \ln \left( \frac{P_0 + \rho g H}{P_0} \right) \right] - 2 \quad (23)$$

Для анализа гидродинамики ванны важно знать удельную величину мощности перемешивания  $\epsilon$ , отнесенную к единице объема перемешиваемого расплава. Можно приближенно принять, что перемешивание расплава является изотропным, и определить его удельную мощность, кВт/м<sup>3</sup>:

$$\epsilon = P_0 V_0 a_{пер} / S (H + 7,5 d_0) \quad (24)$$

где  $S$  — площадь сечения печи в области фурм, м<sup>2</sup>;  $H$  — высота спокойной ванны над фурмами, м;  $d_0$  — диаметр фурмы, м.

Для типичного режима работы промышленной печи ПЖВ НГМК следует учесть исходные данные:  $V_0 = 5,56$  м<sup>3</sup>/с (20000 м<sup>3</sup>/ч);  $n_0 = 20$ ;  $S_0 = 1,257 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>;  $\rho_0 = 1,3$  кг/м<sup>3</sup>;  $P_0 = 10^5$  Н/м<sup>2</sup>;  $P_\phi = 1,8 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>;  $T_0 = 300$  К;  $T = 1573$  К;  $H = 0,4$  м;  $\rho = 4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $S_\phi = 20$  м<sup>2</sup>;  $d_0 = 0,04$  м.

При этих условиях по формулам (21) и (22)  $W_{\text{пер}} = 2457$  кВт;  $a_{\text{пер}} = 4,42$ ;  $\epsilon = 58,5$  кВт/м<sup>3</sup>. Удельная мощность перемешивания расплава  $\epsilon$  для всего диапазона изменения технологических параметров плавки для промышленной печи типа той, которая установлена на НГМК, меняется в диапазоне 40–100 кВт/м<sup>3</sup>.

Предложенная методика расчета мощности перемешивания описывает барботаж расплава неассимилируемым газом. При плавке в барботируемой штейно-шлаковой ванне происходит частичная ассимиляция дутья расплавом. Кислород дутья взаимодействует с компонентами шихты и топливом, если процесс ведется в полуавтогенном режиме. Учитывая ассимиляцию дутья, необходимо принимать во внимание два обстоятельства — изменение объема дутья и температуры в ходе химического взаимодействия дутья с расплавом.

Горение углерода топлива в процессе плавки в жидкой ванне протекает практически при постоянном объеме газовой фазы. Окисление сульфидов шихты сопровождается незначительным — менее 25 % — изменением объема газовой фазы. Столь низкая ассимиляция дутья, как показано исследователями ЛГИ, существенно не влияет на процесс истечения в жидкость газовой струи.

Как показали исследования, температура в факеле также незначительно (на 15–20 °С) отличается от температуры в ванне.

Таким образом, если частичная ассимиляция дутья уменьшает энергию перемешивания, то небольшой перегрев факела увеличивает ее. Эта компенсация энергии позволяет использовать в первом приближении разработанную методику расчета мощности перемешивания неассимилируемым дутьем для случая окислительного процесса плавки в жидкой ванне с частично ассимилируемым дутьем.

Зная, какова удаленная мощность перемешивания эмульсии, можно оценить гидродинамически устойчивый размер капли дисперсной фазы.

Величину устойчивой капли в зависимости от удельной мощности перемешивания ванны расплава  $\epsilon$  можно определить двумя способами: 1) по формуле А.Н. Колмогорова [65], полученной из условия равенства капиллярного давления и разности давлений в диаметрально противоположных точках капли в поле однородной изотропной турбулентности:

$$r = (16 \sigma^3 / \rho \epsilon^2)^{1,5}, \quad (25)$$

где  $r$  — размер устойчивой капли;  $\sigma$  — межфазное натяжение;  $\rho$  — плотности среды; 2) по следующей формуле [66]

$$r = 2,8 (\mu^3 / \rho \epsilon^2)^{1/4}, \quad (26)$$

где  $\mu$  — динамическая вязкость эмульсии.

Критическую удельную мощность перемешивания  $\epsilon_{\text{кр}}$ , при кото-

рой изменяется закон дробления капель, определяют из равенства значений  $r$ , вычисленных по уравнениям (25) и (26):

$$\epsilon_{\text{кр}} \approx (\sigma^4 \rho^2 / \mu^5). \quad (27)$$

Если  $\epsilon < \epsilon_{\text{кр}}$ , то устойчивый размер капли вычисляют по формуле (25), если  $\epsilon > \epsilon_{\text{кр}}$ , то по уравнению (26).

В зависимости от отношения объемов несмешивающихся фаз в перемешиваемой двухфазной системе возможно образование эмульсий различных типов [66]. Отметим, что при невысокой удельной мощности перемешивания сплошной оказывается та фаза, объемная доля которой больше 50 %. С ростом  $\epsilon$  возрастает устойчивость эмульсии, в которой сплошной оказывается более вязкая фаза (шлак).

При расчете физико-химических свойств эмульсии необходимо учитывать, что ее плотность и вязкость зависят от объемной доли дисперсной фазы, вязкостей и плотностей обеих фаз. Плотность штейно-шлаковой эмульсии  $\rho$  можно определить из выражения

$$\rho = \rho_{\text{шт}} \varphi + \rho_{\text{шл}} (1 - \varphi), \quad (28)$$

где  $\varphi$  — объемная доля штейна в эмульсии;  $\rho_{\text{шт}}$ ,  $\rho_{\text{шл}}$  — плотности штейна и шлака.

Уравнения, аппроксимирующие зависимость вязкости эмульсии от объемной доли дисперсной фазы, различны для разных соотношений между вязкостями сплошной и дисперсной фаз. Уравнение, приведенное в [67], применимо для высоких объемных содержаний дисперсной фазы вплоть до 60 % и имеет вид

$$\mu = \begin{cases} \frac{\mu_c}{1 - \varphi} \left( 1 - \frac{1,5 \varphi}{\mu_c + \mu_d} \right), & \mu_c > \mu_d \\ \frac{\mu_c}{1 - \varphi} \left( 1 - \frac{6 \varphi}{\mu_c + \mu_d} \right), & \mu_c < \mu_d \end{cases} \quad (29)$$

где  $\mu$ ,  $\mu_c$ ,  $\mu_d$  — вязкости эмульсии, сплошной и дисперсной фаз.

С учетом того, что вязкость шлака  $\mu_{\text{шл}}$  значительно больше вязкости штейна  $\mu_{\text{шт}}$ , для эмульсии штейна в шлаке вязкость ее с достаточной степенью точности можно определить из соотношения

$$\mu = \mu_{\text{шл}} / (1 - \varphi). \quad (30)$$

Использование уравнений (28) и (30) в расчетах позволяет правильно описать поведение рассматриваемой системы.

Приведенные выше теоретические положения дают возможность, исходя из технологических параметров процесса плавки и ее кон-

кретного конструктивного оформления, оценить величину гидродинамически устойчивого размера капли диспергированного штейна, который определяет скорости химических взаимодействий, полноту и скорость разделения штейно-шлаковой эмульсии.

### 3. Межкапельная коалесценция в зоне интенсивного барботажа

При перемешивании эмульсии непрерывно происходят как дробление, так и коалесценция капель дисперсной фазы до тех пор, пока между этими процессами не установится динамическое равновесие. Распределение капель по размерам, а также сам характерный размер зависят от способа и интенсивности перемешивания и физических свойств жидкостей или, применительно к процессу плавки в жидкой ванне, от технологических параметров плавки.

Капли дробятся в результате турбулентных пульсаций давления на их поверхностях. Коалесценция происходит вследствие соударений капель и их слияния. Установление динамического равновесия между дроблением и коалесценцией дисперсной фазы эмульсии с одинаковым характерным размером капель и их распределением по размерам во всем перемешиваемом объеме обеспечивается высокой степенью турбулентности в любой точке аппарата.

Процессы турбулентного дробления и коалесценции играют определяющую роль не только при формировании среднего размера устойчивой капли в эмульсии. Они являются основным фактором в формировании и среднего состава дисперсной фазы. Последовательные акты коалесценции и дробления капель различного состава приводят не только к усреднению размера, но и состава штейна в фурменной зоне печи. Именно за счет этих процессов достигается высокая скорость всех физико-химических превращений и взаимодействий и, в конечном итоге, высокая производительность плавки в жидкой ванне.

Скорость коалесценции капель сульфидов в процессе плавления в перемешиваемом слое шлака определяет конечный размер капель штейна в ванне печи. Если скорость коалесценции достаточна по сравнению со временем пребывания штейна в перемешиваемом слое, то в расплаве находятся в основном капли штейна гидродинамически устойчивого размера.

Теория турбулентной коалесценции приводит к следующим выражениям [68] для различных условий.

1. Капли размером  $r$ , который меньше внутреннего масштаба турбулентности  $\lambda_0$ :

1) для диффузионного потока капель  $j$  к сфере коалесценции радиусом  $R$

$$j = 3 n_0 R \sqrt{\epsilon_0 / \nu} = 3 n_0 R \sqrt{\epsilon / \mu} \quad \text{при } r < \lambda_0. \quad (31)$$

где  $n_0$  — число капель в объеме;  $R$  — радиус сферы коалесценции (в монодисперсной эмульсии  $R = 2r$ );  $\nu$  — кинематическая вязкость;  $\mu$  — динамическая вязкость;  $\epsilon_0$  — отношение удельной мощности перемешивания к плотности сплошной фазы,  $\epsilon_0 = \epsilon / \rho$ ;

2) для числа столкновений капель  $N$ , приводящих к коалесценции,

$$N = 4 \pi R^2 j \frac{n_0}{2} k = 6 \pi \sqrt{\epsilon / \mu} R^3 n_0^2 k. \quad (32)$$

Уравнение (32) отличается от полученного в [68] уменьшенным вдвое числовым коэффициентом при  $n_0$  и введением коэффициента  $k$ , характеризующего долю эффективных соударений капель. Изменение взвеса числового коэффициента при  $n_0$  связано с тем, что соударяться могут минимум две капли.

2. Максимальный устойчивый размер капли больше внутреннего масштаба турбулентности  $\lambda_0$ . Для этого условия получим выражения частоты коалесценции для капель размером  $r$ .

Коэффициент турбулентной диффузии

$$D = (\epsilon / \rho)^{1/3} r^{4/3}. \quad (33)$$

Уравнение диффузии частиц при  $r > \lambda_0$  в квазистационарном приближении имеет вид

$$D r^2 \frac{d n}{d r} = \text{const} \quad (34)$$

с граничными условиями  $n = 0$  при  $r \leq R$ ,  $n = n_0$  при  $r \rightarrow \infty$ .

Подставив (33) в (34) и проинтегрировав последнее с учетом граничных условий, получим:

$$n = n_0 [1 - (R/r)^{7/3}]. \quad (35)$$

Тогда диффузионный поток частиц на поверхность сферы коалесценции радиусом  $R$

$$j = D (\partial n / \partial r)_R = \frac{7}{3} \left( \frac{\epsilon R}{\rho} \right)^{1/3} n_0. \quad (36)$$

Отсюда общее число столкновений

$$N = 4 \pi R^2 j \frac{n_0}{2} k = \frac{14}{3} \pi k n_0^2 R^{7/3} \left( \frac{\epsilon}{\rho} \right)^{1/3}. \quad (37)$$

Таким образом, частота столкновений при турбулентной коалесценции описывается уравнениями:

$$N = \begin{cases} \frac{14}{3} \pi k \left( \frac{\epsilon}{\rho} \right)^{1/3} R^{7/3} n_0^2 & \text{при } \frac{R}{2} > \lambda_0; \\ 6 \pi k \left( \frac{\epsilon}{\mu} \right)^{1/2} R^3 n_0^2 & \text{при } \frac{R}{2} < \lambda_0. \end{cases} \quad (38a)$$

Исходя из уравнений (38a) и (38б), можно описать стационарное состояние системы коалесцирующих капель и найти ее функцию распределения по размеру.

В качестве первого приближения оценим стационарное количество нескоалесцировавших капель на модели бидисперсной эмульсии. Предположим, что процессы коалесценции происходят между каплями исходного радиуса  $r$  до гидродинамически стабильного размера  $R$ . При этом число капель радиусом  $R$  возрастает. Число столкновений в этом случае описывается уравнением, аналогичным (38a)

$$N = A n_r n_R, \quad (39)$$

$$A = \frac{14}{3} \pi k \left( \frac{\epsilon}{\rho} \right)^{1/3} R^{7/3},$$

где  $n_r$ ,  $n_R$  — концентрация капель,  $1 \text{ м}^3$

Примем, что коалесценция происходит в фурменной зоне печи объемом  $V$ ; потоки штейна и шлака через фурменную зону обозначим  $\Phi_{шт}^0$  и  $\Phi_{шл}^0$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$ ; объемная доля штейна, представленная каплями радиусом  $R$ , равна  $\varphi_R$ . В бидисперсной модели величина  $\varphi_R$  является независимым параметром, связанным только с концентрацией крупных капель радиусом  $R$

$$\varphi_R = \frac{4}{3} \pi R^3 n_R. \quad (40)$$

Учитывая соотношение объемов капель, для числа капель радиусом  $R$ , формирующихся в единицу времени в ванне печи, получим выражение

$$N_R = A n_r n_R V (r/R)^3. \quad (41)$$

Уравнение баланса штейна в ванне печи, представляющего поток штейна, состоящий из капель двух классов крупности  $R$  и  $r$ , имеет вид

$$\Phi_{шт}^0 = \frac{4}{3} \pi R^3 N_R + \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi_{шл}^0 n_r. \quad (42)$$

Подставляя (41) в (42) и проведя необходимые преобразования, получим

$$\Phi_{шт}^0 = \frac{4}{3} \pi r^3 [A V n_R + \Phi_{шл}^0] n_r. \quad (43)$$

Решая выражение (40) относительно  $n_R$  и подставляя полученное в (43), получим уравнение, которое содержит только одну неизвестную величину  $n_r$ . Решим уравнение (43) относительно  $n_r$

$$n_r = \frac{\Phi_{шт}^0}{4/3 \pi r^3 \Phi_{шл}^0 + A V \varphi_R (r/R)^3}. \quad (44)$$

Величина  $n_r$  представляет собой стационарную концентрацию мелкой взвеси, устанавливающуюся в аппарате идеального смешения с бидисперсной эмульсией.

Оценим долю  $\eta$  скоалесцировавших капель.

$$\eta = \frac{\Phi_{шт}^0 / 4/3 \pi r^3 - n_r \Phi_{шл}^0}{\Phi_{шт}^0 / 4/3 \pi r^3}. \quad (45)$$

Подставив (44) в (45) и проведя преобразования, получим:

$$\eta = 1 - [\Phi_{шл}^0 / (\Phi_{шт}^0 + \frac{3AV \varphi_R}{4\pi R^3})]. \quad (46)$$

Вычислим значение  $\eta$  для следующего типичного сочетания технологических параметров промышленной печи ПЖВ Норильского ГМК:  $\Phi_{шт}^0 = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $\Phi_{шл}^0 = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $A = 1,71 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $V = 40 \text{ м}^3$ ;  $r = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ ;  $R = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ;  $\varphi_R = 0,0475$ . Значение  $\eta = 0,9815$ .

Таким образом около 98 % частиц успевают скоалесцировать в единицу времени в фурменной зоне печи и только ~ 2 % остается в виде неукрупнившейся взвеси. Этот количественный результат получен в предположении, что частота эффективных соударений, приводящих к коалесценции, очень низка: коэффициент  $k = 10^{-4}$ .

Оценка межкапельной коалесценции в турбулентном потоке позволяет сделать вывод: в процессе коалесценции успевают укрупниться практически все частицы до гидродинамически стабильных размеров, что дает возможность рассматривать эмульсию штейна в шлаке как близкую к монодисперсной. Размер капель штейна в этом случае равен максимально гидродинамически устойчивому при данной мощности перемешивания, вязкости сплошной фазы и температуре.

С практической точки зрения в фурменной зоне печи ПЖВ реализуются такие гидродинамические условия для коалесценции мелкой сульфидной взвеси, которые обеспечивают быстрое разделение эмульсии на штейновую и шлаковую фазы и низкие механические потери металлов со шлаками.



#### 4. Расслаивание эмульсии в вертикальном потоке и скорость направленного осаждения штейна

Одной из важнейших задач исследования гидродинамического аппарата с двумя жидкими фазами является определение объемных долей фаз.

Объемная доля дисперсной фазы  $\varphi$  является одним из важнейших гидродинамических параметров дисперсной системы — динамической удерживающей способностью аппарата. Она характеризует ту часть диспергированной фазы в аппарате, которая находится в движении в виде капель и активно участвует в процессе межфазного обмена.

В работе [69] дан вывод уравнения непрерывности для расслаивания дисперсии в потоке с прямоточным и противоточным движением фаз, который справедлив для стационарных режимов по объемным расходам сплошной и дисперсной фаз.

В условиях прямоточного движения штейна и шлака стационарное уравнение расслаивания монодисперсной эмульсии имеет вид:

$$\frac{\Phi_{шт}}{S\varphi} = \frac{\Phi_{шл}}{S(1-\varphi)} + u_d, \quad (47)$$

где  $\Phi_{шт}$ ,  $\Phi_{шл}$  — объемные потоки штейна и шлака, м<sup>3</sup>/с;  $\varphi$  — объемная доля штейна;  $S$  — площадь горизонтального сечения ванны, м<sup>2</sup>.

Решая уравнение (47) относительно  $\varphi$ , получим

$$u_{d\varphi} = \frac{\Phi_{шт} + \Phi_{шл} + u_d S - \sqrt{(\Phi_{шт} + \Phi_{шл} + u_d S)^2 - 4 u_d S \Phi_{шт}}}{2 u_d S}. \quad (48)$$

Знак минус перед квадратным корнем в выражении (48) выбирают, исходя из условия  $\varphi < 1$ .

Величина  $u_d$  в уравнениях (47) и (48) является скоростью стесненного осаждения дисперсной штейновой фазы в эмульсии. Размер  $r_{max}$  капель в перемешиваемой ванне не может превышать  $R$ , так как они подвергаются турбулентному дроблению. Основной же объем штейна переносят именно крупные капли, о чем свидетельствуют результаты экспериментальных исследований структуры штейно-шлаковой эмульсии (см. гл. I).

Таким образом, в расчетах объемной доли штейна в шлаке и скорости их разделения при плавке в жидкой ванне можно использовать уравнение (48), определяя  $u_d$  для максимально устойчивых капель штейна в эмульсии.

Наиболее широко распространена формула для расчета скорости стесненного осаждения  $u_d$  [67, 70]

$$u_d = u_d^0 (1 - \varphi)^2 \cdot 10^{-1,82\varphi}, \quad (49)$$

где  $u_d^0$  — скорость свободного осаждения частиц дисперсной фазы, рассчитываемая по формуле Стокса.

Формула (49) применима для эмульсий с объемной долей дисперсной фазы  $\varphi < 0,30$ .

Для объемных содержаний дисперсной фазы  $\varphi \geq 0,30$  предложена формула [70]

$$u_d = u_d^0 [0,123(1 - \varphi)^3 / \varphi]. \quad (50)$$

Уравнения (49) и (50) позволяют рассчитать скорость стесненного осаждения  $u_d$  капель штейна, имеющих шарообразную форму и одинаковый размер, в неподвижной среде относительно неподвижных стенок аппарата.

Из рассмотрения уравнений (49) и (50) с учетом формулы Стокса следует, что скорость стесненного осаждения капель будет возрастать с увеличением их размера и плотности, а также с уменьшением плотности сплошной фазы, ее вязкости и объемной доли штейна в эмульсии. Поэтому, чтобы ускорить разделение штейна и шлака, необходимо обеспечить условия для получения капель штейновой фазы гидродинамически устойчивого размера.

Рассмотренные теоретические положения были положены в основу математической модели, описывающей протекание физических процессов в расплаве, интенсивно перемешиваемом газом. Математическое описание гидродинамики барботируемой ванны позволяет прогнозировать поведение системы в зависимости от сочетания технологических параметров и выбирать оптимальные условия ведения плавки.

Расчеты показали, что удельная производительность печи 180 т/(м<sup>2</sup> × час) является предельной ( $v_{ст} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $\varphi = 0,554$ ) для следующих технологических параметров процесса: при 40 % Si в штейне и 26 % SiO<sub>2</sub> в шлаке содержание кислорода в дутье составляет 65 %, температура равна 1565 К. При этих параметрах разделение эмульсии в фурменной зоне печи практически не происходит, т.е. наступает "захлебывание" аппарата дисперсной штейновой фазой. Однако варьируя технологические параметры, можно улучшить в значительной мере условия расслаивания, например, повышая содержание меди в штейне или SiO<sub>2</sub> в шлаке и кислорода в дутье. Таким образом, даже при столь высокой удельной производительности достигается разделение фаз в фурменной зоне печи.

## 5. Структура потоков штейна и шлака в рабочей зоне печи

Характер перемешивания ванны расплава печи ПЖВ и структура потоков штейновой и шлаковой фаз изучали в стационарном технологическом режиме работы агрегата.

Для исследования гидродинамических свойств металлургических агрегатов применяют метод радиоактивных изотопов, позволяющий анализировать распространение радиоактивной метки как в объеме ванны, так и на выходе из печи. Этот метод дает возможность установить поведение дисперсной (штейновой) и сплошной (шлаковой) фаз, применяя в качестве трассера изотопы элементов, избирательно концентрирующихся в одной из фаз [71–73].

В экспериментальных исследованиях были использованы радиоактивные изотопы  $^{198}_{79}\text{Au}$ , метящий штейн, и  $^{51}_{24}\text{Cr}$ , переходящий в шлак. Во всех опытах применяли импульсный ввод радиоактивной лигатуры в расплав. Изотоп  $^{198}_{79}\text{Au}$  помещали в порошкообразный  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , а изотоп  $^{51}_{24}\text{Cr}$  содержался в порошке  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ .

В опытах № 1 и 3 радиоактивную лигатуру (соответственно  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) помещали в стальной контейнер с боковыми прорезями, который вводили в расплав через фурму, аналогично пробоотборнику. В опыте № 2 лигатуру помещали в полость, высверленную в куске руды размером  $\sim 100$  мм, который вводили в ванну расплава с потоком шихты, загружаемой в печь. Момент введения радиоактивной метки в ванну считали началом опыта.

Пробы расплава отбирали через фурмы с помощью пробоотборников. Вертикальными охлаждаемыми пробоотборниками осуществ-

Таблица 6. Основные технологические показатели работы печи ПЖВ и условия проведения опытов № 1, 2, 3

Показатель	Номер опыта		
	1	2	3
Производительность печи по шихте, т/ч	60	55	85
Состав штейна, %:			
Cu	43	44	44
Ni	3,5	3,5	5
Состав, %:			
$\text{SiO}_2$	32	32	29
$\text{Fe/SiO}_2$	1,25	1,25	1,52
Объем дутья, м <sup>3</sup> /ч	18900	19000	25000
Число работающих фурм	16	16	18
Общая активность пробы, $\mu$ Кюри	80	140	200
Точка ввода изотопа	ПФ-1	С шихтой	ЛФ-12

Примечание. ПФ, ЛФ — правая и левая фурмы соответственно.

ляли одновременный отбор проб с различных уровней ванны. При этом пробоотборник вводили в печь через загрузочное окно, расположенное в своде печи. Ложковые пробы штейна и шлака отбирали на выходе из сифонов.

Все пробы после охлаждения измельчали, усредняли и подвергали радиометрическому анализу по  $\gamma$ -излучению на приборе ПСО-20.

Основные технологические показатели работы печи ПЖВ во время проведения опытов приведены в табл. 6.

Характер кривой изменения активности проб, отобранных из фурм, одинаков во всех проведенных опытах (рис. 11). Однако время  $\tau$  запаздывания, характеризующее момент появления трассера во всех регистрируемых точках ванны в плоскости фурм, зависит от способа ввода изотопа в расплав. При введении изотопа в ванну через фурму (опыты № 1 и 3) время запаздывания составляет 2–3 мин, а максимальная активность наблюдается через 5–6 мин, тогда как при введении изотопа с крупным куском руды время запаздывания увеличивается до 5–6 мин, а максимальная активность наблюдается через 10–20. На рис. 12 приведены результаты пробоотбора с различных горизонтов ванны расплава. Химический анализ массы показывает, что над уровнем штейновой ванны расположен слой, содержащий повышенное количество штейна по сравнению с верхними слоями ванны (надфурменной зоной печи), где наблюдается однородная штейно-шлаковая эмульсия с объемной долей штейна около 5%. К переходному слою над штейном приурочен и максимум активности по  $^{198}_{79}\text{Au}$  в пробах. Минералогический анализ проб из переходного приштейнового слоя показал, что состав штейна в каплях не отличается от штейна надфурменной зоны. При вертикальном отборе проб в опыте № 3 также наблюдался максимум активности  $^{51}_{24}\text{Cr}$  в пробах на уровне  $\sim 350$  мм ниже плоскости фурм. Состав эмульсии как по дисперсной (штейновой), так и по сплошной (шлаковой) фазе в точке с максимальной активностью проб не отличается от среднего состава надфурменной зоны.

На рис. 13 приведены кривые вымывания радиоактивной метки из ванны, полученные по результатам анализа проб расплава на выходе из сифонов. Кривая вымывания штейна свидетельствует о большом запаздывании появления метки на выходе из штейнового сифона, равном 40–50 мин. Максимум кривой вымывания соответствует  $\sim 140$  мин от начала опыта. Длительное время чистого запаздывания при вымывании штейна из ванны делает невозможным использование данных о его составе для управления процессом плавки в нестационарном режиме, так как оно соизмеримо с общим временем переходного процесса. Появление изотопа  $^{51}_{24}\text{Cr}$  на выходе из шлакового сифона было зарегистрировано в первых же пробах шлака, и время чистого запаздывания не было определено.

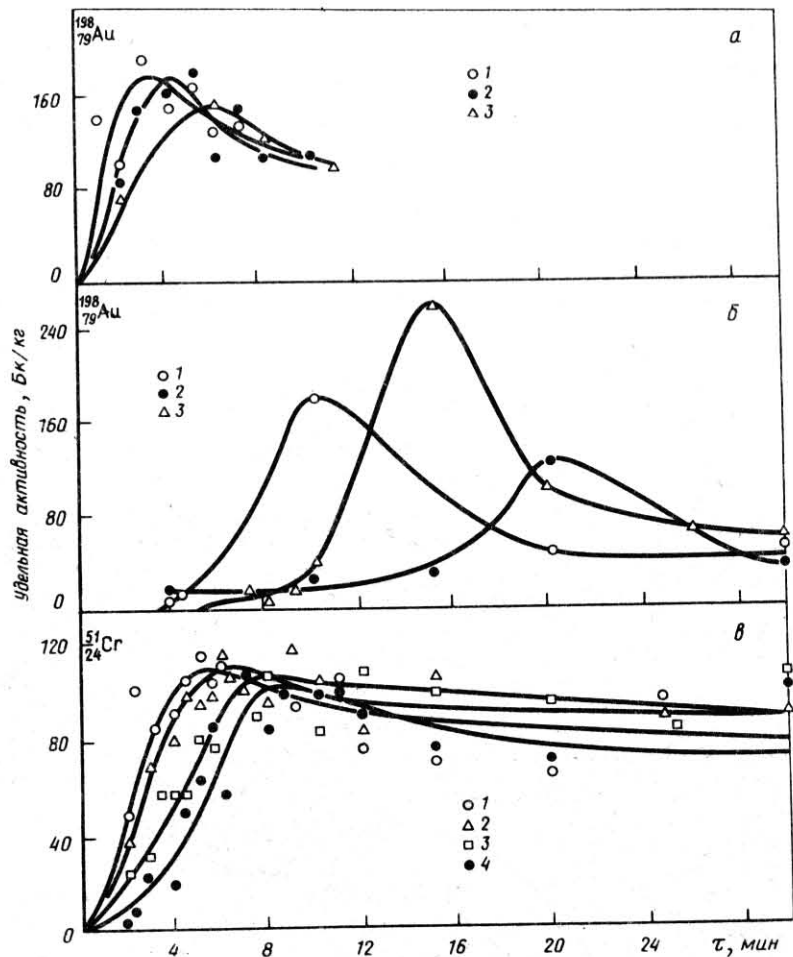


Рис. 11. Изменение удельной активности в пробах из фурм. Введение изотопа: а — опыт № 1, через фурму ПФ-1 (1 — ПФ-3; 2 — ПФ-9; 3 — ПФ-13); б — опыт № 2, с шихтой (1 — ПФ-2; 2 — ПФ-7; 3 — ПФ-13); в — опыт № 3, через фурму ПФ-12 (1 — ПФ-12; 2 — ПФ-9; 3 — ПФ-4; 4 — ПФ-3)

Результаты опытов № 1 и 2 показывают, что в опыте № 1 (см. рис. 11) трассер был введен в фурменную зону, а в опыте № 2 кусок руды опустился до уровня переходного слоя над штейном. Максимальная активность проб из фурменной зоны в опыте № 1 меньше, чем в опыте № 2 в соответствии с соотношением исходных актив-

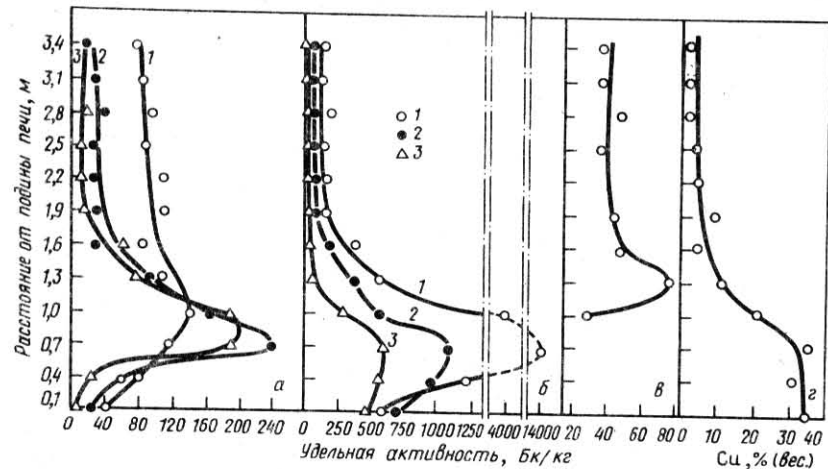


Рис. 12. Изменение активности в пробах вертикального отбора: а — опыт № 1 (изотоп  $^{198}\text{Au}$ , точка введения — фурма ПФ-1;  $\tau$ , мин: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60); б — опыт № 2 (изотоп  $^{198}\text{Au}$ , точка введения — с шихтой;  $\tau$ , мин: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60); в — опыт № 3 (изотоп  $^{51}\text{Cr}$ , точка введения — фурма ПФ-12; 1 —  $\tau = 5$  мин)

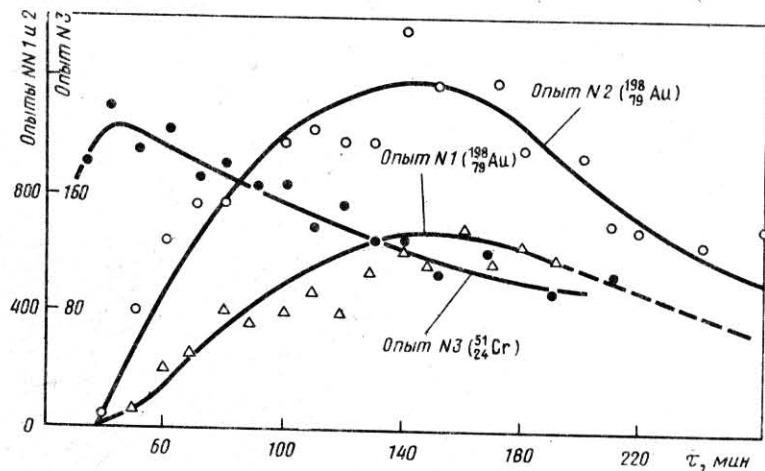


Рис. 13. Изменение активности в пробах штейна (опыты № 1 и 2) и шлака (опыт № 3) на выпуске из печи

ностей лигатуры (см. табл. 6). Максимум активности проб, отобранных вблизи донного штейна в опыте № 1 (см. рис. 12), возрастает во времени, тогда как в опыте № 2 активность в переходном приштейновом слое уменьшается.

Наблюдаемое отличие можно объяснить, исходя из предположения, что перемешивание расплава хотя и уменьшается в подфурменной зоне, но остается достаточно мощным, чтобы обеспечить подъем меченого штейна из переходного приштейнового слоя в надфурменную зону, как это наблюдается в опыте № 2. Это согласуется и с однородностью состава диспергированного в ванне штейна. Если бы перемешивание между переходным приштейновым слоем и фурменной зоной было слабым, то в переходном приштейновом слое обнаруживались бы капли более бедного штейна, формирующиеся при плавлении крупнокусковой фракции руды исходной шихты. В надфурменной зоне при этом происходило бы более глубокое окисление FeS и капли штейна содержали бы больше меди, чем конечный штейн. Отсутствие градиента состава штейна говорит о достаточно сильном обмене в подфурменной зоне. В опыте № 3 активность проб, отобранных через фурмы, достигает максимума на 5–8 мин (см. рис. 11); в то же время в пробах, взятых по высоте слоя (см. рис. 12), на пятой минуте максимум активности приходится на пробы с уровня, близкого к границе раздела шлака и штейна. Это показывает, что часть радиоактивной метки после ввода не распространяется по фурменной зоне, а нисходящими потоками выносятся в подфурменную зону. Вместе с тем интенсивность перемешивания расплава в подфурменной зоне значительно меньшая, чем в фурменной зоне печи. Этим объясняется существование приштейнового слоя, обусловленного замедленной коалесценцией диспергированного штейна со сплошной фазой донного штейна. Качественная картина, вскрытая на промышленной печи, позволяет говорить о том, что при наличии в шихте значительной доли крупнокусковой фракции руды процесс плавки должен вестись при максимально допустимой мощности перемешивания расплава в надфурменной зоне за счет подачи соответствующих объемов дутья.

Как показали результаты исследований взаимодействия газовых струй со шлаком, расплав содержит включения газа на расстоянии до 10 калибров фурмы. Область активного барботажа при боковой продувке захватывает не только надфурменное пространство, но и часть ванны расплава, расположенной ниже плоскости фурм. При диаметре фурмы 40 мм в активный барботаж вовлекается объем ванны до 400 мм ниже уровня фурм. Накопление радиоактивной метки шлака, полученное в опыте № 3, связано с резким снижением интенсивности перемешивания ниже этого уровня (см. рис. 12).

Кривые вымывания радиоактивной метки  $^{198}\text{Au}$  из интенсивно

перемешиваемой части ванны позволили оценить среднее время пребывания штейновой фазы в этой зоне (по углу наклона прямой активности проб от времени в координатах  $\ln \frac{C}{C_0} - \tau$ . Расчет дал величину  $\tau = 8-10$  мин.

Время чистого запаздывания до появления метки на выходе из штейнового сифона (см. рис. 13) складывается из времени запаздывания при движении штейна в сифоне в режиме идеального вытеснения и времени запаздывания в переходном приштейновом слое, связанного с замедленной коалесценцией. Время запаздывания в штейновом сифоне  $\tau_{\text{зап}}$  равно

$$\tau_{\text{зап}} = \rho_{\text{шт}} V_c / \Phi_{\text{шт}}, \quad (51)$$

где  $\rho_{\text{шт}}$  — плотность штейна, г/см<sup>3</sup>;  $\Phi_{\text{шт}}$  — поток штейна, т/мин;  $V_c$  — объем сифона от уровня перетока до слива штейна, м<sup>3</sup>.

При конструктивных размерах промышленной печи ПЖВ НГМК  $\tau_{\text{зап}} = 20-25$  мин. Соответственно время запаздывания в переходном приштейновом слое составляет 15–20 мин. Это согласуется с тем, что попавший в переходный приштейновый слой изотоп  $^{198}\text{Au}$  успел подняться в надфурменную зону раньше, чем меченые радиоактивным изотопом капли штейна коалесцировали с донной штейновой фазой. Нарушение процесса коалесценции в этом слое и увеличение его размеров приведут к ухудшению расслаивания и значительному выносу штейна в шлаковый сифон. Уровень выпускного отверстия для шлака должен быть выше переходного приштейнового слоя, что обеспечивает минимальный унос штейна.

Среднее время пребывания шлака в интенсивно перемешиваемом объеме ванны составляет ~ 90 мин, так как объемная доля шлака в ванне значительно больше, чем штейна, а их объемные потоки соизмеримы. Поэтому за время наблюдения активность в пробах из надфурменной зоны снизилась незначительно (см. рис. 11), однако время выхода шлака из печи гораздо меньше, чем штейна (см. рис. 13). Это связано с тем, что вследствие более низкой теплопроводности шлак, попадающий из ванны печи в сифон, имеет более высокую температуру и, следовательно, меньшую плотность. Вновь поступающий в сифон шлак всплывает на поверхность расплава, что хорошо видно при непосредственном наблюдении за работой сифона. Поэтому шлаковый сифон нельзя рассматривать как звено идеального вытеснения из-за наличия застойных зон в его объеме.

Выполненными экспериментальными исследованиями подтверждено существование в печи по высоте ванны двух зон с различной гидродинамической обстановкой. Фурменная зона печи близка по своим параметрам к аппарату идеального перемешивания.

Время распространения штейна по фурменной зоне в зависимости от крупности загружаемой шихты составляет 5–15 мин. Среднее

время пребывания шлака в зоне интенсивного барботажа соответствует ~ 90 мин для заданных технологических параметров плавки.

Изучение потоков штейна и шлака в печи показало, что для оценки технологического режима формирования штейна необходимо иметь информацию о его составе в ванне печи, а не на выходе из сифона. В то же время свойства выходящего из печи шлака в значительной степени соответствуют свойствам шлака в рабочей зоне печи.

Скорость разделения фаз в печи, а следовательно, и производительность процесса в целом определяются скоростью процессов, протекающих в приштейновом слое и обуславливающих переход дисперсной штейновой фазы из эмульсии в донный слой штейна.

#### 6. Механизм коалесценции штейновой фазы на границе эмульсия — штейн

Экспериментальные исследования с помощью радиоактивных изотопов и анализ структуры потоков штейна и шлака в аппарате показали, что значительное место в разделении фаз занимает коалесценция на границе эмульсия — штейн.

Большинство работ, посвященных изучению процесса коалесценции, рассматривает поведение единичных капель, покоящихся на плоской межфазной поверхности, или взаимодействие двух капель. Это предельно простая система для установления влияния наиболее важных параметров.

Процесс коалесценции единичной капли на плоской межфазной поверхности проходит пять последовательных стадий [74]: 1) приближение капли к поверхности, приводящее к деформации как самой капли, так и поверхности; 2) затухание колебаний капли на поверхности; 3) образование пленки сплошной фазы между каплей и слоем скоалесцированной дисперсной фазы; 4) утончение пленки, ее разрыв и удаление остатков пленки — начало собственно коалесценции; 5) перенос содержимого капли (частично или полностью) в объемную фазу.

Продолжительность пятой стадии для двух жидких фаз составляет 0,06–0,08 с [74], поэтому при коалесценции основное время затрачивается на удаление пленки. В этот период капля покоится на утончающейся пленке, прилегающей к поверхности.

Как показали исследования [3], скорость коалесценции штейновых капель в шлаковых расплавах при отсутствии перемешивания невелика. Среди причин, затрудняющих процесс слияния капель в расплавах на межфазной границе, отмечены следующие: 1) на поверхности капель штейна и на границе сплошной штейновой фазы имеются электрические заряды одного и того же знака. Наличие двойного электрического слоя препятствует приближению капель на

такое расстояние, где преобладающее действие оказывают силы притяжения; 2) адсорбционные слои, расположенные на межфазной границе шлак — штейн, отличаются по своим физическим свойствам от массы расплава. Адсорбированные слои шлака характеризуются повышенной вязкостью, упругостью и механической прочностью, что также затрудняет процесс коалесценции.

Большинство исследователей приходит к выводу, что время коалесценции возрастает с размером капли. Большая капля на поверхности сплющивается и принимает форму сфероида, поэтому пленка между каплей и поверхностью увеличивается в размере, в связи с чем возрастает время коалесценции.

Возрастание вязкости сплошной фазы относительно вязкости капель увеличивает, как и следовало ожидать, время коалесценции из-за повышения сопротивления процессу удаления пленки сплошной фазы.

Высокое межфазное натяжение препятствует деформации капли и площадь удаляемой пленки сокращается. При этом время коалесценции должно уменьшаться. Однако с увеличением межфазного натяжения удаление пленки затрудняется, т.е. возникают два взаимно компенсирующих эффекта. Тем не менее обычно время коалесценции понижается с возрастанием межфазного натяжения.

Всездействие температуры проявляется через те же физические свойства системы, которые влияют на время коалесценции. Как правило, с возрастанием температуры время коалесценции уменьшается.

С практической точки зрения представляет интерес рассмотрение процесса коалесценции ансамбля капель. В процессе плавки в жидкой ванне коалесценция на границе эмульсия — штейн осложнена непрерывностью поступления полидисперсной штейновой фазы к границе раздела, которая находится на постоянном уровне в печи вследствие непрерывного отвода штейновой фазы.

Как было отмечено, экспериментальным путем установлено наличие зоны с высоким содержанием дисперсной фазы.

Вновь приходящие капли штейна увеличивают давление на капли, покоящиеся на поверхности сплошной штейновой фазы, ускоряя тем самым процессы утончения, разрыва и удаления остатков пленки между каплей и поверхностью.

При работе на шлаках заданного состава управляемым параметром является температура в рабочей зоне аппарата. Повышение температуры до максимально допустимого предела будет способствовать ускорению коалесценции капель штейна на межфазной границе.

## 7. Механические потери металлов со шлаками

Полнота разделения штейно-шлаковой эмульсии определяет величину механических потерь металлов со шлаками.

Для правильной оценки механических потерь металлов со шлаками следует обратиться к строению штейно-шлаковой эмульсии, структура которой определяется механизмом плавления шихты и гидродинамическими условиями ее образования.

Как показали экспериментальные исследования и теоретические положения, механизм плавления шихтовых материалов в жидкой ванне отличается в значительной степени от широко применяемых в металлургической практике традиционных процессов. При плавке в жидкой ванне исключаются основные причины образования мелкой сульфидной взвеси, характерные для известных процессов [3].

Незавершенность процесса разделения штейно-шлаковой эмульсии при плавке в жидкой ванне является следствием полидисперсности образующейся системы. Полидисперсность штейно-шлаковой эмульсии в свою очередь обусловлена гидродинамической обстановкой, создаваемой в рабочей зоне печи.

Проведенная оценка межкапельной коалесценции (см. гл. II, разд. 3) показала, что ~ 2 % капель не успевают скоалесцировать в фурменной зоне. Несмотря на сравнительно небольшую долю мелкой взвеси в эмульсии, она является составной частью общих механических потерь металлов со шлаками.

В процессе межкапельной коалесценции в турбулентном потоке происходит укрупнение капель дисперсной фазы. Крупные капли, размер которых превышает гидродинамически устойчивый, подвергаются дроблению. При этом могут формироваться капли разных размеров. Реальное отношение объемов большой и малой капель составляет примерно 10:1 [69]. При больших деформациях крупной капли разрыв ее происходит одновременно в нескольких местах с образованием мелких капель. Таким образом, в результате установления динамического равновесия между коалесценцией и дроблением в любой момент возможно существование мелкодисперсной взвеси штейна.

Для предотвращения механического уноса капель, отличающихся по размерам от мелкодисперсной взвеси, "неподвижной" в сплошной фазе, необходимо располагать большой площадью сечения переточного канала из подфурменной зоны печи в шлаковый сифон. Канал должен быть выше приштейнового переходного слоя, высота которого около ~ 300 мм, примерно на 200 мм. Ширина переточного канала должна быть максимальной, т.е. равной ширине рабочего пространства печи. Кроме того, свод переточного канала должен быть плоским и строго горизонтальным. В этом случае переток шлака из подфурменной зоны печи в сифон осуществляется широкой тонкой струей, и

линейная скорость шлаковой фазы будет низкой, что исключает унос в сифон капель дисперсной фазы; величина механических потерь металлов со шлаками станет минимальной.

## Глава III

### ТЕРМОДИНАМИКА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В АВТОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

#### 1. Принципы построения математических моделей процесса ПЖВ

Создание нового типа процессов переработки сульфидного сырья — автогенных и полуавтогенных плавков — потребовало развития методов расчета их технологических показателей. При этом необходимо определить не только основные расходные коэффициенты, но и дать прогноз распределения цветных металлов и сопутствующих элементов между продуктами плавки.

Разработка количественной теории автогенных плавков должна опираться на обширный круг исследований в области различных наук: термодинамики, кинетики химических реакций, гидродинамики многофазных сред, тепло- и массообмена. В настоящее время точная количественная теория автогенных плавков отсутствует. Вместе с тем ряд задач можно решить, исходя из достаточно простых моделей. Это относится как к вопросам термодинамики плавки, так и к условиям разделения фаз. Такие модели рассмотрены в последующих главах применительно к конкретным технологическим задачам. В этой главе описаны общие принципы построения подобных моделей и необходимые для расчетов данные.

Пути формирования продуктов плавки зависят от конкретного аппаратного оформления. Вместе с тем в условиях интенсивного массообмена процесса ПЖВ и высокой скорости химических превращений при температурах плавки можно предположить, что составы фаз, образующихся при плавке, близки к равновесию между собой. Это предположение открывает широкие возможности для теоретического анализа процесса на основе моделей равновесного выхода фаз.

Разработку термодинамических моделей ведут в следующем порядке. Исходную шихту и необходимое количество окислителя или восстановителя помещают в замкнутую систему при требуемой температуре и рассчитывают выход и состав образовавшихся равновесных продуктов. Одновременно с этим определяют и суммарный равновесный тепловой эффект процесса. Задавая условия теплообмена на границе системы со средой, можно определить и равновесный тепловой баланс для различных вариантов плавки. Поскольку плавки осу-

ществляют в негерметичных печах, величину общего суммарного давления принимают равной 0,1 МПа.

Расчеты равновесий приходится вести для сложных многокомпонентных систем. Так, например, для плавки медных концентратов на штейн минимальное число рассматриваемых компонентов равно пяти (Cu, Fe, S, O, SiO<sub>2</sub>). Если же принимать во внимание такие компоненты шлака, как CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и рассматривать поведение сопутствующих элементов (Pb, Zn, As и др.), число компонентов вырастает до семи — десяти.

Условием равновесия между фазами служит равенство химических потенциалов всех компонентов в контактирующих фазах. Полный объем справочных данных, необходимых для расчетов, чрезвычайно велик. Поэтому для их выполнения необходимы дополнительные упрощающие предположения, позволяющие снизить размерность задачи и сделать ее приемлемой для конкретных расчетов.

Такие предположения естественно вытекают из самой технологии плавки, основанной на малой взаимной растворимости металлов, штейнов и оксидных силикатных расплавов, а также из соотношений концентраций компонентов в исходной шихте.

Прежде чем переходить к анализу конкретных расчетных схем, рассмотрим кратко экспериментальные данные, являющиеся основой для количественных термодинамических моделей. Поскольку эта книга ориентирована на анализ различных технологических вариантов процесса ПЖВ, в ней рассмотрены в основном те конкретные данные, которые необходимы для понимания последующего изложения.

## 2. Термодинамика шлаковых расплавов

Основой шлаков цветной металлургии является система FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, имеющая при температурах 1420 К и выше широкую область гомогенных расплавов. Реальные шлаки содержат обычно и ряд других оксидов (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO), в них растворена сера и цветные металлы. В малых количествах присутствуют и оксиды щелочных металлов (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O). Активности компонентов в шлаковой системе, включающей все вышеперечисленные примеси, не исследованы. Однако о трех- и четырехкомпонентных системах в настоящее время известна надежная термодинамическая информация, на основе которой можно рассчитать ряд равновесий в системе штейн — шлак и металл — шлак.

Для технолога имеют значение два ключевые вопроса: определение области гетерогенизации шлака по магнетиту и величина активности FeO в шлаке, необходимая для расчета обменных реакций между фазами. Рассмотрению этих вопросов и уделено наибольшее внимание.

Тройная система FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> исследована в ряде работ [75—80]. На рис. 14 приведены изотермическое сечение диаграммы

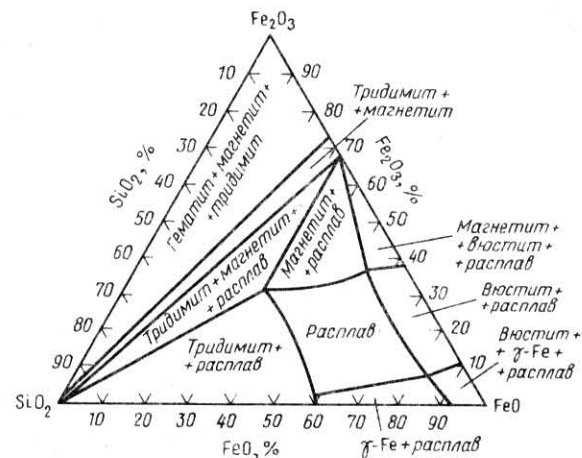


Рис. 14. Изотермическое сечение диаграммы FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> при 1523 К по расчетам

при 1523 К. Область гомогенных расплавов граничит с четырьмя твердыми фазами: γ-Fe, Fe<sub>1-x</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4+x</sub>, SiO<sub>2</sub>. Равновесное давление кислорода в поле диаграммы изменяется на несколько порядков — от 10<sup>-5</sup>—10<sup>-6</sup> Па на границе насыщения расплава γ-Fe до 10<sup>-1</sup>—10<sup>-2</sup> Па на границе насыщения магнетитом. Содержание двух- и трехвалентного железа в шлаке прямо связано с P<sub>O<sub>2</sub></sub> по условию равновесия реакции



Повышение значения P<sub>O<sub>2</sub></sub> приводит к сдвигу равновесия реакции (52) вправо и соответствующему увеличению содержания Fe<sup>3+</sup> в расплаве. Активности компонентов внутри области гомогенных расплавов экспериментально не исследованы. Расчет активности ком-

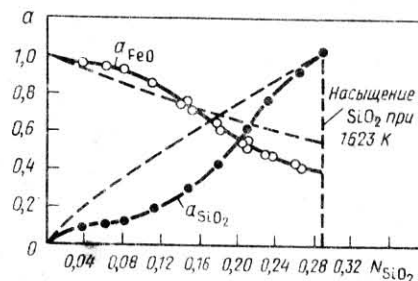


Рис. 15. Зависимость активности a FeO и SiO<sub>2</sub> при насыщении шлаков γ-Fe

понентов ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) вдоль границ насыщения гомогенных расплавов и в области гомогенных шлаков проводили в ряде работ [78–82] с помощью интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема.

На рис. 15 приведена зависимость  $a_{\text{FeO}}$  и  $a_{\text{SiO}_2}$  в области насыщения шлаков  $\gamma\text{-Fe}$ . Коэффициенты активности компонентов слабо зависят от состава. Следует отметить, что при построении количественного аналитического описания термодинамических свойств удобным приемом является аппроксимация зависимости коэффициентов активности от состава системы.

Важно отметить, что величина активности  $\text{FeO}$  в шлаках очень слабо зависит от температуры. Лишь сопоставление результатов в температурном диапазоне 1523–2073 К [83] позволило выявить влияние температуры на  $a_{\text{FeO}}$ . В более узком температурном диапазоне 1473–1573 К влиянием температуры на активность компонентов можно пренебречь, что сильно упрощает расчеты.

На рис. 16 приведены зависимости  $a_{\text{FeO}}$ ,  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  от равновесного давления кислорода вдоль границы насыщения  $\text{SiO}_2$  [180]. Из рисунка видно, что величина  $a_{\text{FeO}}$  в этих условиях практически постоянна, в то время как активность магнетита растет почти от нуля в точке двойного насыщения шлака  $\gamma\text{-Fe}$  и  $\text{SiO}_2$  до единицы в точке равновесия шлак – магнетит –  $\text{SiO}_2$ . Отметим однако, что на практике содержание  $\text{SiO}_2$  в шлаке автогенных плавов изменяется в достаточно узких пределах 30–35 %. При этом  $a_{\text{FeO}}$  составляет от 0,3 до 0,4.

Наибольший интерес для практики представляет анализ условий насыщения расплава магнетитом и шпинелями на его основе в сложных системах. Образование гетерогенного по магнетиту шлака является значительным нарушением технологического процесса. Два обстоятельства обращают на себя внимание: величина  $P_{\text{O}_2}$ , при ко-

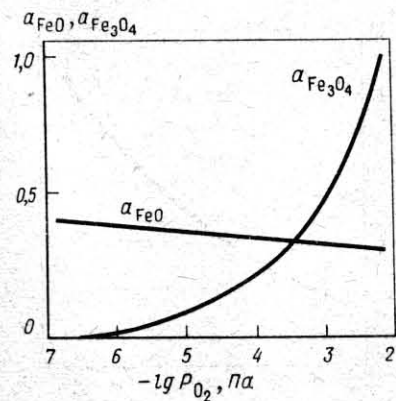


Рис. 16. Зависимость активности компонентов в шлаках на границе насыщения  $\text{SiO}_2$  при 1523 К

тором происходит выделение магнетита в виде самостоятельной фазы, и концентрация трехвалентного железа в расплаве, соответствующая насыщению шлака магнетитом. Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  представляет собой нестехиометрическую фазу с узкой областью гомогенности  $x < 0,01$  при 1523 К, величина  $P_{\text{O}_2}$  изменяется в зависимости от стехиометрии на пять порядков. При этом активность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , рассчитанная для стехиометрического состава, остается практически постоянной и равной единице. Поскольку система  $\text{Fe-O-SiO}_2$  имеет в области газ – шлак –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  две степени свободы, при постоянной температуре величина  $P_{\text{O}_2}$  зависит еще от одного параметра системы, например, от содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке. При этом в силу равновесия



$$P_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{1}{K_{s3}} \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{a_{\text{FeO}}^3} = \frac{1}{K_{s3}} \frac{1}{a_{\text{FeO}}^3} \quad (54)$$

величина  $P_{\text{O}_2}$  изменяется в зависимости от кислотности шлака. Рост содержания  $\text{SiO}_2$  и соответствующее снижение  $a_{\text{FeO}}$  (аналогичное кривой  $a_{\text{FeO}}$ , см. рис. 15) приводит к увеличению  $P_{\text{O}_2}$  при движении вдоль линии гетерогенизации шлака магнетитом. Этот вывод подтверждается и прямыми опытами [79].

Зависимость растворимости магнетита от температуры, по данным различных авторов, приведена на рис. 17. Растворимость магнетита в расплавах более сложных шлаковых систем изучена слабее. Сведения о растворимости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в шлаках, содержащих  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , приведены в [84].

Анализ данных [84] показал, что при постоянной температуре зависимость растворимости магнетита от содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке

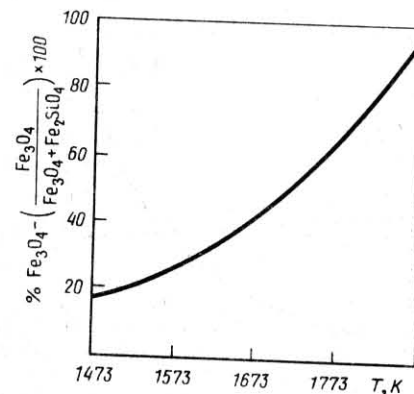


Рис. 17. Зависимость растворимости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в шлаках разреза  $2\text{FeO-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  от температуры



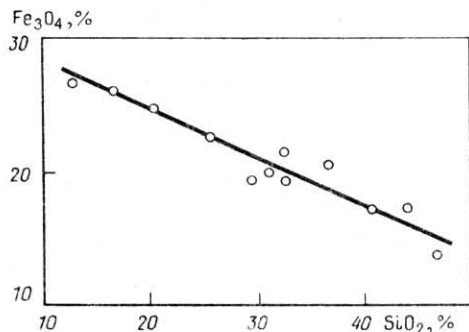
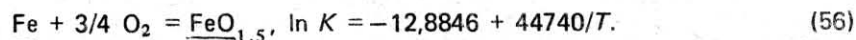
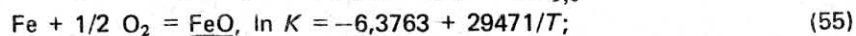


Рис. 18. Зависимость растворимости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в шлаках  $\text{Fe-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  от их кислотности при 1523 К

(рис. 18) ярко выражена. Следует иметь в виду, что при построении зависимости, приведенной на рис. 18, содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в шлаке на границе насыщения рассчитывали, исходя из формулы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , хотя из многокомпонентных шлаков выделяются шпинели более сложного состава, например  $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ .

Приведенный выше обзор показывает, что характер зависимостей активностей компонентов в системе  $\text{Fe-O-SiO}_2$  хорошо исследован. Для расчетов равновесий необходимо аналитическое выражение зависимостей, позволяющее вести расчеты в широком интервале температур и составов. Применительно к системе  $\text{Fe-O-SiO}_2$  эта задача была решена в исследовании [85], результаты которого широко использованы нами при построении моделей равновесия. Термодинамика шлаков  $\text{Fe-O-SiO}_2$  рассмотрена как система совмещенных равновесий между четырьмя псевдокомпонентами:  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_{1,5}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Термин "псевдокомпонент" введен для того, чтобы различать понятия независимый компонент в трактовке Гиббса, т.е. такой, содержание которого в системе мы можем произвольно изменять, и зависимый (псевдо-), т.е. такой, содержание которого в системе связано с содержанием других компонентов функциональной связью.

Равновесия реакции между  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{FeO}_{1,5}$  имеют вид:



Коэффициенты активности компонентов в зависимости от состава описываются зависимостями типа уравнений Маргулиса

$$\ln \gamma_i = 1/2 \sum_j (w_{ij} + w_{ji}) - 1/2 \sum_{j,p} \sum w_{jp} x_j x_p + \sum_j (w_{ij} - w_{ji}) x_j (x_j/2 - x_j) + \sum_{j,p} (w_{jp} - w_{pj}) x_j^2 x_p, \quad (57)$$

Таблица 7. Матрица коэффициентов модели системы  $\text{Fe-O-SiO}_2$

$i/j$	$\text{FeO}_{1,5}$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}$	$\text{SiO}_2$
$\text{FeO}_{1,5}$	0	-1173	9882	-445
$\text{FeO}$	-2461	0	9199	-11115
$\text{Fe}$	9882	7188	0	7376
$\text{SiO}_2$	-147	-4165	7376	0

где  $w_{ij} = a_{ij}/T$ . Матрица  $a_{ij}$ , полученная авторами [85], приведена в табл. 7. Уравнения (55) и (56) совместно с четырьмя уравнениями для коэффициентов активности и уравнением материального баланса позволяют получить замкнутое описание системы. Для решения системы уравнений была составлена программа для ЭВМ.

Для использования этой программы необходимо задать исходные данные, число которых определяется правилом фаз Гиббса. Например, если мы хотим определить давление кислорода при 1500 К в случае насыщения шлака  $\text{SiO}_2$  и при содержании  $\text{Fe}^{3+}$ , равном 10 %, нам необходимо ввести следующие исходные данные,  $T$ ,  $a_{\text{SiO}_2}$ ,  $n_{\text{FeO}_{1,5}}$ . Аналогично поступаем и в других случаях.

Определение активности компонентов в более сложных, чем  $\text{Fe-O-SiO}_2$  системах, проведено в ограниченном числе работ. В основном исследованы шлаки на границе с  $\gamma\text{-Fe}$ . В работе [84] исследовано равновесие в шлаках, насыщенных  $\text{SiO}_2$ , вплоть до границы насыщения шпинелями. Введение в расплав  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызывает некоторое снижение  $\gamma_{(\text{FeO})}$ . При изменении содержания  $\text{SiO}_2$  в расплаве  $\gamma_{(\text{FeO})}$  изменяется мало. Более сильное влияние на  $\gamma_{(\text{FeO})}$  оказывает введение  $\text{CaO}$  в расплав. При этом также увеличивается и растворимость  $\text{SiO}_2$  в шлаках. Имеющихся данных, однако, недостаточно для построения термодинамической модели системы  $\text{Fe-O-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ . В литературе отсутствуют данные о влиянии на величину активности  $\text{FeO}$  таких компонентов шлака, как сера и щелочные металлы.

Практика термодинамических расчетов показала, что возможны различные подходы к вычислению  $a_{\text{FeO}}$  в шлаках.

Первый, и наиболее простой, это использование в расчетах постоянной величины  $a_{\text{FeO}} = 0,35\text{--}0,40$ . Это предположение оправдано, если состав шлака изменяется в относительно небольших пределах в области кислых шлаков [86]. Неточности, возникающие при таком подходе, компенсируются при идентификации по экспериментальным данным ряда других коэффициентов активности. Такой метод был принят нами при построении модели растворимости меди в системе штейн - шлак [87].

Второй путь состоит в пересчете химического состава шлака на систему Fe—O—SiO<sub>2</sub> и использовании приведенной выше модели [85] для расчетов. Такой путь оправдан при сильной вариации содержания SiO<sub>2</sub> в шлаках. Однако при этом шлак после "отбрасывания" малых компонентов оказывается более кислым, а величина Fe/SiO<sub>2</sub> — заниженной. Соответственно проекция фигуративной точки гомогенного многокомпонентного шлака на треугольник Fe—O—SiO<sub>2</sub> может попадать в область насыщения шлаков кремнеземом. Тем не менее, такой подход позволяет связать величину P<sub>O<sub>2</sub></sub> и содержание Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в шлаке, что представляет большой интерес для сопоставления практических и расчетных данных. Этот подход использовали при расчете равновесной модели плавки пиритных концентратов.

При анализе плавков со шлаками, содержащими CaO, расчет a<sub>FeO</sub> возможен по диаграмме псевдотройной системы FeO—SiO<sub>2</sub>—CaO, построенной по данным различных авторов для 1873 К [88] (рис. 19). В этом случае приходится пренебречь температурным ходом активности. К счастью, анализ данных по системе FeO—SiO<sub>2</sub> показывает, что это предположение оправдывается с хорошей точностью. Учитывая, что влияние окислительных условий на a<sub>FeO</sub> невелико (см. рис. 16), можно получить ее оценку.

Проведенный анализ показывает, что имеющиеся сегодня экспериментальные данные позволяют определить a<sub>FeO</sub> для шлаков. Значительно сложнее найти равновесное содержание магнетита в шлаках. Однако вопрос о том, будет ли наблюдаться гетерогенизация шлака по магнетиту, можно решить исходя из равновесия реакции (53)

$$a_{Fe_3O_4} = K_{(53)} a_{FeO}^3 P_{O_2}^{1/2}. \quad (58)$$

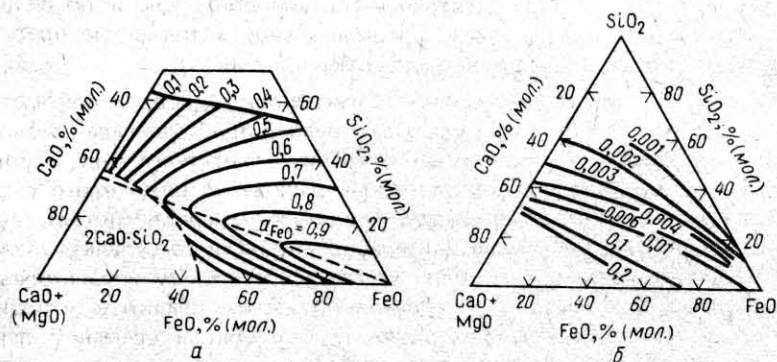


Рис. 19. Активности FeO (а) и CaO (б) в системе FeO—CaO—SiO<sub>2</sub> при 1873 К

Определяя a<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub> по уравнению (58) и учитывая, что в области гомогенных шлаков a<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub> < 1, зная a<sub>FeO</sub> и P<sub>O<sub>2</sub></sub>, можно решить, будет ли шлак гетерогенным по магнетиту.

Ниже будет показано, что величину P<sub>O<sub>2</sub></sub> при плавке можно определить из балансовых расчетов совмещенных реакций.

Наряду с данными об активности FeO для расчета обменных взаимодействий между металлом, штейном и шлаком нужно знать и активности соединений цветных металлов. Такие сведения можно получить, исходя из экспериментальных данных о равновесии в системах шлак — газ, металл — шлак — газ и штейн — шлак — газ. При этом важно иметь не только оценочные по порядку величины данные, но и аналитические зависимости в возможно более широком диапазоне параметров. В ряде случаев удобно оперировать двумя компонентами MeO<sub>y</sub> и MeS<sub>x</sub>, определяющими соответственно оксидную и сульфидную растворимость металла в шлаке.

Рассмотрение равновесий медь — шлак [89] и штейн — шлак [86, 87, 90] позволило построить уравнения для коэффициентов активности γ<sub>CuO<sub>0,5</sub></sub> и γ<sub>CuS<sub>0,5</sub></sub> (см. гл. IV).

Для анализа данных о растворимости свинца в автогенных плавках были поставлены эксперименты со шлаком FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—ZnO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [91, 92], что позволило получить уравнение, используемое в дальнейшем:

$$\gamma_{PbO} = 0,5804 + 1,303 \frac{CaO}{(SiO_2 + Al_2O_3)} + 3,776 \cdot 10^{-2} \lg P_{O_2}. \quad (59)$$

При расчете фьюмингования шлаков, содержащих цинк, необходимы данные об активности ZnO в шлаках. Как в предыдущих случаях по данным [93, 94] и данным И.Х. Левина было построено уравнение

$$\gamma_{ZnO} = 2,54 + 4,45 \cdot 10^{-2} \frac{N_{FeO}}{N_{SiO_2}} + 0,253 \frac{N_{ZnO}}{N_{SiO_2}} + 7,41 \cdot 10^{-2} \frac{N_{CaO}}{N_{SiO_2}} + 3,05 \cdot 10^{-2} \frac{N_{Al_2O_3}}{N_{SiO_2}} - 1,725 \lg P_{O_2} \quad (60)$$

описывающее имеющиеся экспериментальные данные. Обратим внимание на то, что данные всех авторов хорошо соответствуют друг другу, вопреки мнению<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Левин И.Х. Электротермическая плавка цинковых концентратов и определение коэффициента активности окиси цинка в шлаках системы ZnO—FeO—CaO—SiO<sub>2</sub>. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1967, 23 с.

### 3. Термодинамика штейновых расплавов

Медные штейны окислительных плавков необходимо рассматривать в рамках системы  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}-\text{O}$ . Изучение этой четверти системы в настоящее время не закончено. Но как и для рассмотренных ранее железосиликатных шлаков, объем данных достаточен для построения достоверной системы активностей компонентов. Область бескислородных штейнов представляет собой довольно узкую полосу гомогенных расплавов вдоль псевдобинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$  (рис. 20). Металлизация богатых медью штейнов приводит к расщеплению на две жидкости — обогащенный медью металлический расплав и сульфидную фазу. Из бедных штейнов при их металлизации кристаллизуется твердый раствор  $\text{Cu}$  в  $\gamma\text{-Fe}$ .

В качестве компонентов бескислородных штейнов при термодинамическом анализе удобно выбрать  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}$ . Расчет  $a_{[\text{FeS}]}$  и  $a_{[\text{Cu}_2\text{S}]}$  проведен в [95, 96] интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема по экспериментальным данным о давлении паров серы над штейнами. Использование активности  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}$  в расчетах имеет существенные преимущества: эти величины мало меняются при отклонении от линии псевдобинарного разреза, а зависят в основном от содержания в нем меди. На рис. 21 приведены данные [95, 96], показывающие, что так же, как в случае шлаков, температурный ход активностей стехиометрических соединений незначителен.

В ряде работ при расчете равновесий штейн — шлак непосредственно используются активности компонентов в бескислородном штейне. Этот подход, однако, является чрезмерно упрощенным, особенно для плавки на бедные штейны. Содержание кислорода в штейнах достаточно велико, и не следует пренебрегать его влиянием на активности сульфидных компонентов. Для оценки этого влияния был

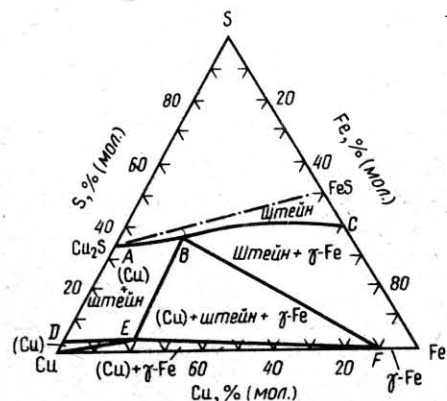
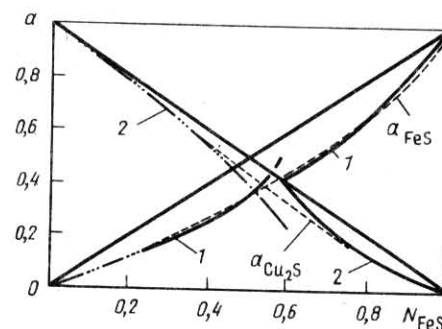


Рис. 20. Изотермический разрез системы  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$  при 1523 К

Рис. 21. Активности  $a_{\text{FeS}}$  (1) и  $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$  (2) в псевдобинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$



предложен следующий подход [97]. Содержание кислорода в штейнах определяли в зависимости от состава ( $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ) шлака, с которым он находился в равновесии в восстановительных условиях (рис. 22). Пренебрегая влиянием растворенной в шлаке серы, определяли по составу шлака величину  $a_{\text{FeO}}$ , пользуясь описанными методами (см. гл. IV, разд. 2). Затем состав штейна описывали: псевдотройной системой  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}$ . После этого, используя в качестве граничных условий данные для системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ , интегрировали уравнение Гиббса-Дюгема и получили диаграмму изоактивностей компонентов в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}$ , приведенную на рис. 23.

Анализ хода активности компонентов в системе  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}-\text{O}$  показал [97], что с увеличением  $P_{\text{O}_2}$  величина  $a_{\text{FeO}}$  по сравнению

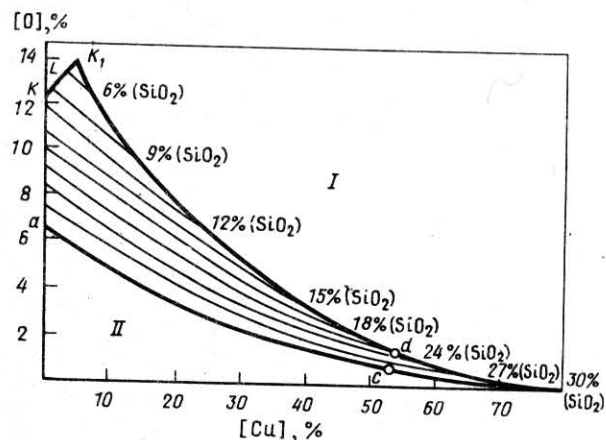


Рис. 22. Зависимость содержания кислорода в штейне от составов шлака и штейна по данным П.Н. Бакрджиева, И.С. Грозданова, Т.Н. Геневской  $T = 1473 \text{ К}$ , I — насыщение  $\text{FeO}$ ; II — насыщение  $\text{SiO}_2$

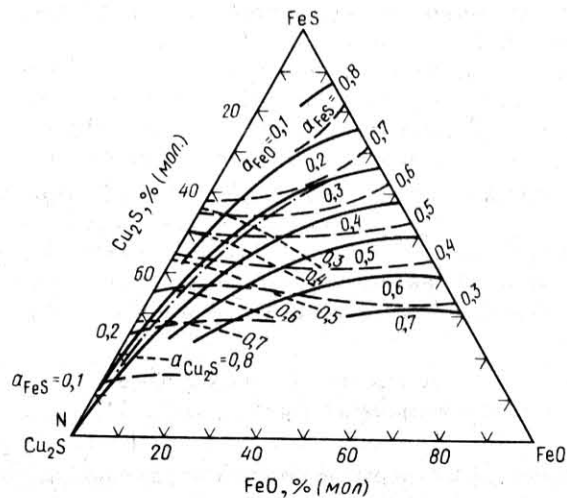


Рис. 23. Диаграмма изоактивности  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  и  $\text{FeO}$  в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}$ .  $T = 1473 \text{ K}$

с  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  слабо меняется (аналогично рис. 16). Это дает основание экстраполировать данные к более высоким значениям  $P_{\text{O}_2}$ , чем те, в которых было исследовано равновесие штейн — шлак. Выполненные позднее исследования при высоком  $P_{\text{O}_2}$  [98] показали, что растворимость кислорода мало растет с увеличением  $P_{\text{O}_2}$  ( $[\text{O}] \sim P_{\text{O}_2}^{1/4}$  по данным [98]). В равновесных моделях медной плавки использована диаграмма, приведенная на рис. 23. Аналитические зависимости  $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$  и  $a_{\text{FeS}}$  от состава штейна получены различными путями: как в

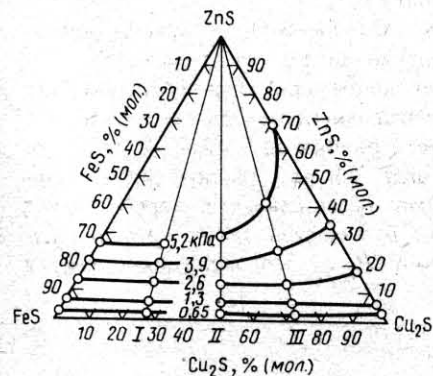


Рис. 24. Диаграмма изоактивностей  $\text{ZnS}$  в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{ZnS}$  при  $T = 1523 \text{ K}$

виде единого регрессионного уравнения, так и с помощью сплайн-аппроксимации [87].

Для оценки распределения цинка между штейном и шлаком необходимо было определить величину  $a_{\text{ZnS}}$ . В этом случае в расчетах использовали данные работы [99], приведенные на рис. 24. При расчете по диаграмме содержание кислорода в штейне не учитывали, а состав пересчитывали на систему  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{ZnS}$ . При определении же значений  $a_{\text{FeS}}$  и  $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$  использовали диаграмму рис. 23, пересчитывая состав штейна на систему  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}$ . Приближенность подобных расчетов очевидна. Результаты расчетов, однако, показали хорошее совпадение с промышленными данными о распределении цинка.

#### 4. Диаграмма $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}-\text{S}$ в координатах $(\lg P_{\text{O}_2}, \lg P_{\text{S}_2})^*$

Рассмотренные выше термодинамические данные положены в основу анализа медной плавки методом диаграммы химических потенциалов. Такая работа, предпринятая рядом исследователей [97, 100, 101], позволила в наглядной форме детализировать условия стабильности различных фазовых ассоциаций, существование которых возможно при плавке на штейн и черновую медь (рис. 25).

При постоянной температуре число степеней свободы системы  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}-\text{O}-\text{SiO}_2$  зависит от количества сосуществующих фаз:

- 1)  $C = 3$  для равновесия систем: штейн—шлак—газ (область  $pqrstp$ ), металл—шлак—газ (левая часть рис. 24);
- 2)  $C = 2$  для равновесия систем  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — штейн—шлак—газ (выше линии  $st$ ),  $\text{Fe}$  — штейн—шлак—газ (ниже линии  $qr$ ),  $\text{Cu}$  — штейн—шлак—газ (линия  $ls$ ),  $\text{SiO}_2$  — штейн—шлак—газ (область  $pqrstp$ );
- 3)  $C = 1$  для равновесия систем:  $\text{SiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$  — штейн—шлак—газ (линия  $st$ ),  $\text{SiO}_2-\text{Fe}$  — штейн—шлак—газ (линия  $qr$ );  $\text{Cu}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  — штейн—шлак—газ (ниже точки  $s$  линии  $rs$ );
- 4)  $C = 0$  для равновесия систем:  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{SiO}_2$  — штейн—шлак—газ (точка  $r$ );  $\text{Cu}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$  — штейн—шлак—газ (точка  $s$ ).

Практически все процессы, протекающие при медной плавке, могут быть рассмотрены в рамках перечисленных фазовых ассоциаций.

Рассмотрим более подробно область плавки на штейн (п.1). Зададим величину  $a_{\text{FeO}}$  постоянной. Тогда область равновесия штейн—шлак—газ будет определяться двумя независимыми переменными, т.е. представлять участок плоскости. В качестве таких независимых переменных удобно выбрать величину  $P_{\text{SO}_2}$  и содержание меди в штейне. Равновесием реакций

\* См. [97].

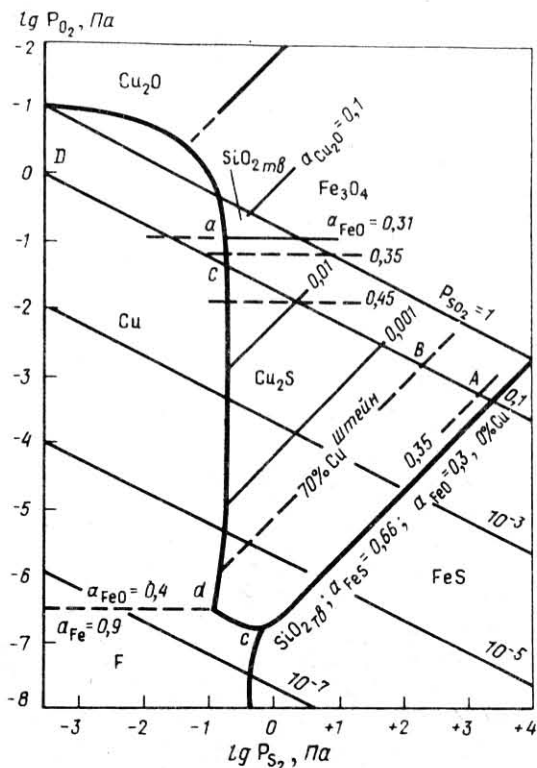
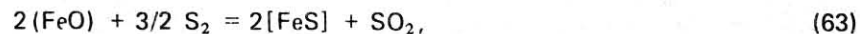


Рис. 25. Диаграмма фазовых равновесий в системе Cu-Fe-Si-O-S при 1573 К



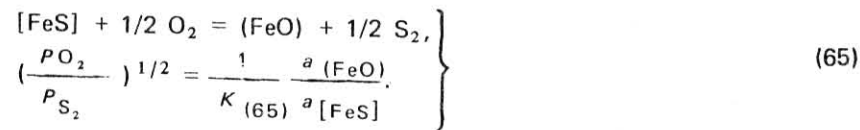
$$P_{\text{O}_2} = \left( \frac{1}{K_{(61)}} \frac{a(\text{FeO})}{a[\text{FeS}]} P_{\text{SO}_2} \right)^{2/3}; \quad (62)$$



$$P_{\text{S}_2} = \left( \frac{1}{K_{(63)}} \frac{a[\text{FeS}]^2}{a(\text{FeO})} P_{\text{SO}_2} \right)^{2/3} \quad (64)$$

определяются значения окислительного и сульфидирующего потенциалов. Отметим, что при сделанных предположениях линия, соответствующая постоянному содержанию меди в штейне в координатах

$\lg P_{\text{S}_2}$ ,  $\lg P_{\text{O}_2}$ , представляет собой прямую. Это следует из равновесия



Таким образом, задав значения  $P_{\text{SO}_2}$  и  $[\text{Cu}]$ , можно по реакциям (61), (63) определить окислительный и сульфидирующий потенциалы системы, используя диаграмму изоактивностей компонентов на рис. 26; приведены получаемые в результате такого расчета активности компонентов. Заметим, что, определив величину  $P_{\text{O}_2}$  по уравнению (62), можно рассчитать активность магнетита, используя рассмотренную ранее схему, представленную уравнением (58).

Из рис. 26 видно, что в достаточно кислых шлаках гетерогенизация шлака по магнетиту не происходит вплоть до получения черновой меди. Это соответствует тому, что прямая ABC (рис. 25), соответствующая  $P_{\text{SO}_2} = 0,01$  МПа, пересекает линию равновесия Cu-Cu<sub>2</sub>S (rs) ниже точки s, выше которой выделяется магнетит. Как видно из рис. 26, при  $P_{\text{SO}_2} = 0,1$  МПа (что соответствует плавке на техническом кислороде) выделение в самостоятельную фазу магнетита происходит еще до образования металлической меди. Таким образом, термодинамический анализ позволяет определить области изменения технологических параметров ( $P_{\text{SO}_2}$ ,  $T$ ,  $a(\text{FeO})$ ,  $[\text{Cu}]$ ), при которых устойчивая ассоциация штейн-шлак-газ.

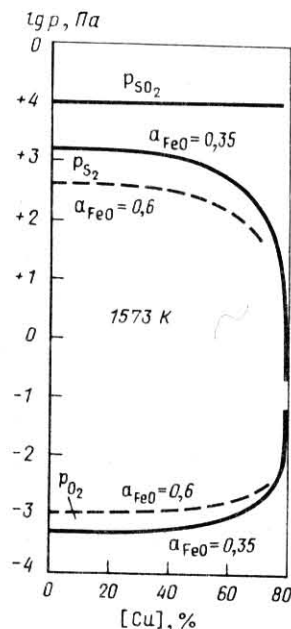
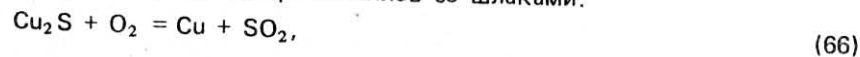


Рис. 26. Зависимость окислительного и сульфидирующего потенциалов от содержания меди в штейне

Величина потерь со шлаками является предметом дальнейшего рассмотрения. Заметим, что определив  $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ ,  $P_{\text{SO}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$ , легко рассчитать активность меди, необходимую для дальнейших вычислений равновесных потерь металлов со шлаками:



$$a_{\text{Cu}} = (K_{(66)} \cdot a_{\text{Cu}_2\text{S}} P_{\text{O}_2} / P_{\text{SO}_2})^{1/2}. \quad (67)$$

Условия термодинамического анализа соответствуют открытой равновесной системе с двумя подвижными компонентами — серой и кислородом. Реальные агрегаты отличаются от этого идеального случая, в связи с чем необходимо учесть влияние конкретной гидродинамической обстановки. Печь жидкой ванны близка к условиям идеального смешения.

### 5. Модели равновесного выхода фаз при плавке на штейн

В предыдущем разделе было показано, что, задав содержание меди в штейне, содержание  $\text{SO}_2$  в отходящих газах, активность  $\text{FeO}$  и температуру, можно рассчитать ряд параметров: равновесные давления серы и кислорода, активности магнетита и металлической меди, определяющих потери металлов со шлаками и устойчивость системы штейн—шлак—газ.

При построении модели равновесного выхода фаз заданными являются входные потоки компонентов (шихты, флюсов, дутья). Рассмотрим основные уравнения для системы  $\text{Cu-Fe-S-O-SiO}_2$ , а перечисленные выше величины ( $T$ ,  $[\text{Cu}]$ ,  $P_{\text{SO}_2}$ ,  $a_{\text{FeO}}$ ) должны быть также определены в результате расчетов [102].

В основе таких расчетов лежит жесткая связь между содержанием компонентов в медном штейне.

При расчете балансовой модели НГМК использовали регрессионные уравнения, полученные обработкой данных промышленной эксплуатации печи ПЖВ НГМК:

$$\left. \begin{aligned} [\text{Fe}] &= 64,805 - 0,834 [\text{Cu} + \text{Ni}]; \\ [\text{S}] &= 28,598 - 0,098 [\text{Cu} + \text{Ni}]; \\ [\text{O}] &= 4,29 - 0,055 [\text{Cu} + \text{Ni}]; \\ [\text{Прочие}] &= 2,307 - 0,013 [\text{Cu} + \text{Ni}]. \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

При расчете модели распределения меди и цинка между штейном, шлаком и газовой фазой использовали уравнения [102].

При моделировании плавки пиритных концентратов применили зависимость [103]

$$[\text{O}] = 79,38 - 0,24 \frac{[\text{Cu}]}{\lg P_{\text{S}_2}} + 0,43 (\lg P_{\text{O}_2})^2 - \frac{202,76}{(\lg P_{\text{O}_2})^2} + \frac{8,1}{\lg P_{\text{S}_2}} - 9,07 \frac{[\text{Cu}]}{(\lg P_{\text{O}_2})^2} + 11,2 \lg P_{\text{O}_2} + 3,84 \cdot 10^{-2} [\text{Cu}]^2 +$$

$$+ 2,43 \frac{[\text{Cu}]}{(\lg P_{\text{O}_2})} + \frac{0,574}{(\lg P_{\text{S}_2})^2}. \quad (69)$$

Зная состав исходной шихты и задавая составом штейна, получим

$$G_{\text{шт}} = (\text{Cu}_{\text{шт}} / [\text{Cu}]) I_{\text{Cu}}, \quad (70)$$

где  $I_{\text{Cu}}$  — извлечение меди в штейн;  $I_{\text{Cu}} \approx 0,97 \div 0,98$ . Балансовые уравнения по компонентам Fe, S имеют вид

$$\text{Fe}_{\text{шт}} = G_{\text{шт}} [\text{Fe}] / 100 + G_{\text{шл}} (\text{Fe}) / 100, \quad (71)$$

$$\text{S}_{\text{шт}} = G_{\text{шт}} [\text{S}] / 100 + G_{\text{шл}} (\text{S}) / 100 + 1/2 G_{\text{SO}_2} + G_{\text{S}_2}. \quad (72)$$

В расчетах окислительной плавки можно либо принимать постоянную (S), либо использовать зависимость [104]. Ввиду незначительного перехода серы в шлак при плавке достаточно богатых концентратов этот член невелик. Отметим, что в газовой фазе надо учитывать присутствие как  $\text{SO}_2$ , так и  $\text{S}_2$ .

Масса шлака равна

$$G_{\text{шл}} = 1,3 (\text{Fe}_{\text{шт}} - G_{\text{шт}} [\text{Fe}] / 100) + \text{SiO}_{2\text{шт}}. \quad (73)$$

Уравнение баланса кислорода имеет вид:

$$G_{\text{SO}_2} + 0,3 [\text{Fe}_{\text{шт}} - G_{\text{шт}} [\text{Fe}] / 100 + G_{\text{шл}} [\text{O}] / 100] = \frac{\Phi_{\text{д}} n_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2}}{10 \Phi_{\text{шт}}}, \quad \text{соответственно т/ч и м}^3/\text{ч}; \quad (74)$$

где  $\Phi_{\text{шт}}$ ,  $\Phi_{\text{д}}$  — потоки шихты и дутья;  $n_{\text{O}_2}$  — доля  $\text{O}_2$  в дутье;  $\rho_{\text{O}_2}$  — плотность кислорода. Как видно из рис. 26, величина  $P_{\text{O}_2}$  при плавке варьирует от нескольких микро- до нескольких миллипаскалей. В равновесном газе содержанием кислорода можно пренебречь.

Для замыкания системы уравнений материального баланса (68) — (74) необходимо ввести еще и зависимости, связанные с равновесием реакции (63), в которой величина  $a_{[\text{FeS}]}$  зависит от состава штейна, а  $a_{(\text{FeO})}$  — от состава шлака. Выбор этих ключевых величин подробно обсуждался ранее.

Решая систему уравнений материального баланса при заданной температуре, можно определить состав штейна и равновесного газа по величинам входных потоков. В ряде случаев решают обратную задачу: задают содержание меди в штейне и определяют необходимый расход кислорода на плавку.

Прежде чем перейти к рассмотрению теплового баланса процесса, рассмотрим, следуя [105], термодинамику распределения примесных элементов. Особенностью распределения примесных элементов является тот факт, что они практически не участвуют в формировании окислительного и сульфидирующего потенциалов. Предположим, что в результате расчета материального баланса плавки величины  $P_{O_2}$  и  $P_{S_2}$ , а также числа молей фаз  $n_{шт}$ ,  $n_{шл}$ ,  $n_{г}$  известны.

Рассмотрим равновесие в газовой фазе:



$$K_{(75)} = P_{MeO_{г}} / (P_{Me_{г}} P_{O_2}^{1/2});$$



Общее число молей металла в газовой фазе равно

$$n_{Me}^{г} = n_{г} \frac{P_{Me} + P_{MeO} + P_{MeS}}{P_{г}} n_{г} \frac{P_{Me}}{P_{г}} (1 + K_{(75)} P_{O_2}^{1/2} + K_{(76)} P_{S_2}^{1/2}). \quad (77)$$

Число молей металла в штейновой и шлаковой фазах определяется числом молей компонентов ( $n_{шт}$ ,  $n_{шл}$ ), величинами активностей ( $a_{Me}$ ,  $a_{MeS}$ ,  $a_{MeO}$ ) и коэффициентов активности ( $\gamma_{Me}^O$ ,  $\gamma_{MeO}^O$ ,  $\gamma_{MeS}^O$ ):

$$n_{Me}^{шт} = n_{шт} (a_{Me} / \gamma_{Me}^O + a_{MeS} / \gamma_{MeS}^O), \quad (78)$$

$$n_{Me}^{шл} = n_{шл} \cdot a_{MeO} / \gamma_{MeO}^O. \quad (79)$$

Учитывая, что  $a_{Me} = P_{MeO} / P_{MeO}^O$ ,  $a_{MeS} = P_{MeS} / P_{Me}^O$ ,  $a_{MeO} = P_{MeO} / P_{MeS}^O$ , а коэффициенты активности в силу малой концентрации примеси являются постоянными, получим:

$$n_{Me}^{шт} = n_{шт} \left( \frac{1}{P_{Me}^O \gamma_{Me}^O} + \frac{K_{(82)} P_{S_2}^{1/2}}{P_{MeS}^O \gamma_{MeS}^O} \right) P_{Me}; \quad (80)$$

$$n_{Me}^{шл} = n_{шл} \left( \frac{K_{(81)} P_{O_2}^{1/2}}{P_{MeO}^O \gamma_{MeO}^O} \right) P_{Me}. \quad (81)$$

Уравнения (77), (80), (81) можно представить в виде

$$n_i = A_i P_{Me}, \quad (82)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_{г} &= n_{г} (1 + K_{(75)} P_{O_2}^{1/2} + K_{(76)} P_{S_2}^{1/2}); \\ A_{шт} &= n_{шт} \left( \frac{1}{P_{Me}^O \gamma_{Me}^O} + \frac{K_{(76)} P_{S_2}^{1/2}}{P_{MeS}^O \gamma_{MeS}^O} \right); \\ A_{шл} &= n_{шл} \left( \frac{K_{(75)} P_{O_2}^{1/2}}{P_{MeO}^O \gamma_{MeO}^O} \right). \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Величины  $A_i$  в (83) зависят от переменных, определяющих основное равновесие, и физико-химических свойств элемента-примеси. Из уравнений (83) легко определить извлечение спутника в какую-либо фазу:

$$\epsilon_i = A_i / (A_{г} + A_{шт} + A_{шл}), \quad (84)$$

где индекс  $i$  относится к газу, штейну или шлаку.

В уравнение (84) не входит концентрация элемента-примеси в исходной шихте, что соответствует предположению о том, что примесь не оказывает влияния на формирование окислительного и сульфидирующего потенциалов системы. Отметим, что при решении системы балансовых уравнений на ЭВМ необходимость в двухступенчатом расчете по основным элементам и примесям, по существу, отпадает. Однако приведенный анализ позволяет ясно показать особенности распределения основных и примесных компонентов шихты. Независимость распределения металла-примеси от исходной концентрации может распространяться до довольно больших его содержаний. Так, например, коэффициент распределения цинка между штейном и шлаком ( $L_{Zn} = A_{шт} / A_{шл}$  в наших обозначениях) определяется практически только содержанием меди в штейне (см. гл. VII).

В предыдущих рассуждениях предполагалось, что температура плавки известна. Модели материальных равновесных потоков с заданной температурой могут дать содержательную информацию о влиянии отдельных факторов ( $T$ ,  $P_{SO_2}$ , %  $O_2$  в дутье) на тот или иной параметр процесса. На этом принципе построены модели распределения элементов (меди, цинка), рассматриваемые ниже.

Расчет температуры плавки для заданных значений входных параметров процесса связан с расчетом материального баланса. При определении состава газовой фазы, равновесной со шлаком и штейном, содержание в ней основных газовых компонентов ( $SO_2$ ,  $S_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ) зависит от температуры плавки.

В уравнении баланса по кислороду (74) не учтены такие кислородсодержащие газы, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Такой учет может быть сделан сравнительно просто, если известно количество топлива, используемого в процессе, и влажность шихты. В свою очередь, тепловыделение в реакционной зоне снижается при увеличении содержания низших оксидов и элементарной серы в газах. В ряде случаев содержанием этих компонентов можно пренебречь, при этом расчеты материального и теплового баланса резко упрощаются.

Схема расчета теплового эффекта процесса может быть упрощена, если в качестве начальных веществ рассматривать исходные минералы, а конечных — такие компоненты как  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д., не вводя конкретные реакции, приводящие к их образованию. Величина теплового эффекта равна

$$Q_p = \sum n_i^{\text{кон}} H_i^{\circ \text{кон}} - \sum n_i^{\text{нач}} H_i^{\circ \text{нач}}, \quad (85)$$

где  $n_i^{\text{нач}}$ ,  $n_i^{\text{кон}}$ ,  $H_i^{\circ \text{нач}}$ ,  $H_i^{\circ \text{кон}}$  — количества молей и энтальпии исходных и конечных компонентов. Отметим, что вычисление количества молей конечных компонентов должно производиться по уравнениям модели материального баланса при заданной температуре. В уравнение (85) входит и величина теплового эффекта испарения воды.

Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q_p(T) = Q_{\text{шт}}(T) + Q_{\text{шл}}(T) + Q_r(T) + Q_{\text{охл}}(T), \quad (86)$$

где  $Q_{\text{шт}}$ ,  $Q_{\text{шл}}$  — теплоты нагревания штейна и шлака от комнатной температуры до температуры процесса, учитывающие теплоты плавления и другие агрегатные превращения;  $Q_r$  — теплота нагрева газов от 298 К до температуры процесса;  $Q_{\text{охл}}$  — теплота, идущая на подогрев воды в охлаждающих элементах от температуры окружающей среды до температуры отходящей воды. Обычно разница составляет 5–20 К.

Величина  $Q_p(T)$  в ряде случаев может и не зависеть от температуры.

Для анализа правомерности применения рассмотренных выше моделей к плавке в жидкой ванне необходимо обсудить, хотя бы на качественном уровне, особенности гидродинамики барботажной ванны. Видимая неоднородность ванны, возникающая при боковом барботаже, привела к принципу ее расчленения на две различные зоны — зону фурменного факела и зону конвективного обмена [106]. Взаимодействие кислородсодержащего дутья с расплавом происходит лишь в зоне фурменного факела, в то время как исходная шихта загружается в зону конвективного обмена. Пути, по кото-

рым идет усвоение шихты, до конца не исследованы. Однако опробование различных горизонтов ванны выявило ее однородность и отсутствие видимого переокисления расплава в области интенсивного барботажа по сравнению с зоной конвективного обмена [11]. С другой стороны, усвоение кислорода дутья близко к 100 %. Столь полное усвоение кислорода дутья предполагает наличие в избытке окисляемого материала. Оценки потока расплава, подсосываемого в факел при барботаже, показывают, что состав штейна при взаимодействии с кислородом почти не изменяется. Открытым в настоящее время является вопрос о механизме усвоения серы, выделяющейся при диссоциации высших сульфидов. Частично этот вопрос обсуждается в гл. I. Применение модели равновесного выхода фаз оправдано большой величиной потока обмена между зонами.

В случае возгонки и перехода какого-либо компонента из расплава в газ в модели равновесного выхода фаз необходимо учитывать величину потока обмена. Это связано с тем, что степень превращения всех реагентов в этом случае невелика и зависит от соотношения между потоками дутья и расплава в фурменном факеле. Такая модель применительно к возгонке цинка рассматривается ниже в главе, посвященной переработке медно-цинковой шихты.

#### Глава IV

### ПРОГНОЗИРУЮЩАЯ МОДЕЛЬ ПОТЕРЬ МЕДИ СО ШЛАКАМИ В ПЕЧИ ПЖВ

Анализ потерь цветных металлов со шлаками является традиционной задачей. Обзор ранних работ, посвященных этой проблеме, приведен в [107]. Наиболее существенными качественными результатами в этой области можно считать выдвинутые в начале XX в. В.А. Ванковым представления о двух формах (оксидной и сульфидной) нахождения меди в силикатных расплавах и выявленную многочисленными исследованиями взаимосвязь между содержанием в шлаках меди и степенью их окисленности (содержанием магнетита). Эти взаимосвязи применительно к практике традиционных промышленных процессов плавки меди в шахтных и отражательных печах были детально проанализированы в исследованиях школы В.И. Смирнова.

В последнее десятилетие прогноз потерь меди со шлаками рассматривают как проблему расчета равновесия в системе штейн — шлак — газовая фаза [108, 109]. При этом выделение двух состояний ионов меди в силикатном шлаке (в ассоциации с ионами серы и кислорода) оказалось принципиальным для построения адекватной модели. Необходимо отметить, что ряд исследователей [110] пола-



гает, что медь в шлаке находится в атомарном состоянии. Авторы настоящей книги считают более правильными представления о сульфидной и оксидной формах существования меди в шлаках.

Необходимо отметить, что при вычислении содержания меди в шлаках по схеме сульфидной и оксидной растворимости, определяют содержание  $\text{CuO}_{0,5}$  и  $\text{CuS}_{0,5}$ . Это связано с тем, что расчеты основаны на данных исследований равновесия, обобщенных в терминах активностей компонентов  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeO}$  и т.д. Последовательная ионная модель шлаковых расплавов в настоящее время не построена. В то же время введение двух форм растворимости в виде  $\text{CuO}_{0,5}$  и  $\text{CuS}_{0,5}$  позволяет получить адекватное описание лабораторных и промышленных данных [87, 89].

Для построения модели авторами использован иерархический принцип перехода от простых систем с малым числом компонентов к более сложным. В соответствии с этим принципом сначала рассмотрим систему медь (медный сплав) — шлак — газовая фаза и, используя многочисленные экспериментальные данные, построим модель оксидной формы растворимости меди. Затем обрабатываем результаты экспериментов в системах штейн — шлак — газовая фаза и белый матт — шлак — газовая фаза. Используя модель оксидной растворимости, определим сульфидную растворимость меди и построим модель общей растворимости.

Проблему растворимости меди в бессернистых шлаках можно рассматривать с точки зрения фазовых равновесий в системе медь — шлак — газ. Состав шлака в общем виде может быть представлен как фигуративная точка в объеме диаграммы  $\text{CuO}_{0,5}\text{—FeO—FeO}_{1,5}\text{—SiO}_2\text{—CaO—AlO}_{1,5}$ . Оксиды других металлов, таких как  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MnO}$  и т.п., присутствуют в типичных медных шлаках в малых количествах, и эксперименты с подобными добавками проводили лишь в единичных случаях. Поэтому в настоящих расчетах шлак считали шестикомпонентным.

Итак, в рассматриваемой системе  $S$  присутствуют шесть элементов  $\mathcal{E}$  и три фазы  $\Phi$ : медь, шлак и газ, поэтому число степеней свободы равно

$$C = \mathcal{E} - \Phi + 2 = 6 - 3 + 2 = 5. \quad (87)$$

Полными можно считать экспериментальные работы, где определены все пять независимых переменных в случае шестикомпонентного шлака, четыре переменные для пятикомпонентного шлака и т.д. в соответствии с правилом фаз (87). Для универсальности дальнейшие рассуждения ведем для шлака с полным набором перечисленных оксидов.

Систему характеризуют восемь параметров:  $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$  (за стандартное принято давление, равное 0,1 МПа) а также содержание  $\text{Cu}_{0,5}$ ,

$\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_{1,5}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{AlO}_{1,5}$ , %. Разбиение этих восьми параметров на зависимые и независимые и выбор пяти независимых переменных могут быть осуществлены множеством способов, которые можно разделить на две группы: в первой не рассматривается трехвалентное железо в качестве независимой переменной, во второй данные о количестве  $\text{Fe}^{3+}$  используются как независимая переменная. Такое деление способов на группы объясняется тем, что содержание трехвалентного железа является, с одной стороны, сильно меняющимся параметром, а с другой — традиционные методики определения его содержания в шлаке слишком грубы (относительная погрешность анализа достигает 30–100 %). В этой связи понятно преимущество методов первой группы, не оперирующих этой неточно определяемой величиной как независимой переменной.

Если принять во внимание нормирующее выражение для состава шлака

$$\sum_{i=1}^n x_i = 100 \%, \quad (88)$$

где  $x_i$  — содержание шлакообразующего оксида, %;  $n$  — число оксидов в системе, а также то, что величина  $x_{\text{CuO}_{0,5}}$  является целевой функцией, то выбор независимых переменных становится однозначным:  $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в этом случае все содержание  $\text{Fe}$  в шлаке пересчитывается на  $\text{FeO}$ ) при условии

$$\% \text{FeO} + \% \text{SiO}_2 + \% \text{CaO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 100. \quad (89)$$

Из приведенных выше шести переменных лишь пять независимы согласно условию (88), но удобнее оперировать всеми шестью для возможности рассмотрения любых шлаковых систем.

При анализе литературы было выделено 14 работ, посвященных определению растворимости меди, в которых дана полная информация о состоянии системы. Список работ приведен в [89]. Общее количество опытов, принятых в расчеты, равно 427.

После обработки всего массива экспериментальных данных на ЭВМ было получено следующее уравнение регрессии:

$$\begin{aligned} Y_{\text{CuO}_{0,5}} &= -2,84 - 2,858 N_{\text{FeO}} - 1,517 N_{\text{SiO}_2} + 6,54 N_{\text{CaO}} + \\ &+ 4,54 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0,0721 \ln P_{\text{O}_2} + 3,95 \cdot 10^{-3} T, \end{aligned} \quad (90)$$

где  $N_i$  — мольные доли компонентов;  $P_{\text{O}_2}$  — выражено в атмосферах.

Все математические статистики уравнения (90) (коэффициент корреляции  $r = 0,863$ ; критерий Пирсона  $\chi^2 = 1,016$ ; критерий Стьюдента  $t = 11,05$ ; среднеквадратичное отклонение  $S = 0,257$ ;

коэффициент вариации  $W = 9,1 \%$ ) показывают, что модель хорошо (с доверительной вероятностью  $p = 0,95$ ) описывает экспериментальные данные.

Проверка нуль-гипотезы, предполагающей, что коэффициент активности меди в шлаке постоянен и не зависит от состава шлака, температуры и кислородного потенциала, показала, что эта гипотеза не верна с вероятностью 0,986. Таким образом, при расчетах растворимости меди в системе медь — шлак — газовая фаза мы обязаны принимать во внимание влияние перечисленных факторов на коэффициент активности оксида меди.

Для определения влияния температуры на содержание меди в шлаке необходимо фиксировать его состав и окислительный потенциал ( $P_{O_2}$ ). В этом случае (рис. 27) растворимость меди понижается с повышением температуры. Если же в опытах поддерживается постоянное отношение  $CO_2/CO$ , как в работе [111], то температурная зависимость растворимости меди в шлаках изменяется. Поскольку с повышением температуры при постоянном отношении  $CO_2/CO$  равновесное давление кислорода возрастает, это приводит к наблюдаемому экспериментально и прогнозируемому по модели увеличению содержания меди в шлаке.

Для построения зависимости растворимости меди в шлаке от парциального давления кислорода были зафиксированы температура и состав шлака. Вид полученной кривой приведен на рис. 28 [89].

Полученная зависимость отличается от выражения  $(Cu) \sim P_{O_2}^{1/4}$ . Это отличие объясняется влиянием  $Fe^{3+}$  на растворимость меди (точнее, на  $\gamma_{CuO_{0,5}}$ ), доля которого в шлаке повышается при увеличении  $P_{O_2}$ .

Влияние состава шлака на растворимость меди иллюстрируют зависимости, приведенные на рис. 29. Отличительной их чертой является то, что они построены при строго фиксированных условиях проведения модельного эксперимента. При их расчете были зафиксированы температура и парциальное давление кислорода.

Интересно отметить, что при добавке  $Al_2O_3$ , превышающей 10 %, был обнаружен минимум на кривой растворимости меди в шлаке при увеличении содержания  $SiO_2$ , соответствующий примерно 33–36 % кремнезема в шлаке. Однако значение этого эффекта достаточно мало и находится в пределах точности модели. Отметим, что ранее [112] подобный эффект был обнаружен экспериментально для общего содержания меди в шлаке.

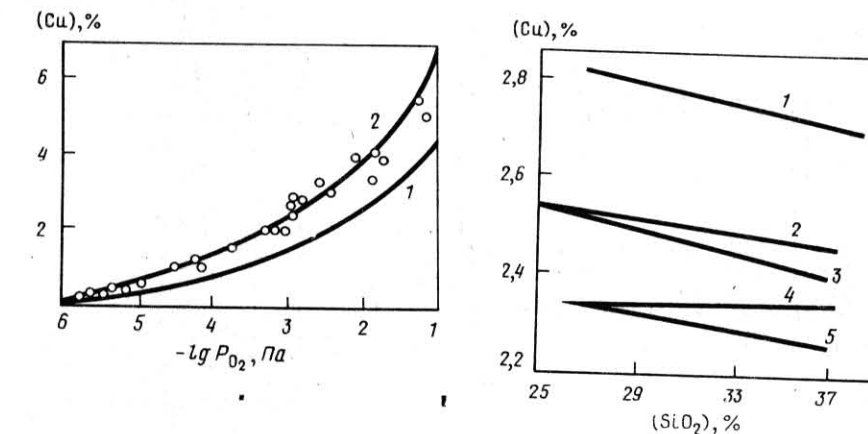


Рис. 28. Зависимость растворимости меди в шлаке от парциального давления кислорода при  $T, K$  [89]  
1 — 1573; 2 — 1473; ● — экспериментальные данные

Рис. 29. Влияние состава шлака на растворимость меди при  $P_{O_2} = 1$  мкПа и  $T = 1523 K$  (исходный шлак: 69,2 %  $FeO$ , 29,66 %  $SiO_2$ ):  
1 — добавка  $SiO_2$ ; 2 — добавка  $SiO_2$ ; 3 — замена  $SiO_2$  на  $FeO$ ; 4 — добавка  $SiO_2$ ; 5 — замена  $SiO_2$  на  $FeO$

При контакте шлака со штейном расчет активности усложняется. Нами применен метод, суть которого состоит в том, чтобы использовать известную диаграмму изоактивностей компонентов штейна [97]. Пользуясь ею, можно при заданном составе штейна определить активности компонентов  $Cu_2S$ ,  $FeS$ ,  $FeO$ . Далее, применяя полученные активности, строим систему реакций, из которой находим активность меди и парциальное давление  $P_{O_2}$  в газовой фазе [87]. Если эти параметры найдены, то можно применить схему расчета потерь меди с оксидами для системы медь — шлак — газ к системе штейн — шлак — газ и таким образом определить величину потерь меди в этой системе. Приравнивание активностей компонентов в штейне и шлаке основано на известном условии термодинамического равновесия.

Для проведения такого расчета необходимо выбрать независимые

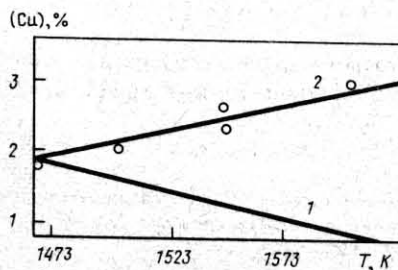


Рис. 27. Зависимость растворимости меди в шлаке от температуры:  
1 —  $P_{O_2} = \text{const}$ ; 2 —  $CO_2/CO = \text{const}$ ;  
x — экспериментальные данные [10]

переменные. Штейновую фазу при равновесии штейн — шлак — газ для достаточно богатых медью штейнов можно рассматривать в рамках четырехкомпонентной системы: Cu—Fe—S—O. Тогда по правилу фаз Гиббса число степеней свободы:  $C = 4 + 2 - 3 = 3$ . В качестве независимых выбраны следующие переменные: температура,  $K$ ; содержание меди в штейне, %; содержание  $SO_2$  в газах, %.

После обработки массива экспериментальных данных [90] было получено следующее уравнение:

$$\ln \gamma_{CuS_{0,5}} = -5,1395 - 0,6029 \ln P_{O_2} - 0,5138 \ln P_{S_2}, \quad (91)$$

где  $P_{O_2}$  и  $P_{S_2}$  выражены в атмосферах. Данное уравнение адекватно ( $r = 0,935$ ;  $\chi^2 = 3,56$ ;  $t = 13,47$ ;  $W = 11,08$  %).

Коэффициент вариации модели, равный 11,08 %, соответствует оцененному для эксперимента 10–15 %.

Большая величина коэффициента корреляции (0,935) подтверждает правильность выбора независимых переменных. Проверка нуль-гипотезы:  $\gamma_{CuO_{0,5}} = \text{const}$ , показала, что данная гипотеза не верна с достоверительной вероятностью 99,6 % ( $F_{H_0} = 7,69$ ).

Традиционными являются зависимости растворимости меди от состава штейна. В настоящей модели потери меди в оксидной и сульфидной форме рассматривали отдельно. При построении таких зависимостей необходимо задать состав шлака, температуру и содержание  $SO_2$  в газах. Для иллюстрации расчета был выбран шлак содержащий, %: 65 FeO; 25  $SiO_2$ ; 5 CaO; 5  $Al_2O_3$ .

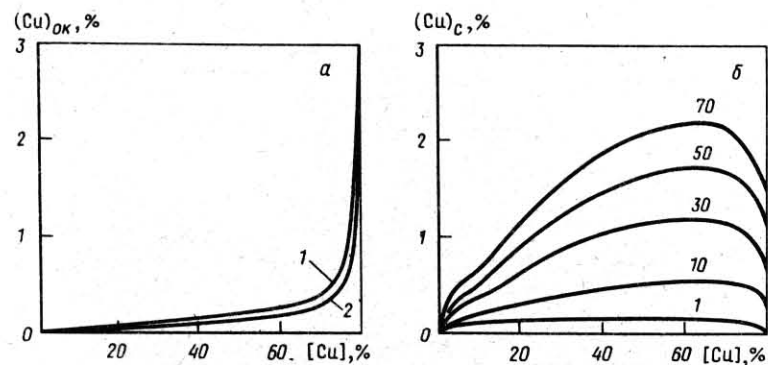


Рис. 30. Влияние состава штейна:

*a* — на оксидную растворимость меди при 1523 К (1 — 70 %  $SO_2$ ; 2 — 10 %  $SO_2$ ); *б* — на сульфидную растворимость меди при 1523 К; числа над кривыми — содержание  $SO_2$  в газах, % (объемн.)

Была выбрана температура, характерная для процесса ПЖВ ( $T = 1523$  К). Зависимости растворимости меди строили для разных значений  $P_{SO_2}$  от  $10^4$  до  $6 \cdot 10^4$  Па с шагом  $1 \cdot 10^4$  Па. Данные об изменении оксидной растворимости приведены на рис. 30, *a*, из которого видно, что оксидная растворимость меди слабо зависит от равновесного давления  $SO_2$ . С повышением содержания меди в штейне оксидная растворимость повышается почти линейно при росте  $[Cu]$  до 65–70 %, после чего происходит резкое увеличение растворимости меди в форме  $CuO_{0,5}$ . При контакте с белым маттом она достигает 3 % (для данных условий). Зависимость, полученная Нагамори [109], носит аналогичный характер.

Зависимость сульфидных потерь меди от содержания ее в штейне приведена на рис. 30, *б*, из которого видно, что кривая имеет максимум. Значение максимума приходится на 60–65 %  $[Cu]$ . С увеличением давления  $SO_2$  в газовой фазе сульфидные потери резко возрастают. Наличие максимума на таких зависимостях было качественно объяснено Нагамори [109]. Сульфидные потери зависят как от активности меди, которая увеличивается с ростом  $[Cu]$ , так и от активности серы, которая падает при возрастании  $[Cu]$ . Количественно сульфидные потери определяются соотношением  $(CuS_{0,5}) \sim \% S \cdot a_{Cu}$ , а произведение возрастающей и убывающей функции дает кривую с максимумом. Влияние содержания меди в штейне на общую растворимость меди в шлаках приведено на рис. 31.

Зависимость общей растворимости меди (складывающаяся из оксидной и сульфидной) от состава штейна может иметь экстремальный ход (см. рис. 31). Наличие или отсутствие такого хода зависит от соотношения форм растворимости меди. При низком парциаль-

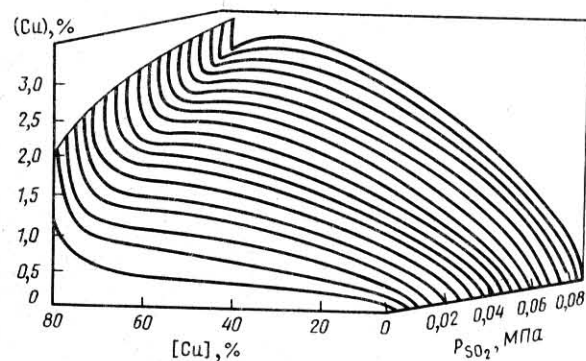


Рис. 31. Зависимость растворимости меди в шлаке (1523 К) от состава штейна и парциального давления диоксида серы

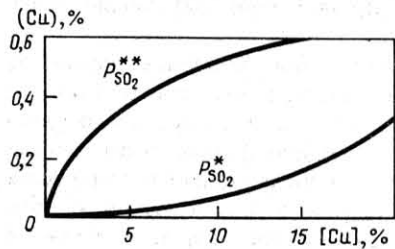


Рис. 32. Начальный участок кривой растворимости меди ( $P_{SO_2}^* \ll P_{SO_2}^{**}$ );  $T = 1523 \text{ K}$

ном давлении диоксида серы преобладает оксидная растворимость, и ретроградного хода зависимости не наблюдается; при высоком же значении  $P_{SO_2}$  на кривой растворимости возможны минимум и максимум. Естественно, что такой вид зависимости определяется и другими факторами, например составом шлака и температурой.

Интересно отметить, что предсказанный с помощью модели максимум растворимости меди экспериментально наблюдали в работе [113].

Начальный участок кривой растворимости меди в шлаках принимает различный вид в зависимости от парциального давления  $SO_2$  в системе. Влияние  $P_{SO_2}$  на форму кривой  $(Cu) = f([Cu])$  ранее не рассматривалось.

В ряде работ ставится вопрос о том, что разная форма кривой растворимости меди в шлаках связана с экспериментальными ошибками ряда авторов. Из построенной модели следует, что обе формы кривой растворимости возможны при различных содержаниях  $SO_2$

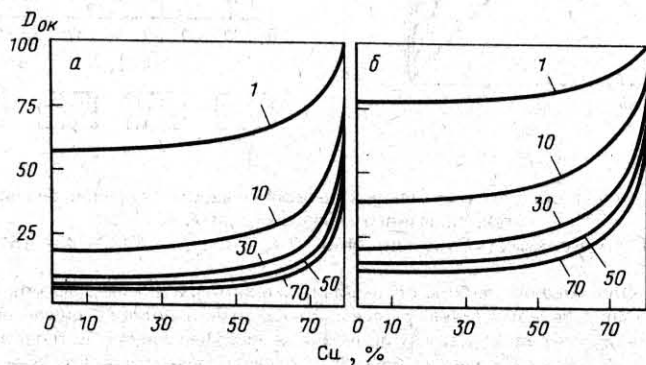


Рис. 33. Зависимость доли  $D_{ок}$  оксидной растворимости меди от состава штейна при  $T, \text{ K}$ :  
а — 1573; б — 1473 (числа над кривыми — %  $SO_2$ )

в газовой фазе. При этом один вид кривой (рис. 32) плавно переходит в другой при изменении  $P_{SO_2}$ .

На рис. 33 представлена зависимость доли оксидных потерь от состава шлака. Ее вид находится в качественном соответствии с данными В.А. Ванюкова, показавшего, что в шлаках возможно одновременное присутствие оксидной и сульфидной формы растворимости меди. При этом было отмечено, что в шлаках, соответствующих бедному штейну, медь, вероятно, находится в форме  $Cu_2S$ , в шлаках же, соответствующих богатому штейну или черновой меди, в форме  $Cu_2O$ .

Модель позволяет заранее предвидеть области выпадения магнетита и, таким образом, скорректировать технологический режим (рис. 34).

В настоящее время отсутствуют надежные данные для расчета содержания магнетита в шлаках. Попытка применить модель железо-

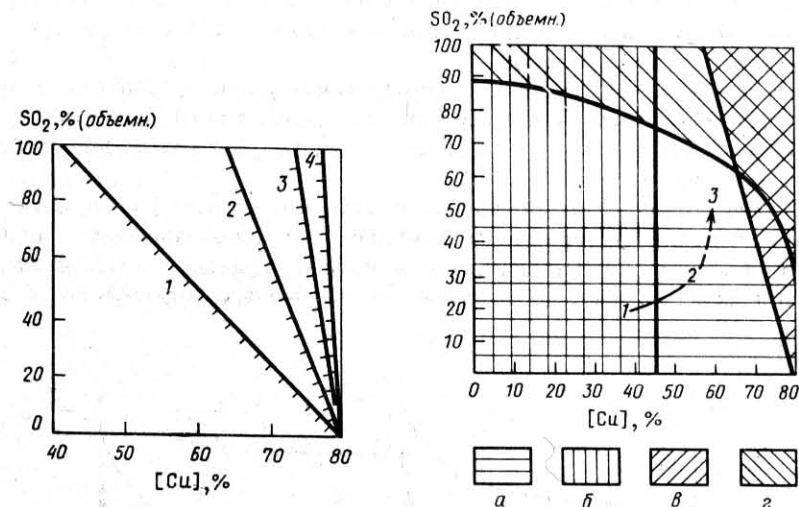


Рис. 34. Границы области нормальных технологических режимов без выпадения твердофазного магнетита при  $T, \text{ K}$ :  
1 — область гомогенных шлаков при 1453; 2 — 1473; 3 — 1493; 4 — 1513

Рис. 35. Обоснование выбора оптимальных технологических режимов ПЖВ:  
а — с бедными штейнами, невыгодные с точки зрения полного цикла получения черновой меди: плавка — конвертирование и неэффективные в тепловом отношении; б — с низким содержанием  $SO_2$  в газах, невыгодные с точки зрения тепловой работы печи и из-за трудности утилизации бедных газов; в — с получением гетерогенных по магнетиту шлаков (рассчитано по модели); г — с высокими потерями меди (рассчитано по модели); тенденция развития ПЖВ НГМК:  
1 — 1978; 2 — 1983—1985; 3 — рекомендация

силикатных шлаков [85] для определения содержания ( $Fe_3O_4$ ) не дала удовлетворительных результатов из-за ограниченной применимости модели к шлакам сложного состава. Вероятно, для прогнозирования содержания магнетита в шлаке необходимы дополнительные экспериментальные исследования. Однако для выявления областей выпадения магнетита важно знать не его содержание в шлаке, а его активность.

Модель позволяет прогнозировать активность магнетита при различных условиях плавки. Это дало возможность в совокупности с моделью растворимости меди оценить оптимальные технологические режимы плавки медного сырья на штейн [114].

Наличие оптимального режима любого процесса обусловлено противоположным влиянием факторов на решение основной задачи. При плавке на штейн такой задачей является максимально возможное извлечение меди. Выше было показано, что главными факторами, определяющими растворимость меди в шлаках, являются температура и парциальное давление сернистого ангидрида в системе. Поэтому задача выбора оптимального режима, с точки зрения извлечения, сводится в данном случае к определению диапазона варьирования указанных параметров.

Задачи уменьшения энергозатрат предполагают высокое обогащение дутья кислородом, что приводит к получению газов, богатых диоксидом серы. Одновременное рассмотрение полного технологического цикла плавки — конвертирование показывает выгоду получения богатых и сверхбогатых (вплоть до белого матта) штейнов. Однако развитие этих тенденций сдерживается, во-первых, резким ростом растворимости меди (см. рис. 31), во-вторых, возможной гетерогенизацией шлака (рис. 34).

Сопоставление рассмотренных факторов показывает, что наиболее близким к оптимальному для однозонного агрегата является режим с получением штейна (58–63 % Cu) и отходящих газов с содержанием 50–55 % диоксида серы (рис. 35).

В настоящее время на медеплавильных заводах наряду с отражательной плавкой (ОП) внедрены и внедряются автогенные процессы: взвешенная плавка (ВП), кислородно-факельная плавка (КФП), плавка в жидкой ванне (ПЖВ), автогенная плавка с погруженным в расплав кислородным дутьем (АП), КИВЦЭТ, процессы фирм "Норанда", "Мицубиси", Контоп (циклонная горелка + электроотстойник), плавка во вращающемся конвертере (ТВРС).

Вопрос о степени достижения равновесия между продуктами плавки следует решать конкретно для каждого технологического агрегата. При этом сопоставление прогнозируемой моделью равновесной растворимости и фактического содержания растворенной меди в шлаке может служить оценкой степени равновесности процесса.

Данные по прямому измерению растворимости меди в шлаках промышленных процессов довольно ограничены. Предварительное качественное сопоставление показывает, что для отражательной плавки (ОП), например, фактическая [110] и расчетная (по описанной выше модели) растворимости соответствуют друг другу, однако эти расчеты носят ориентировочный характер.

В настоящей работе предполагается, что все вышеперечисленные процессы (кроме случая, оговоренного особо) характеризуются равновесным распределением меди между штейном и шлаком. Для оценки растворенной меди применяли модель растворимости меди [87].

Сопоставление общего содержания меди в шлаке и ее растворимости позволяет определить долю механических потерь  $D_M$ :

$$D_M = \frac{(Cu)^{mex}}{(Cu)} = \frac{(Cu) - (Cu)^{раств}}{(Cu)} \quad (92)$$

При анализе результатов многолетних испытаний на агрегате ПЖВ Норильского ГМК установлено, что доля штейновых капель в надфурменной зоне зависит от удельной производительности печи.

Зависимость доли механических потерь от удельной производительности можно объяснить изменением времени пребывания шлака в агрегате, а следовательно, и времени осаждения взвешенных частиц штейна. Поэтому предположили, что отношение производительности к доле механических потерь, характеризующее интенсивность процессов разделения фаз в агрегате, будет относительно стабильно для каждого способа плавки [114]. Данное предположение было подтверждено статистически по результатам расчетов ряда режимов отражательной плавки и ПЖВ. Комплексный критерий интенсивности разделения фаз в агрегате можно определить выражением

$$K_{и} = P / (10 D_M), \quad (93)$$

где  $P$  — удельная производительность,  $t/(m^2 \cdot сут)$ ;  $D_M$  — доля механических потерь.

Коэффициент  $10 [t/(m^2 \cdot сут)]$  в формуле (93) введен для того, чтобы величина  $K_{и}$  для отражательной плавки была близка к единице. В этом случае численное значение предлагаемого критерия для любого процесса показывает, во сколько раз этот процесс интенсивнее процесса отражательной плавки, так как именно интенсивность разделения фаз во многом определяет интенсивность всего процесса.

Отметим, что для всех рассмотренных процессов растворимость меди, рассчитанная по модели, ниже, чем общее содержание меди в шлаке.

В работе [115] приведены 12 режимов плавки на штейн несколь-

Таблица 8. Растворимость меди в шлаках отражательной плавки

Режим	Содержание, %							
	[Cu] в штейне	(FeO)	(SiO <sub>2</sub> )	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(CaO)	(Cu)	(Cu) <sub>p</sub>	D <sub>M</sub>
1	78,80	10,9	42,9	11,8	23,4	2,30	0,62	0,734
2	68,00	22,3	38,3	10,9	20,3	1,10	0,31	0,721
3	63,50	34,3	36,2	10,1	11,8	1,40	0,31	0,782
4	58,65	38,0	34,0	6,6	2,0	0,82	0,34	0,591
5	61,10	33,7	37,7	6,7	15,0	0,57	0,29	0,499
6	45,90	50,9	30,9	7,2	2,5	0,60	0,25	0,591
7	45,90	49,8	34,5	7,7	1,3	0,52	0,25	0,519
8	35,7	46,0	37,3	6,9	4,7	0,44	0,19	0,567
9	25,0	48,7	37,1	9,9	1,5	0,37	0,15	0,605
10	22,0	41,3	36,5	5,1	1,7	0,36	0,14	0,623
11	19,3	66,7	37,9	8,5	1,7	0,27	0,12	0,538
12	17,2	35,7	38,3	8,6	1,3	0,27	0,11	0,606

ких агрегатов ОП. При этом не указаны два параметра: температура и давление SO<sub>2</sub> в газовой фазе. Величину P<sub>SO<sub>2</sub></sub> с большой долей достоверности для ОП можно принять в пределах 0,5–2,0 кПа. Предварительные расчеты показали, что вариация давления в таком диапазоне незначительно сказывается на значении равновесной растворимости меди. Поэтому давление SO<sub>2</sub> принимали равным 1 кПа. Характерная температура процесса 1523 К.

Таблица 9. Сопоставление условий раслаивания и основные показатели процес

Процесс	P, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	T, К	Содер
			[Cu]
ОП*	5	1523	61,1
ПЖВ*, 1978	50	1523	36,9
	50	1523	43,6
КФП* с электроотстойником	18	1573	64
	18	1573	48
Норанда	25	1473	70
ТВРС	25	1648	61
Контоп*	8	1523	72
	8	1523	54
АП Гипроникель	14	1523	23,3
ВП Оутокумпу	14,5	1553	65,2
КФП АГМК**	12	—	—

\* Среднее по нескольким наблюдениям. \*\* Данные прямого измерения раствора

Основные характеристики режимов приведены в табл. 8. Доля механических потерь в среднем для режимов 4–12 составляет 57 % общей величины потерь меди. Причем доля механических потерь D<sub>M</sub> довольно устойчива: средняя вариация этой величины составляет 10 % (отн.).

Интересно сопоставить полученные нами результаты с данными прямого измерения растворимости меди в промышленных шлаках ОП на Алмалыкском ГМК [110]. Доля механических потерь по данным [110] составляет 14–54 %. Полного совпадения величин, конечно, нет, но и согласно [110] доля растворимости в общей структуре потерь значительна. Поэтому можно утверждать, что доля потерь вследствие растворимости для ОП равна 40–50 % (соответственно доля механических потерь составляет 60–50 %).

Основные показатели некоторых автогенных процессов приведены в табл. 9, причем в ПЖВ пробы шлака отбирали с перетока до их отстаивания. Как и следовало ожидать, для всех современных автогенных плавов K<sub>и</sub> больше, чем для отражательной плавки.

Из табл. 9 видно, что процессы со спокойной ванной: ОП, ВП Оутокумпу, КФП АГМК имеют низкий критерий K<sub>и</sub>, равный 1–5. Для процессов с перемешиваемой ванной K<sub>и</sub> ограничен пределами 8–25. Можно утверждать, что для процессов с различным характером перемешивания ванны критерий K<sub>и</sub> может быть примерно одинаковым, т.е. изменение мощности перемешивания в определенных пределах мало влияет на долю механических потерь.

Так, в ТВРС и АП Гипроникель газовый поток проходит через

сов

жание, %

SO <sub>2</sub>	(Cu)	(Cu) <sub>p</sub>	D <sub>M</sub>	K <sub>и</sub>
1	0,57	0,29	0,5	1
20	0,65	0,55	0,2	25
20	0,86	0,62		
59	2,1	1,8	0,103	17,5
42,8	1,40	1,34		
22,5	4,62	1,02	0,78	3,2
82	4,7	3,44	0,27	9,2
38	1,3	1,13	0,091	8,7
24	1,1	1,05		
85	0,81	0,72	0,11	12,7
32,3	1,9	0,9	0,42	3,46
—	—	—	0,25	4,8

мости.

Таблица 10. Результаты балансовых испытаний ПЖВ НГМК в автогенном режиме

Номер пробы	[Cu] в штейн- не, %	SO <sub>2</sub> в штейн- %,	Состав шлака на перетопке, %				Расчет по модели, (Cu) м, %	(Cu) м, %	
			FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			Cu
1	56,0	32	59,1	28,0	4,6	2,5	1,11	0,58	0,53
2	53,5	32	61,5	25,6	4,0	2,6	1,55	0,55	1,00
3	55,9	32	62,0	26,0	4,2	2,5	0,95	0,58	0,37
4	56,0	32	60,7	26,8	4,2	2,5	1,10	0,59	0,51
5	56,4	32	62,0	25,8	3,9	2,5	1,10	0,59	0,51
6	58,3	35	60,5	27,2	4,2	2,4	0,95	0,65	0,30
7	57,4	36	59,5	28,3	4,6	2,6	0,83	0,65	0,18
8	58,8	38	58,9	28,8	4,8	2,7	0,73	0,68	0,05
9	57,4	36	60,6	27,5	4,5	2,6	0,82	0,64	0,18
10	47,2	39	60,6	27,6	4,4	2,5	0,78	0,52	0,26
11	58,8	37	58,8	28,9	4,4	2,4	0,77	0,68	0,09
12	58,1	34	56,5	30,2	4,6	2,3	0,94	0,64	0,30
13	57,3	34	56,5	30,3	4,5	2,3	0,89	0,62	0,27
14	59,1	34	59,0	28,6	4,3	3,0	0,72	0,65	0,07
15	55,8	34	59,9	27,8	4,3	3,0	0,89	0,60	0,29
16	59,3	32	57,6	29,3	4,5	3,2	0,84	0,63	0,21
17	58,6	38	57,9	29,1	4,4	2,8	0,95	0,68	0,27
18	57,2	32	56,0	30,5	4,7	2,7	0,90	0,60	0,30
19	55,6	41	59,4	28,3	4,5	2,3	0,74	0,66	0,08
20	56,7	40	59,6	28,0	4,3	2,2	0,78	0,67	0,11

21	53,3	40	59,4	28,3	4,3	2,3	0,75	0,62	0,13
22	52,5	40	56,9	30,1	4,6	2,3	0,77	0,61	0,16
23	55,3	41	57,4	29,6	4,5	2,3	0,82	0,66	0,16
24	50,1	42	57,0	29,5	4,5	2,5	1,17	0,58	0,59
25	50,9	43	57,1	29,9	4,5	2,8	0,75	0,60	0,15
26	52,1	35	57,9	29,2	4,5	2,9	0,82	0,56	0,26
27	47,3	34	52,6	31,8	4,9	2,9	1,73	0,48	1,25
28	46,9	34	52,2	32,7	5,1	3,0	1,17	0,48	0,69
29	47,9	34	51,6	32,5	4,9	3,0	1,63	0,49	1,14
30	45,7	34	51,1	33,0	5,0	3,0	1,55	0,46	1,09
31	56,0	35	56,6	30,1	4,4	1,8	0,92	0,62	0,30
32	59,3	38	59,0	28,6	4,2	1,6	0,87	0,70	0,17
33	60,3	34	61,4	26,8	3,7	1,5	1,22	0,68	0,54
34	63,3	34	64,0	24,9	3,2	1,4	1,19	0,73	0,46
35	58,0	38	61,1	26,4	—	1,4	1,46	0,72	0,74
36	58,0	38	60,9	26,5	—	1,4	1,44	0,72	0,72
37	59,4	38	58,1	28,1	—	1,4	1,86	0,74	1,12
38	57,8	36	58,0	28,0	—	1,4	1,93	0,70	1,23

Примечание. Механические потери (Cu) м рассчитаны по разности: (Cu)-(Cu)р.

расплав, сильно его перемешивая; в составе оборудования для осуществления процессов Контоп и КФП предусмотрены электроотстойники, обеспечивающие перемешивание за счет градиента температур в приэлектродном пространстве. В этих четырех случаях  $K_{и}$  примерно одинаков и составляет 8–12.

При увеличении мощности перемешивания улучшаются условия коалесценции штейновой взвеси, поэтому возрастает критерий  $K_{и}$ , т.е. уменьшаются относительные механические потери. Так, для ПЖВ, при разработке которого были приняты специальные меры с целью интенсификации коалесценции, значение  $K_{и}$  достигает 25. Это и является основной причиной получения более бедных шлаков в результате ПЖВ по сравнению с другими автогенными процессами.

Обращает на себя внимание технология "Норанда", характеризующаяся достаточно высокой мощностью перемешивания, но вместе с тем и низкой интенсивностью разделения фаз. Вероятно, это обусловлено тем, что при наличии богатых штейнов в процессе поддерживается сравнительно низкая температура, а это приводит (см. рис. 34) к выпадению твердого магнетита в виде взвеси. Такой вывод, сделанный на основании модели растворимости, подтверждается и прямыми измерениями содержания магнетита в шлаке процесса "Норанда" [102].

За время работы ПЖВ накоплен значительный объем данных в режиме нормальной эксплуатации. Представляет интерес анализ данных о ее работе с точки зрения снижения потерь цветных металлов. Это позволит надежно прогнозировать режимы плавки при проектировании новых печей плавки в жидкой ванне. Балансовые испытания агрегата ПЖВ Норильского ГМК в автогенном режиме были выполнены в июне 1983 г. На плавку поступила рядовая шихта НГМК. Производительность по шихте в этот период составляла 80 т/(м<sup>2</sup>·сут). Проведены 38 отборов проб основных продуктов из перетока окислительной зоны (без отстаивания) и химический анализ проб на основные компоненты. В период проведения испытаний постоянно осуществляли анализ газовой фазы на кислород, азот, сернистый ангидрид и диоксид углерода. Полученный состав газа не соответствовал истинному по двум причинам. Во-первых, отбор газов проводили из газового тракта печи, где они уже разбавлены подсосанным воздухом. Во-вторых, примененный хроматографический анализ не позволяет определить содержание паров воды в газах. Чтобы найти истинный состав газов, проведена процедура его корректировки с учетом указанных обстоятельств. Объем подсосов воздуха определен по содержанию кислорода в анализах газовой смеси, так как известно, что кислород в ПЖВ усваивается полностью и в газах, выходящих из расплава, отсутствует. Содержание паров воды в газах определяли, исходя из влажности шихты при ее загрузке.

Измерения показали, что температура глакового расплава на перетоке равна 1490 К.

В табл. 10 приведены анализы продуктов плавки и расчетные их значения при тех же режимах с использованием модели растворимости. Видно, что потери меди для каждого режима, рассчитанные по модели, меньше фактических потерь меди со шлаками, сопоставление которых с расчетными значениями ее растворимости позволило оценить механические потери до отстаивания шлака.

Средняя для приведенных в табл. 10 доля механических потерь (92) составила 0,3521. Критерий  $K_{и}$  из формулы (93), рассчитанный с учетом производительности в данный период работы агрегата, достигает 23,1. Сравнение критериев, рассчитанного по кампании в мае 1978 г. (см. табл. 10) и вышеприведенного, показывает, что для определения механических потерь в агрегате необходимо проводить статистическое усреднение выборки достаточно большого объема.

Все расчеты табл. 9 приведены нами по нормативно-балансовым показателям без учета зональности некоторых печей, так как подробные данные об условиях во многих агрегатах отсутствуют. Вместе с тем представлялось важным проанализировать процессы, приводящие к потерям меди в печи ПЖВ с учетом ее зольности.

Относительное расположение фурм и перетоков делит ванну печи

Таблица 11. Прогноз снижения парциального давления  $SO_2$  и растворимости меди при остывании шлака ПЖВ

Номер пробы	$P_{SO_2}^{эф}$ , кПа	(Cu), %	Номер пробы	$P_{SO_2}^{эф}$ , кПа	(Cu), %
1	18,84	0,473	20	23,95	0,486
2	18,84	0,446	21	23,95	0,473
3	18,84	0,475	22	24,34	0,515
4	18,84	0,476	23	24,73	0,450
5	18,84	0,484	24	25,52	0,463
6	20,80	0,526	25	20,81	0,440
7	21,59	0,516	26	20,02	0,376
8	22,77	0,545	27	20,02	0,372
9	21,39	0,516	28	20,02	0,382
10	23,16	0,406	29	20,02	0,360
11	21,98	0,543	30	20,81	0,496
12	20,41	0,516	31	21,77	0,566
13	20,02	0,502	32	20,41	0,564
14	20,02	0,524	33	20,41	0,619
15	20,41	0,484	34	22,77	0,592
16	19,12	0,515	35	23,95	0,533
17	22,77	0,544	36	22,77	0,591
18	19,24	0,488	37	22,77	0,612
19	24,34	0,519	38	21,59	0,575



на две зоны: надфурменную и подфурменную. В надфурменной зоне протекают процессы плавления шихты, образования штейновой взвеси и укрупнения штейновых капель в результате развитой коалесценции. В этой зоне образование газовой фазы, близкой к равновесной, определяется как аппаратным оформлением процесса, так и особенностями кинетики реакций при плавке в условиях барботажа.

Прямые замеры температуры в области фурм и на перетоке (т.е. после прохождения расплавом подфурменной зоны) показали, что шлак охлаждается на 20–30 К. Поэтому равновесное давление  $SO_2$  будет уменьшаться за счет смещения реакции  $3(Fe_3O_4) + [FeS] = 10(FeO) + SO_2$  влево. Полный расчет по результатам балансовых испытаний ПЖВ показал, что за счет снижения температуры величина парциального давления сернистого ангидрида снижается в среднем в 1,6–1,7 раза (табл. 11). В результате уменьшается растворимость меди (в среднем с 0,55–0,7 до 0,36–0,5 %), а часть уже растворенной меди будет выделяться, вероятно, в виде мелких штейновых капель. Поэтому необходимо дополнительное обеднение шлаков в отстойнике с восстановительной атмосферой, которая позволит предотвратить окисление и растворение выделившихся штейновых частиц.

В настоящее время выпуск шлака из печи осуществляется из шлакового сифона. Увеличение его площади повысит время пребывания шлакового расплава в нем, а значит, и время осаждения взвешенных штейновых капель. Результаты, полученные нами и рассмотренные выше, позволяют рекомендовать площадь сифона ПЖВ, равную 8–10 м<sup>2</sup>.

## Глава V

### ОСВОЕНИЕ ПЛАВКИ В ЖИДКОЙ ВАННЕ МЕДНОГО СЫРЬЯ НА НГМК

В 1977 г. на опытно-промышленном агрегате ПЖВ с площадью ванны в области фурм 23 м<sup>2</sup>, построенном на НГМК, были начаты регулярные промышленные испытания процесса плавки в жидкой ванне с использованием сульфидного медного никельсодержащего сырья. С 1 января 1982 г. опытно-промышленная установка ПЖВ-20 принята в промышленную эксплуатацию. За время ее работы накоплен большой положительный опыт эксплуатации, отработаны различные технологические режимы, усовершенствованы отдельные узлы и детали печи с целью повышения их надежности, долговечности, создан и обучен коллектив металлургов, полностью освоивший новый технологический процесс.

### 1. Основное и вспомогательное оборудование комплекса ПЖВ-20 на НГМК

Основное и вспомогательное оборудование комплекса плавильного агрегата для плавки в жидкой ванне состоит из: узла загрузки шихты; плавильного агрегата с газоходной системой; копильника отвального шлака; копильника (миксера) штейна; оборудования для транспортировки расплавов (штейна и шлака); систем подачи в печь воздуха, технического кислорода, природного газа и воды для охлаждения кессонированных элементов.

На рис. 36 приведена схема цепи аппаратов комплекса ПЖВ-20.

Компоненты шихты подаются по транспортерному тракту из шихтового отделения в бункеры печи, оборудованные ленточными питателями с лентой шириной 1200 мм. Привод питателей оснащен электродвигателями постоянного тока. Диапазон регулирования частоты вращения электродвигателей от 2 до 20 с<sup>-1</sup>, что соответствует скорости загрузки шихты 12–48 т/ч. Более чем 8-летний опыт эксплуатации этих питателей показал, что они в максимальной степени удовлетворяют требованиям процесса по непрерывности загрузки, количеству загружаемой шихты, надежности работы.

Для загрузки шихты в печь используются две независимые транспортерные цепочки, обеспечивающие плавку шихты заданного состава. При необходимости печь может работать в течение 6–8 ч по одной цепочке. Шихта с транспортеров через две сводовые тетки загружается в печь. Для оперативного управления составом шихты

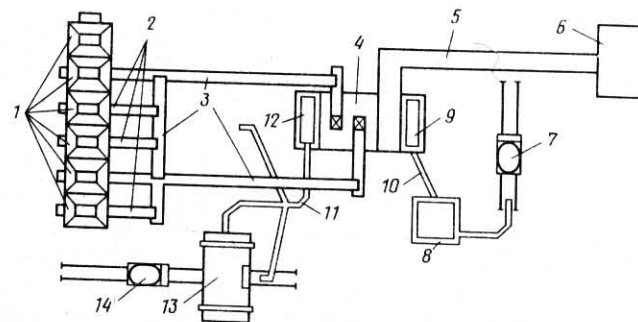


Рис. 36. Схема цепи аппаратов комплекса ПЖВ-20:  
1 — бункера шихтовые; 2 — ленточные питатели; 3 — транспортеры; 4 — печь ПЖВ-20; 5 — газоход с пылевой камерой; 6 — сборный боров отражательного отделения; 7 — шлаковоз; 8 — копильник шлака; 9 — шлаковый сифон; 10 — шлаковый желоб; 11 — штейновый желоб; 12 — штейновый сифон; 13 — копильник штейна; 14 — штейновая тележка

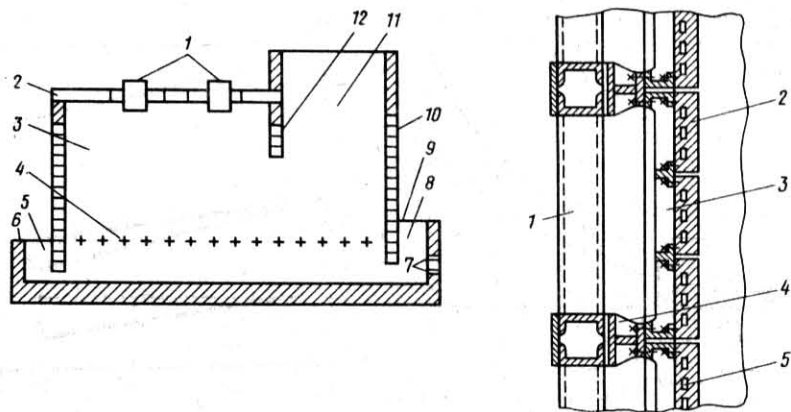


Рис. 37. Продольный разрез печи ПЖВ-20:

1 — загрузочные отверстия; 2 — свод; 3 — шахта печи; 4 — фурмы; 5 — штейновый сифон; 6 — подина; 7 — шпурь для скоростного выпуска расплава; 8 — шлаковый сифон; 9 — сливной порог шлакового сифона; 10 — торцевые стенки кессонированного пояса; 11 — аптейк; 12 — перегородка

Рис. 38. Фрагмент разреза печи ПЖВ-20 по кессонированному фурменному поясу: 1 — несущий каркас; 2 — кессон; 3 — рама; 4 — упоры; 5 — канал хладагента

у печи установлены бункера с питателями, в которые составляющие шихты загружают в чистом виде.

Печь ПЖВ-20 представляет собой прямоугольную шахту шириной 2,3, длиной 10 и высотой 6,5 м; площадь сечения шахты в области фурм  $23 \text{ м}^2$ . К горну с торцевых сторон примыкают соединенные с ним штейновый и шлаковый сифоны. Для аварийного выпуска шлака и штейна (рис. 37) служат шпуры. Фундамент печи ленточный, железобетонный. Каркас горна печи металлический, самонесущий.

Под печи и сифонов выложен из трех рядов хромомagneзитового кирпича на шамотной засыпке. Кладка стен горна печи и сифонов выполнена также из хромомagneзитового кирпича, а на уровне 900 мм от подины в кладке стен горна печи и шлакового сифона применены закладные кессоны из квадратных медных цельнотянутых глассажных труб различной конфигурации.

Шахта печи имеет кессонированный пояс высотой 3900 мм, состоящий из трех рядов кессонов специальной конструкции, обеспечивающий теплосъем не менее  $25,1 \cdot 10^5 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Торцы печи до уровня третьего ряда кессонов набраны из глассажных медных труб  $65 \times 65 \text{ мм}$  с отверстием диаметром 25 мм.

Кессоны печи ПЖВ-20 выполнены в виде прямоугольной плиты

( $600 \times 1300 \text{ мм}$ ) толщиной 80–100 мм и соединены в секции, каждая из которых оборудована общей рамой. При этом все смежные секции скреплены между собой в вертикальном и горизонтальном направлениях и жестко связаны с несущим каркасом. На рис. 38 показан фрагмент разреза печи по кессонированному поясу.

Применены два типа кессонов: фурменные и рядовые. Рядовой кессон отличается от фурменного только отсутствием гнезда для установки фурменного патрубка.

Кессоны, как фурменный, так и рядовой, могут быть литыми из электролитной меди с залитыми медными змеевиками или же из прокатанных медных плит различной толщины. На рис. 39 показан фурменный кессон печи ПЖВ-20, изготовленный из катаной медной ленты. Несмотря на некоторое усложнение технологии изготовления (сверловка горизонтальных и вертикальных каналов, обварка заглушек и т.д.) и общее удорожание, такие кессоны наиболее надежны

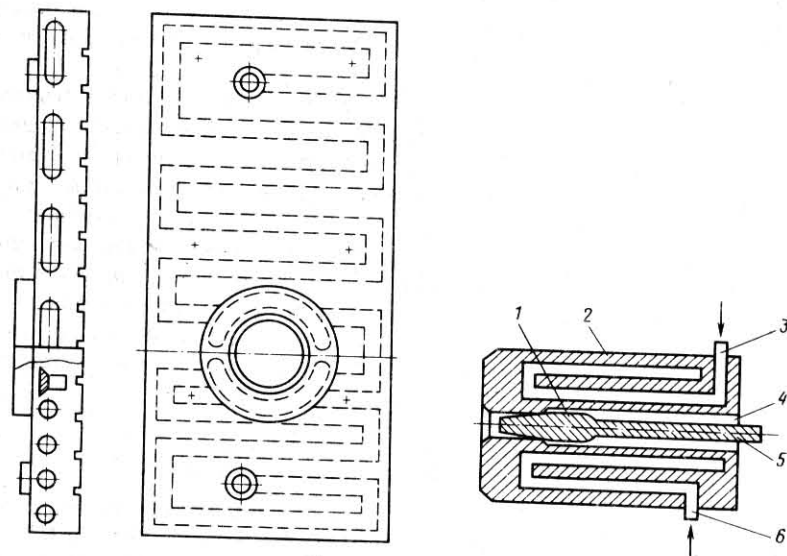


Рис. 39. Кессон фурменный печи ПЖВ-20:

1 — плита; 2 — заглушка; 3 — штуцер; 4 — кольца; 5 — фурменное гнездо; 6 — паз для удержания гарнисажа; 7 — водяной канал

Рис. 40. Медный водоохлаждаемый патрубок боковой погруженной фурмы печи ПЖВ-20:

1 — цилиндро-конический наконечник (притычка); 2 — корпус; 3 — канал подвода воды; 4 — канал подачи дутья; 5 — металлический стержень; 6 — канал выхода воды

и долговечны. Кладка шахты печи выше кессонированного пояса выполнена из хромомagneзитового кирпича.

По первому нижнему ряду кессонированного пояса с обеих сторон печи установлены водоохлаждаемые фурмы из ковanej меди. Конструкция фурм позволяет подавать в расплав, помимо воздушно-кислородной смеси, сырой природный газ, а при необходимости и отключать дутье без заливки фурменного канала расплавом. Для повышения надежности работы кессонированного пояса шахты печи, обеспечения полноты разделения шлака и штейна в подфурменной зоне, фурмы расположены над подиной на высоте 1665 мм. Ось фурм разделяет шахту печи на две зоны: надфурменную и подфурменную.

На рис. 40 показан медный водоохлаждаемый патрубок боковой погружной фурмы печи ПЖВ-20. Конструкция патрубка позволяет при необходимости останавливать печь без выпуска расплава, для чего в осевой канал подачи дутья вводят стальную пробку конической формы (притычку). Коническая часть ее закрывает устье фурмы без зазора, предотвращая заливку расплавом. После этого с помощью задвижки, установленной на фурменном рукаве, перекрывают доступ дутья в осевой канал. При запуске фурмы выдергивают притычку, подают дутье и ломиком пробивают настывший, образовавшийся в устье фурмы.

Свод печи съемный, кессонированный с отверстиями для загрузочных течек. Аналогично выполнены своды штейнового и шлакового сифонов.

В зависимости от вида остановок используют аварийные шпурьы шлакового сифона, установленные на разных уровнях от пода печи (1200 и 600 мм).

Для снижения пылеуноса в шахте печи при входе в аптейк установлена водоохлаждаемая перегородка, набранная из глиссажных труб, высотой 700 мм, закрепленная на своде печи.

Отходящие газы из печи поднимаются по вертикальному газоходу — аптейку прямоугольного сечения, выполненному из огнеупорного кирпича.

К аптейку примыкает кессонированная пылевая камера, где брызги расплава и пыль, уносимые газовым потоком, охлаждаются, закаливаются и улавливаются. Свод аптейка и пылевой камеры кессонированный, съемный.

Из пылевой камеры отходящие газы по газоходу диаметром 2500 мм, футерованному шамотным кирпичом, отводятся в общий бор. Для регулирования разрежения на выходе из печи в газоходе установлена дроссельная заслонка.

За счет резкого падения скорости газового потока в пылевой камере крупная фракция пыли осаждается в бункерную часть камеры

3461

и периодически выгружается шнеком в оборотный пылевой бункер. Бункеры газохода очищают от пыли раз в трое суток. Пыль выгружают в кубели и переводят в оборотный пылевой бункер, который по мере наполнения разгружается через пылевой затвор в думпкары в шихтовое отделение.

Штейн из печи ПЖВ-20 непрерывно удаляется через штейновый сифон и по обогреваемому газовыми горелками желобу поступает в копильник штейна (миксер), где накапливается и периодически выпускается в ошлакованные ковши.

Для транспортирования штейна в ковшах используют штейновые тележки. Штейн, вывезенный в главный пролет мостовым краном, заливается в конвертер для продувки на черновую медь.

Кожух миксера для штейна — это стальной цилиндр, имеющий отверстие для горловины и два осевых отверстия по торцам для носка заливочного желоба и горелочного устройства. Миксер футерован хромомagneзитовым кирпичом и отапливается газовой горелкой (расход природного газа 100—150 м<sup>3</sup>/ч). Привод миксера и поворотное устройство такие же, как у обычного горизонтального конвертера.

Для удаления топочных газов над горловиной миксера и ковшом в месте слива установлен зонт, соединенный с вытяжной вентиляцией. Газы через свечу выбрасываются в атмосферу.

Шлак из печи ПЖВ-20 непрерывно удаляется через шлаковый сифон и по обогреваемому кессонированному переточному желобу поступает в копильник шлака, где накапливается и периодически выпускается в чаши железнодорожных шлаковозов. Вместимость чаши 16,5 м<sup>3</sup> (масса шлака 37,5 т). Шлаковозы к месту слива на шлаковый отвал транспортируются тепловозами. Поскольку шлаковый копильник частично работает и как отстойник, примерно раз в трое суток из него через специальное шпуровое устройство выпускают 10—12 т штейна того же состава, что и из плавильной зоны печи. Этот штейн сливают в пруд оборотных материалов и затем в холодном виде загружают для переработки в конвертеры.

Копильник шлака представляет собой стационарную прямоугольную емкость полезным объемом 25 м<sup>3</sup>. Фундамент копильника столбчатый, каркас металлический. Подина копильника выполнена из трех рядов огнеупорного кирпича в виде обратной арки, стены — из хромомagneзитового кирпича с водоохлаждаемыми медными закладными кессонами на уровне расплава. В передней торцевой стенке установлены три газовой горелки; расход газа 120—150 м<sup>3</sup>/ч на каждую. В задней торцевой стенке находится окно для ввода переточного желоба, по которому из печи непрерывно поступает шлак. В боковой стенке установлена медная литая кессонированная втулка для выпуска шлака и шпур для выпуска отстоявшегося в

копильнике штейна. Свод копильника подвесной из хромомагнетитовых блоков толщиной 460 мм. Отвод топочных газов от копильника шлака осуществляется по газоходу диаметром 1020 мм, футерованному шамотным кирпичом и снабженному дроссельной заслонкой для регулирования тяги.

Газовое оборудование печи ПЖВ-20 предназначено для подачи природного газа в плавильную зону печи, а также для обогрева сифонов, копильников и желобов перетока.

Природный газ от магистрального газопровода под давлением 0,6–0,8 МПа подается на газорегуляторный пункт (ГРП), где давление газа понижается до 0,335–0,340 МПа и из общецехового коллектора поступает на газорегулирующую установку (ГРУ) печи ПЖВ-20, от которой природный газ подается в две системы — на плавку и на отопление.

Печь ПЖВ-20 снабжается технологическим воздухом, подаваемым под давлением 0,31–0,34 МПа из коллектора конвертерного отделения. Воздухопровод обеспечивает расход воздуха до 15000 м<sup>3</sup>/ч. Для обогащения дутья печи ПЖВ-20 применяют технологический кислород (92–95 % O<sub>2</sub>), который поступает на узел смешения с воздухом после кислородорегулирующей установки. Давление кислорода перед узлом смешения должно быть на 0,02 МПа выше давления технологического воздуха. Практически после регулирующего клапана давление кислорода поддерживается на уровне 0,34–0,36 МПа.

Для охлаждения кессонированных элементов печи ПЖВ-20 используют техническую воду из системы оборотного водоснабжения завода. Расход воды на печь (при P = 0,8–1,0 МПа) составляет 600–700 м<sup>3</sup>/ч.

## 2. Характеристика исходных шихтовых материалов и основных технологических продуктов плавки

Плавка в жидкой ванне дает возможность перерабатывать сырье различного состава: рудный флотационный медный концентрат влаж-

Таблица 12. Химический состав компонентов шихты ПЖВ, %

Компоненты шихты	Cu	Ni	Fe	S
Медный концентрат	20,7–22,3	1,5–1,8	39–40	33–34
Селективная руда	19–22	2,5–3,0	36–38	28–30
Медьсодержащие оборотные материалы	7,0–16,0	1,0–2,0	41,0–46,0	5,0–8,0
Огарок медного концентрата	21,0–23,7	1,6–1,9	35,0–39,0	0,6–1,3
Песчаник	—	—	1,3–2,6	—

Таблица 13. Физические характеристики компонентов шихты

Компоненты шихты	Влажность, %	Насыпная масса, т/м <sup>3</sup>	Угол естественного откоса, град	Крупность
Медный концентрат	7,0–8,0	2,3	60–65	90 % класса –1,25 мкм
Селективная руда	4,0–6,0	2,6–2,7	60–65	–1:50 мм
Медьсодержащие оборотные материалы	3,0–4,0	3,0–3,2	45–50	1 ±25 мм
Огарок медного концентрата	4,0–6,0	2,6	60	80–82 % класса –1,25 мкм
Песчаник	4,5–6,0	2,3–2,35	55–60	–1,0:100 мм

ностью 6–8 % или крупнокусковую селективную медную руду на штейны заданного состава.

Химический состав материалов, входящих в состав шихты ПЖВ, приведен в табл. 12.

Физические характеристики компонентов шихты приведены в табл. 13.

Основными продуктами плавки сульфидного медного сырья в жидкой ванне являются: штейн для переработки в конвертерном отделении на черновую медь; отвальный шлак; пыль из пылевой камеры и газоходов; отходящие газы.

Химический состав штейна печи ПЖВ-20, %: 40–50 Cu; 4,5–5,5 Ni; 20–27 Fe; 23,6–24,3 S; 2,5–3,0 — прочие.

Температура штейна на выходе из печи 1423–1473 К.

Химический состав отвального шлака, %: 0,55–0,65 Cu; 0,13–0,22 Ni; 0,03–0,05 Co; 43,7–45,8 Fe; 0,9–1,2 S; 29,0–31,5 SiO<sub>2</sub>; 1,7–2,4 CaO; 1,2–1,6 MgO; 4,2–4,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Температура отвального шлака на выходе из печи 1523–1573 К, плотность при 1473 К составляет 3,2–3,4 т/м<sup>3</sup>.

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	Прочие
0,5–0,9	0,4–0,8	0,4	0,3	0,8	До 1,5
3,2–4,0	1,4–1,6	0,6–1,4	0,9–1,2	—	До 3,5
16,0–21,0	0,7	0,7	1,3	12,8	—
10,0–18,0	0,8	0,6	1,0	17,9	2,2
78–80,0	0,7–1,2	0,3–0,6	—	—	1,8–3,5

Таблица 14. Гранулометрический и химический состав газоходной пыли по

Крупность, мм	+0,815	-0,815÷+0,2	-0,2÷+0,16
Доля класса, %	30,63	24,38	6,87
Содержание в данном классе, %:			
Cu	8,39	9,91	15,85
Ni	0,74	0,997	1,65
Fe	39,7	39,75	40,55
S	1,21	1,76	3,05
SiO <sub>2</sub>	22,31	20,37	13,87

Гранулометрический и химический состав пыли из газоходов приведен в табл. 14.

Физические характеристики пыли печи ПЖВ-20: насыпная масса пыли 2,6 т/м<sup>3</sup>; угол естественного откоса 50°; крупность 90–92 % класса -1,0 мкм.

Химический состав отходящих газов, % (объемн.): 18–40 SO<sub>2</sub>; ≥ 0,5 SO<sub>3</sub>; 1–8 O<sub>2</sub>; 5–7 CO<sub>2</sub>; 25–33 H<sub>2</sub>O; 46–50 N<sub>2</sub>.

Наличие свободного кислорода в отходящих газах является следствием подсосов воздуха через загрузочные точки, лючки, кладку печи и аптейк. Температура отходящих газов в аптейке 1473 К. Повышение степени обогащения дутья приводит к снижению количества отходящих газов и соответственно к повышению содержания диоксида серы в них.

### 3. Запуск печи в работу

Запуск плавильного агрегата после капитального ремонта или остановки его с полным выпуском расплава осуществляется заливкой в печь по заливочному желобу 10–12 м<sup>3</sup> горячего штейна, выплавленного в отражательных печах. Уровень штейна в горне печи при этом должен быть выше переточного штейнового канала. Заливают также 15–20 м<sup>3</sup> конвертерного шлака так, чтобы общая высота ванны была на 50–100 мм ниже оси фурм. После заливки расплава в печь увеличивают обогащение дутья кислородом и поднимают уровень расплава до фурм и выше, применяя периодическую загрузку шихты. В это время на огневых поверхностях кессонированных элементов образуется гарнисаж, который надежно защищает их от воздействия тепловых нагрузок и эрозии. При повышении избыточного давления дутья перед фурмами до 0,07–0,08 МПа устанавливают рабочий дутьевой режим и включают непрерывную загрузку шихты. Запуск печи считается завершённым с установлением непрерывной выдачи шлака и штейна.

Если по каким-либо причинам нельзя залить расплав в печь, то на

классам крупности

-0,16÷+0,1	-0,1÷+0,063	0,063	Среднее
16,69	13,15	8,08	100
17,59	23,28	25,19	13,66
1,69	2,0	2,02	1,25
41,28	41,15	38,76	40
2,67	2,12	2,85	1,91
10,1	5,04	2,84	18,65

рабочий режим ее можно вывести методом постепенного наплавления шихты. Этот метод запуска плавильного агрегата ПЖВ-20 был успешно освоен НГМК на начальном этапе освоения процесса. Ввиду большой продолжительности такого способа запуска печи (~ 2 сут) в ходе последующих испытаний он был заменен форсированным запуском заливкой расплава, общая продолжительность которого составляла 10–14 ч.

### 4. Управление технологическим процессом плавки в жидкой ванне

Управление процессом плавки в жидкой ванне может осуществляться изменением входных параметров: расхода дутья и степени его обогащения технологическим кислородом; расхода вдуваемого в расплав природного газа; расхода и состава загружаемой шихты.

Для выбора технологического режима процесса плавки создана балансовая математическая модель процесса ПЖВ, с помощью кото-

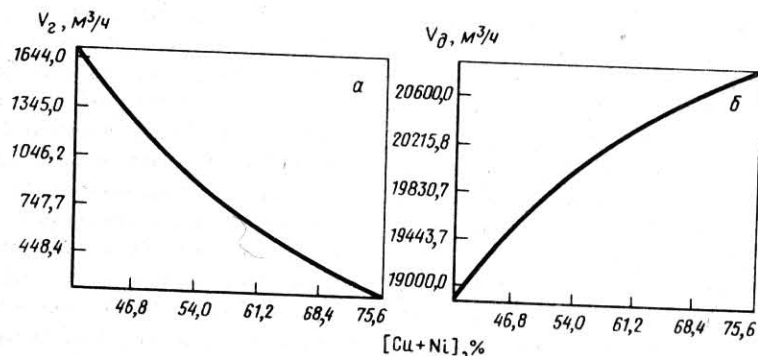


Рис. 41. Расход газа  $V_g$  (а) и общий объем дутья  $V_d$  (б), подаваемого на плавку. В обоих случаях производительность 52 т/ч, в дутье 60 % O<sub>2</sub>

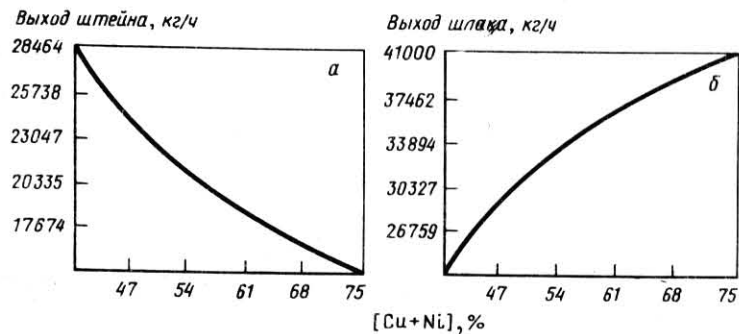


Рис. 42. Выход штейна (а) и шлака (б)

рой получены основные зависимости между технологическими параметрами процесса. Расчетные зависимости, характерные для процесса плавки в жидкой ванне на НГМК, приведены на рис. 41–45. Адекватность работы модели процесса ПЖВ проверяли при отработке режимов плавки на промышленном агрегате ПЖВ.

Приведенные на рис. 41–45 зависимости характеризуют возможность регулирования плавки в условиях НГМК. Поддерживались постоянными следующие технологические параметры процесса: температура 1573 К, содержание  $\text{SiO}_2$  в шлаке 30 %, содержание кислорода в дутье 60 %, расход руды и концентрата по 26 т/ч (их составы были приведены ранее). Содержание никеля в штейне составляло 3–6 %.

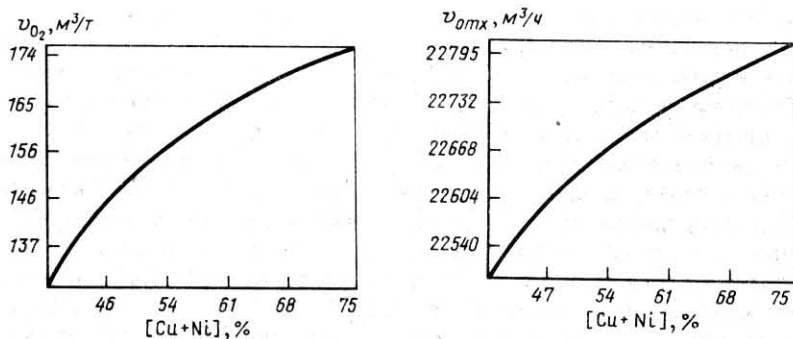
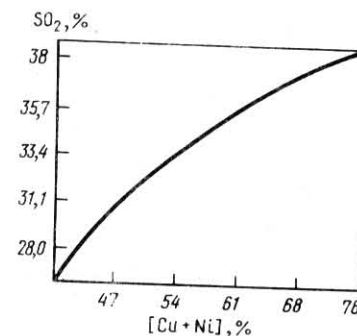


Рис. 43. Удельный расход кислорода  $v_{\text{O}_2}$  на 1 т перерабатываемой шихты

Рис. 44. Общий объем  $V_{\text{отх}}$  отходящих газов

Рис. 45. Содержание  $\text{SO}_2$  в отходящих газах



Как видно из рисунков, процесс ПЖВ позволяет получать штейны различной степени обогащения. Выбор того или иного состава получаемого штейна определяется текущими требованиями производства.

Состав штейна регулируют поддержанием на определенном уровне соотношения загрузка — расход кислорода, поступающего с дутьем; температуру расплава подбирают изменением количества загружаемой шихты, объема подаваемого на плавку природного газа, либо изменением соотношения воздуха — технологический кислород в дутье, т.е. содержанием кислорода в дутье. Такой способ наименее инерционен. Однако ограничение скорости истечения дутья из фурм пределами 250–280 м/с требует, чтобы при изменении обогащения дутья (а следовательно, и общего его расхода на печь) было изменено и количество работающих фурм. Поэтому, чтобы ускорить установление требуемого температурного режима плавки, коррекцию процесса осуществляют изменением количества загружаемой шихты. При проведении испытаний и в дальнейшей промышленной эксплуатации применяли все варианты регулирования температуры.

Регулирование состава шлака по содержанию в нем  $\text{SiO}_2$  достигается изменением соотношения флюс — руда (концентрат) в шихте.

Содержание  $\text{SO}_2$  в отходящих газах определяется составом штейна, содержанием кислорода в дутье и, как видно из рис. 71, б, при содержании кислорода в дутье 60 % в широком диапазоне изменения состава штейна остается на высоком уровне: 28–38 %. Требуемый расход природного газа для поддержания в агрегате заданной температуры зависит от составов шихты и получаемого штейна, а также от производительности. С увеличением содержания меди в штейне и производительности уменьшается расход природного газа. Поэтому при получении богатых штейнов на большой производительности агрегата ПЖВ возможна работа в автогенном режиме.

## 5. Технологический режим плавки медного никельсодержащего сырья в жидкой ванне. Результаты испытаний плавки на различных режимах

Как отмечено выше, разработанная технология плавки сульфидного сырья в жидкой ванне позволяет перерабатывать концентраты и руды без предварительной их подготовки. Высокая температура расплава в надфурменной зоне печи, интенсивный его барботаж способствуют быстрому окислению и плавлению шихты, загруженной в верхнюю часть ванны, в том числе усвоению кусковых влажных материалов.

Ниже приведены режимные параметры плавки медного никельсодержащего сырья в печи ПЖВ-20, полученные в результате длительной отработки процесса на НГМК.

Выполненные на ПЖВ-20 балансовые исследования плавки с различным соотношением концентрата, богатой селективной медной руды, холодных цеховых оборотов показали, что на шихте этих типов печь работает стабильно, в устойчивом режиме. Отмечено, что при работе на чистом концентрате температура возрастает, и для стабилизации температурного режима обязательна добавка в шихту холодных оборотных материалов (до 6–7 %). Измерения содержания пыли в газах, выполненные в ходе этих испытаний, подтвердили низкий пылеунос шихты в процессе плавки. Так, даже при переработке шихты, содержащей 80 % концентрата, 15 % песчаника и 5 % оборотных материалов, пылевынос не превышал 0,6 % массы загружаемой шихты. Состав отходящих газов на всех режимах плавки был практически постоянным, % (объемн.): 22,0–25,0  $\text{SiO}_2$ ; 5–7  $\text{CO}_2$ ; 4–5  $\text{O}_2$ . В целом эти испытания показали возможность переработки в печи ПЖВ шихт в широком диапазоне составов с высокими технико-экономическими показателями.

Автогенный режим плавки обычной шихты (концентрат, руда, песчаник) характеризуется повышенной производительностью [до 80 т/(м<sup>2</sup>·сут)], более высоким содержанием меди в штейне и диоксида серы в отходящих газах, составляющем соответственно 55–58 и 35–38 % (объемн.). При работе в автогенном режиме процесс в плавильном агрегате ПЖВ-20 чувствителен в тепловом отношении к изменениям количества и состава шихты, а также соотношению количества загружаемых материалов и дутьевых параметров процесса. Поэтому при значительных колебаниях состава шихты требуется подача в расплав небольшого количества газа (400–600 м<sup>3</sup>/ч), что позволяет стабилизировать процесс в тепловом отношении.

При соответствующем обеспечении ПЖВ-20 технологическим кислородом, шихтой заданного состава, четкой организации транспор-

тирования расплавов на печи были успешно опробованы форсированные режимы плавки с повышением удельной производительности до 100 т/(м<sup>2</sup>·сут).

## 6. Обслуживание плавильного агрегата ПЖВ-20

Необходимыми условиями устойчивой работы печи является: непрерывность загрузки в печь шихты заданного состава; непрерывность выпуска продуктов плавки из плавильной зоны печи; постоянство уровней шлаковой и штейновой ванны в плавильной зоне.

С выходом на рабочий режим оператор печи ПЖВ-20 поддерживает заданные параметры процесса по показаниям контрольно-измерительных приборов и под руководством старшего плавильщика осуществляет, если нужно, корректировку состава шихты и теплового режима с помощью дистанционного управления скоростью загрузки, воздушно-дутьевого и тягового режимов.

Нормальный температурный режим плавки характеризуется образованием в устье фурмы кольцевой настыли. Эта настыль нарастает в течение 1–2 мин, а затем самопроизвольно срывается потоком дутья. Полное отсутствие таких настылей указывает на чрезмерно горячий ход процесса. Образование же устойчивой настыли, сопровождаемое потемнением устья фурмы, указывает на холодный ход процесса. Качественный контроль за температурным режимом оператор установки может выполнить, исходя из характера изменения температуры воды, отходящей из охлаждаемых элементов и по показаниям пирометра АПИР-С, установленного на фурмах.

Нарушение соотношения дутье – загрузка шихты может привести к переокислению шлака, что определяется старшим плавильщиком визуально по характеру барботажа ванны и брызгам расплава. При первых признаках переокисления шлака с помощью периодической загрузки угля и корректировки дутьевого и газового режимов печь выводится на нормальный режим.

Внедрение сводовой загрузки шихты в печь и установка ленточных питателей на шихтовых бункерах позволили значительно облегчить труд загрузчиков, основная задача которых теперь сводится к контролю за количеством шихтовых материалов в бункерах.

В связи с непрерывностью процесса плавки в жидкой ванне загрузка шихты также ведется непрерывно по двум загрузочным трактам. В случае остановки одного из них подачу расчетного количества шихты может обеспечить второй. Высота штейна в плавильной зоне печи определяется уровнем сливного порога в штейновом сифоне. Так, высоте штейна 0,6 м соответствует при нормальном составе расплава уровень порога 1,6 м от подины. Общая высота расплава в плавильной зоне в спокойном состоянии определяется уровнем сливного порога в шлаковом сифоне и установлена на ПЖВ 2,05 м от подины.

Состояние уровней сливных порогов на обоих сифонах ежемесячно контролируется старшим плавильщиком. Уровень штейна в печи фиксируется каждые 3 ч в технологическом оперативном журнале.

Обслуживание шлакового копильника и штейнового миксера не представляет каких-либо затруднений и сводится к периодическому выпуску продуктов плавки.

Как показали проведенные испытания, большим достоинством разработанного технологического процесса и плавильного агрегата является устранение тяжелой операции прочистки фурм. Работа на высоких скоростях истечения дутья (250–280 м/с), значительное обогащение его кислородом создают условия, при которых фурмы находятся в рабочем состоянии и чистка их не требуется. Полностью себя оправдала система отопления желобов, позволившая длительно и успешно их эксплуатировать, значительно облегчить их обслуживание. Практически обслуживание обогреваемых желобов сводится к постоянному контролю за состоянием их футеровки и профилактическому ремонту 1–2 раза в месяц.

Полное управление всем процессом плавки в жидкой ванне с пульта установки, значительное сокращение затрат тяжелого физического труда обслуживающего персонала выгодно отличают описываемый агрегат от традиционных плавильных печей. Обслуживание плавильного агрегата плавки в жидкой ванне (ПЖВ-20) в основном заключается в систематическом контроле за ведением процесса и состоянием оборудования.

### 7. Остановка печи и выпуск продуктов из печи ПЖВ-20

В случае неполадок в работе систем подачи шихты, воздуха, кислорода, природного газа, а также появления течи расплава в кладке печи или сифонов, выхода из строя кессонов печи, желобов, окон выдачи расплава печь ПЖВ-20 останавливают без выпуска расплава, т.е. останавливают на притычках. При этом все работающие фурмы закрывают стальными пробками конической формы (притычками), отключают воздух, кислород, природный газ, выставляют глиняные набойки на порогах выдачи штейна и шлака. Расплав из копильника выпускают полностью. На поверхность застывающей ванны печи загружают 500–800 кг угля, который облегчает взламывание корки при последующем пуске. После устранения неисправности или горячего ремонта плавильный агрегат ПЖВ-20 запускают в работу. При пуске печи подается воздушно-кислородное дутье, выдергивают притычки, фурменные каналы пробивают ломом и в часть фурм вставляют трубки для подачи природного газа. Как только взламывается корка ванны печи, начинается загрузка шихты в количестве, определяемом состоянием ванны в момент разогрева. Допустимая про-

должительность такого вида остановки, не вызывающая каких-либо осложнений при пуске, составляет 10–12 ч.

Для проведения горячих ремонтов в зоне фурменного пояса или в каких-либо других случаях, требующих длительной остановки плавильного агрегата, применяют остановку печи с выпуском расплава ниже фурменного пояса. После выпуска расплава фурмы очищают от настылей и разжигают газовые горелки на ряде фурм.

Продолжительность остановки с частичным выпуском расплава ниже фурменного пояса может достигать двух суток.

Остановка печи с полным выпуском расплава проводится в связи с плановой остановкой на средний или капитальный ремонт. Перед самой остановкой для разогрева печи в шихту вводится до 20–25 % угля. Как только на питателях не останется шихты, т.е. все шихтовые бункеры будут выработаны, печь ставят "на притычки". Не отключая отопления сифонов, последовательно открывают и выпускают расплав через аварийные шпурты шлакового и штейнового сифонов. Расплав выпускается полностью. Необходимо отметить, что чем меньше времени между остановкой печи, открытием и выпуском расплава, тем меньший объем очистных работ в ходе ремонта.

### 8. Техничко-экономические показатели процесса плавки сульфидного медного сырья на НГМК

Основные средние технико-экономические показатели процесса плавки медного сульфидного сырья в жидкой ванне, достигнутые за весь период освоения его на НГМК, приведены ниже:

Коэффициент использования агрегата под дутьем, %	93–98
Удельная производительность плавильного агрегата, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	55–80
Содержание в штейне, %:	
Cu	40–55
Ni	3,5–5
Содержание в шлаке, %:	
Cu	0,5–0,7
Ni	0,1–0,2
SiO <sub>2</sub>	28–30
Содержание SO <sub>2</sub> в отходящих газах, % (объемн.)	18–40
Пылеунос, % массы шихты	0,6
Извлечение металлов в штейн с учетом возврата пыли, %:	
Cu	98–98,5
Ni	97–97,5
благородные металлы и металлы платиновой группы	85–99
Удельный расход условного топлива, кг/т	36
Удельный расход технологического кислорода, м <sup>3</sup> /т	160–190
Межремонтная кампания агрегата, сут	500



Т а б л и ц а 15. Сопоставление показателей автогенных плавков

Показатели	ПЖВ	КФП	Финская техноло- гия	КИВЦЭТ	Отража- тельная плавка
Удельный проплав, т/(м <sup>2</sup> ·сут) . . . . .	55–80	10	7,5	3–5	4–5
Расход топлива, кг/т . . . . .	36	44	58	73	177
Содержание меди в шлаке без обеднения, % . . . . .	0,5–0,7	1,0–1,5	1,0–1,5	0,4	0,5–0,7
Содержание меди в штей- не, % . . . . .	50	50	50	50	30
Пылеунос, % . . . . .	1	6–10	6–10	–	3–4
Содержание SO <sub>2</sub> в газах, % (объемн.) . . . . .	25–40	50–75	10–12	50–75	1,0–1,5
Содержание кислорода в дутье, % . . . . .	60–70	96	21	96	23
Допустимая влажность шихты, % . . . . .	6–8	1	1	1	6–8
Крупность шихты, мм . . . . .	До 50	0,07	0,07	0,07	0,07

В табл. 15 сопоставлены показатели плавки в жидкой ванне на НГМК и ряда процессов, распространенных в мировой металлургической практике.

Как видно из табл. 15 процесс ПЖВ по основным технико-экономическим показателям значительно превосходит все сравниваемые.

### 9. Перспективы развития процесса ПЖВ на НГМК

Успешное освоение плавки медного сырья в жидкой ванне на Норильском ГМК послужило основанием для дальнейшего развития этого процесса. Принято решение о полном переводе медного завода НГМК на новую технологию. Первым этапом этой реконструкции явилось проектирование опытно-промышленного комплекса в составе двухзонного плавильного агрегата, объектов очистки, охлаждения отходящих газов и цеха получения элементарной серы.

При проектировании новой установки был учтен опыт работы ПЖВ-20, а также впервые заложен целый ряд новых принципиальных решений.

Новый плавильный агрегат состоит из двух зон: плавильной (площадь в области фурм 28,5 м<sup>2</sup>) и восстановительной (площадь в области фурм 19,5 м<sup>2</sup>). Ширина печи на высоте осей фурм 2,5 м. Ось фурм поднята над подиной на 2 м. На новой установке предусмотрена заливка жидкого конвертерного шлака, осуществляемая через специально спроектированный для этой цели заливочный сифон, совмещенный по месту со штейновым сифоном. Узел загрузки

шихты решен так же, как и на ПЖВ-20. Сульфиды и восстановитель загружают в восстановительную зону.

Шлаковый и штейновый копильники выполнены в поворотном варианте, что полностью исключает тяжелый физический труд при их обслуживании и ускоряет транспортирование горячих расплавов.

Восстановительная зона печи оборудована фурмами для подачи газа, позволяющими регулировать коэффициент избытка воздуха  $\alpha$  в широком интервале и создавать восстановительную атмосферу.

Газоходная система состоит из котла-утилизатора, сухой и мокрой систем газоочистки. Далее очищенный газ поступает в цех получения элементарной серы, технологическая схема которого разработана сотрудниками института "Гинцветмет".

В апреле 1985 г. первая очередь опытно-промышленного комплекса ПЖВ-28/19 запущена в эксплуатацию.

С самого начала эксплуатации работа печи характеризовалась высокими технико-экономическими показателями. Время работы под дутьем уже в первые четыре месяца превысило 95–98 %. При этом были достигнуты следующие показатели:

Производительность:	
удельная, т/(м <sup>2</sup> ·сут) . . . . .	70–75
суточная, т/сут. . . . .	2000–2200
Содержание меди, %:	
в штейне . . . . .	45–50
в шлаках . . . . .	0,55–0,6
Содержание SO <sub>2</sub> в аптейке печи, % (объемн.) . . . . .	25–30
Пылевынос, % массы шихты. . . . .	0,5–0,6
Расход условного топлива, кг/т шихты. . . . .	33

При дальнейшем освоении нового комплекса перед исследователями стоят следующие основные задачи: отработка режимов обеднения шлаков в восстановительной зоне; переработка и обеднение жидких конвертерных шлаков; переработка пыли, холодных оборотных материалов, в том числе огарка обжигового цеха медного завода; отработка технологии конвертирования богатых штейнов ПЖВ; дальнейшее совершенствование отдельных узлов и деталей установки с целью повышения надежности и долговечности их работы.

## ОСВОЕНИЕ ПЛАВКИ В ЖИДКОЙ ВАННЕ НА БГМК

## 1. Пути развития технологической схемы на БГМК

Балхашский горно-металлургический комбинат — одно из основных предприятий отрасли в СССР. Технологическая схема производства черновой меди является стандартной для предприятий, построенных в 30–40-х гг., и включает в себя отражательную плавку необожженных концентратов и конвертирование штейнов в горизонтальных конвертерах. В качестве топлива на комбинате используют пылеуголь.

Рудная база БГМК состоит из трех основных источников: местных концентратов (Коунрадское, Восточно-Коунрадское, Саянское месторождения), алтайских концентратов (Зырянская, Золотушинская обогатительные фабрики), джезказганского концентрата.

В перспективе объемы переработки джезказганских концентратов будут сокращаться, что приведет к значительному снижению среднего содержания меди в сырье.

Сохранение объема выпуска меди при переходе на более бедное сырье требует прежде всего увеличения объемов переработки рудного сырья с получением из него достаточно богатого штейна. Одновременно с этим должны быть решены проблемы утилизации максимального количества серы. Решение стоящих перед комбинатом проблем требует внедрения новых технологических процессов для переработки сульфидных концентратов на штейн. По решению Минцветмета СССР после проведения успешных полупромышленных испытаний было начато проектирование и строительство комплекса ПЖВ на БГМК. Внедрение ПЖВ на БГМК позволяет решить задачи развития комбината.

## 2. Испытания на полупромышленной установке

Важным этапом развития технологии плавки в жидкой ванне было создание и освоение установки площадью пода  $5 \text{ м}^2$  на БГМК в 1974–1978 гг. Исследования выполнены институтами МИСиС и ИМиО АН КазССР. Проект установки был разработан СПКТБ Казминцветмета и проектно-конструкторским отделом БГМК с учетом опыта проектирования института "Нурильскпроект". Схема установки приведена на рис. 46. Основные ее конструктивные особенности, определившие дальнейшее развитие, заключались в организации раздельного непрерывного выпуска штейна и шлака через два сифона, впервые осуществленном в агрегатах ПЖВ; применении глубокой ванны расплава с подфурменной промывочной зоной глубиной 1000 мм;

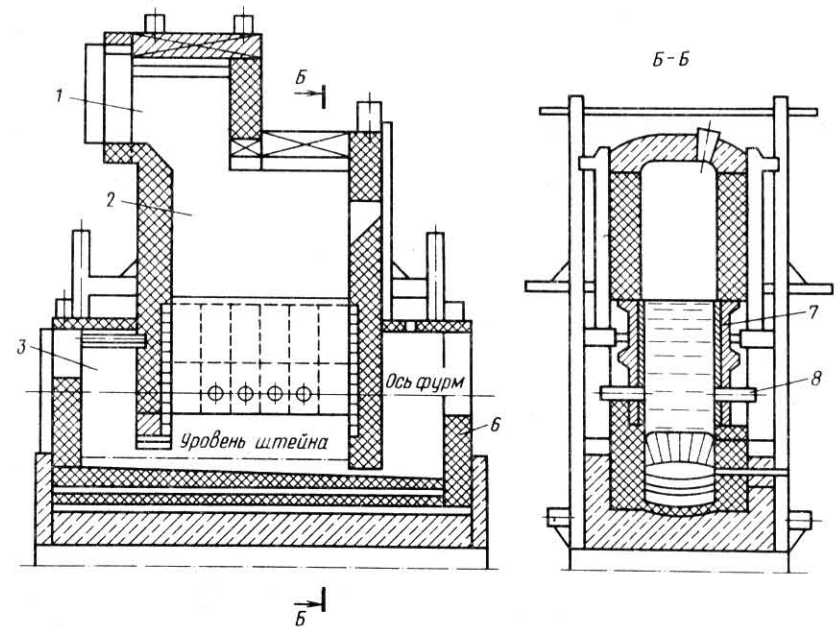


Рис. 46. Полупромышленная печь ПЖВ БГМК

кессонировании торцевых стен балочными медными кессонами; профилировании внутреннего канала фурм, обеспечивающем возможность прекращения дутья под расплав без выпуска ванны.

В ходе отработки технологических режимов впервые была освоена подача технического кислорода через водоохлаждаемые фурмы в шлаковую ванну. Как показали технологические испытания, на водоохлаждаемом медном носке фурмы образуется устойчивый гарниссаж, предотвращающий ее износ. Визуальные наблюдения за работающей фурмой подтвердили отсутствие зарастания ее канала и наличие автофурмовки при высоком ( $> 40\%$ ) обогащении дутья кислородом. Это позволило отказаться от применения пневмофурмовщиков, необходимых в условиях более низкого содержания кислорода в дутье.

Возможность проведения плавки при любой степени обогащения дутья кислородом и автофурмовка обеспечили большую гибкость и управляемость процесса. За время работы установки было проплавлено свыше 10000 т шихты различного состава, изменявшегося в пределах, %: 14–19 Cu, 18–30 S, 20–28 Fe, 10–20  $\text{SiO}_2$ , 2–10 CaO. Вследствие нестабильного состава шихты состав шлака изменялся в

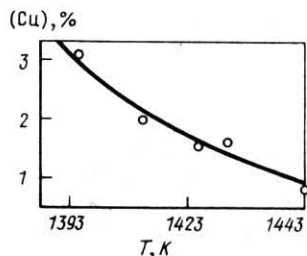


Рис. 47. Зависимость содержания меди в шлаке от температуры отходящих газов  $T$

широких пределах: содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  составляло соответственно 28–44 и 4–14 %. Стабилизация теплового режима работы печи достигалась подачей угля. Была также опробована автогенная плавка на высокосернистой шихте.

Ниже приведены характеристики работы печи примерно за 24 сут, послужившие основой для выдачи задания институту "Гипроцветмет" на проектирование опытно-промышленного комплекса ПЖВ на БГМК.

Время непрерывной работы, сут . . . . .	23,5
Проплавлено шихты, т . . . . .	7400
Расход угля, кг/т шихты . . . . .	50
Удельная производительность по шихте, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	65,6
Расход кислорода, м <sup>3</sup> /т шихты . . . . .	180–280
Содержание, %:	
кислорода в дутье . . . . .	40–90
меди в штейне . . . . .	40–74
меди <sup>1</sup> в шлаке . . . . .	0,94
Извлечение, %:	
меди в штейн . . . . .	97,0
серы в газы . . . . .	60–75
Пылевывнос, % массы шихты . . . . .	0,7–1,5

<sup>1</sup> Среднее количество.

Отметим, что в большинстве проб содержание меди в шлаке составляло 0,4–1,0 %. Вместе с тем наблюдались значительные отклонения содержания меди в шлаке, связанные с падением температуры ванны и резким увеличением механических потерь со шлаками (рис. 47).

Исследование шлифов шлаковых проб показало, что подавляющая часть капель штейна имеет крупность 0,5–2 мм, что гарантирует их быстрое отстаивание.

### 3. Опытно-промышленный комплекс плавки в жидкой ванне на БГМК

При проектировании опытно-промышленного комплекса ПЖВ были учтены как результаты полупромышленных испытаний, так и данные работы печей ПЖВ на НГМК. Для обеспечения постоянного состава шихты построен штабелный шихтарник. Шихта из штабеля подается шихтопогрузочной усреднительной машиной УБ-120-3 производительностью 140 т/ч. Далее по системе конвейеров шихта поступает в пять бункеров печи ПЖВ вместимостью 100 т каждый. Кроме того, предусмотрена подача угля в печь в смеси с шихтой для покрытия дефицита тепла.

Печь ПЖВ БГМК имеет в области ванны прямоугольное сечение 2,5×14 м и аналогична печи ПЖВ Норильского горнообогатительного комбината.

Боковые стены шахты печи выложены из литых медных кессонов, торцевые перегородки выполнены из медных водоохлаждаемых глассажных труб. Шихта в ванну загружается через течки, расположенные по обе стороны аптейка, находящегося в центре печи.

Штейн и шлак через сифонные устройства, расположенные на противоположных торцах печи, попадают в штейновый и шлаковый копильники.

Кессоны печи охлаждаются химически очищенной водой. Вода первичного контура (до 800 м<sup>3</sup>/ч) охлаждается водой из вторичного контура. Вторичный контур представляет собой систему оборотного водоснабжения, состоящую из группы насосов производительностью 2000 м<sup>3</sup>/ч и двухсекционной градирни общей площадью 288 м<sup>2</sup> с вентиляторами 2ВГ78.

Потребность печи в техническом кислороде обеспечивается азотно-кислородной станцией (блоки КААР-15 и БР-5). Компрессорный воздух подается в печь с турбовоздуходувной станции, причем воздух и кислород предварительно смешиваются в трубопроводе перед коллектором печи и от него подводятся к фурмам в нижнем ряду боковых кессонов печи.

Расстояние от плоскости фурменного пояса до подины печи 2,15 м, уровень слива шлакового сифона 2,6 м от подины; уровень слива штейнового сифона 2,2 м; расстояние от подины до перетока в штейновом сифоне 0,5 м; расстояние от подины до перетока в шлаковом сифоне 1,35 м.

Печь рассчитана на удельную производительность по шихте до 75 т/(м<sup>2</sup>·сут) при влажности шихты до 6 %. Степень десульфурации 70 %. Температура ванны печи в надфурменной зоне 1300 °С, температура газов на выходе из печи 1100–1200 °С.

При объеме отходящих газов 31000 м<sup>3</sup>/ч пылевывнос достигает

2 % массы шихты. Содержание  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в технологических газах составляет соответственно около 30–40 и 20 % (объемн.).

Штейн из сифона непрерывно перетекает по желобу в штейновый копильник вместимостью 80 т. Из копильника периодически (по мере надобности) его выпускают в ковш и передают в конвертерный пролет. В дальнейшем планируется замена стационарного копильника поворотным, что уже успешно применяется на НГМК.

Шлак из печи через сифон по желобу попадает в копильник, откуда периодически выпускается в шлаковозы. Шлаковый копильник представляет собой трехэлектродную электропечь номинальной мощностью 450 кВА.

Технологические газы через вертикальный аптейк, расположенный в центре печи, попадают в котел-утилизатор, находящийся на аптейке. Котел-утилизатор РКТ-25/40 рассчитан на 35 тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$  технологических газов при температуре газов на выходе из котла 623–683 К.

Технологические газы после котла-утилизатора поступают на дымососы и затем в скоростной газопровод конвертеров. После очистки от пыли в сухих электрофильтрах типа ЭТГ-2-4-2,5-30 газы проходят мокрую очистку и осушку, а затем направляются в сернокислотное производство. С пуском печи предполагается закрыть существующую серосжигающую установку. Газы, покидающие ПЖВ, разбавляются газами конвертеров и таким образом, все газы плавильного цеха используются для получения серной кислоты.

#### 4. Выбор технологических режимов плавки на штейн

Отработке технологических режимов плавки предшествуют многочисленные расчеты. Для обеспечения правильного выбора технологических режимов и способов управления ими были разработаны методы расчета, ориентированные как на ручной счет (номограммы), так и на применение ЭВМ.

Рассмотрим основные балансовые соотношения. Состав медных штейнов в основном определяется содержанием в них меди. Для проведения расчетов авторами получены регрессионные уравнения, описывающие содержание в штейне основных компонентов при содержании в них меди в пределах составов 40–70 %:

$$\left. \begin{aligned} [\text{FeO}] &= 18,915 - 0,257 [\text{Cu}], \\ [\text{FeS}] &= 81,095 - 0,995 [\text{Cu}], \\ [\text{O}] &= 4,149 - 5,636 \cdot 10^{-2} [\text{Cu}], \\ [\text{S}] &= 29,575 - 0,11 [\text{Cu}], \\ [\text{Fe}] &= 66,0 - 0,829 [\text{Cu}]. \end{aligned} \right\} \quad (94)$$

Обозначим содержание компонентов в сухой шихте, выраженное в процентах, химическими символами ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ), а прочие – буквами Пр.

Выход штейна при массе плавки 100 кг

$$G_{\text{шт}} = 100 \cdot \text{Cu} / [\text{Cu}]. \quad (95)$$

В штейне содержится железа

$$G_{\text{шт}}^{\text{Fe}} = \frac{\text{Cu}}{[\text{Cu}]} (66 - 0,829 [\text{Cu}]). \quad (96)$$

Количество железа и цинка в шлаке равно

$$G_{\text{шл}}^{\text{Fe}} = \text{Fe} - \frac{\text{Cu}}{[\text{Cu}]} (66 - 0,829 [\text{Cu}]). \quad (97)$$

Отсюда масса шлака с учетом окисления железа и цинка и перехода в него прочих компонентов

$$G_{\text{шл}} = 1,3 G_{\text{шт}}^{\text{Fe}} + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Пр} = 1,08 \text{Cu} + 1,3 \text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Пр} - \frac{85,8 \text{Cu}}{[\text{Cu}]} \quad (98)$$

Рассмотрим расчет шихтовки концентратов, обеспечивающей плавку на штейн определенного состава и шлак, содержащий требуемое количество  $\text{SiO}_2$ . Содержание  $\text{SiO}_2$  в шлаке

$$(\text{SiO}_2) = 100 \frac{\text{SiO}_2}{G_{\text{шл}}}. \quad (99)$$

Обозначим через  $g_i$  ( $i = 1,2,3$ ) долю концентрата каждого вида в шихте. Естественно, что общее содержание  $\text{SiO}_2$  равно суммарному их содержанию в трех видах концентрата

$$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2^1 + \text{SiO}_2^2 + \text{SiO}_2^3. \quad (100)$$

Введем величину

$$a_i = \frac{(\text{SiO}_2)}{100} (1,08 \text{Cu}_i + 1,3 (\text{Fe}_i) + \text{SiO}_{2i} + \text{CaO}_i + \text{Пр}_i - \frac{85,8}{[\text{Cu}]} \text{Cu}_i). \quad (101)$$

Величины  $a_i$  рассчитаем по известным составам исходных материалов, требуемым содержаниям меди в штейне и кремнезема в шлаке. Подставляя (100) и (101) в (99), получим уравнение

$$a_1 g_1 + a_2 g_2 + a_3 g_3 = 0. \quad (102)$$

Поскольку

$$g_1 + g_2 + g_3 = 1, \quad (103)$$

то для определения шихтовки необходимо третье уравнение, в качестве которого выбрано условие заданного содержания серы в шихте

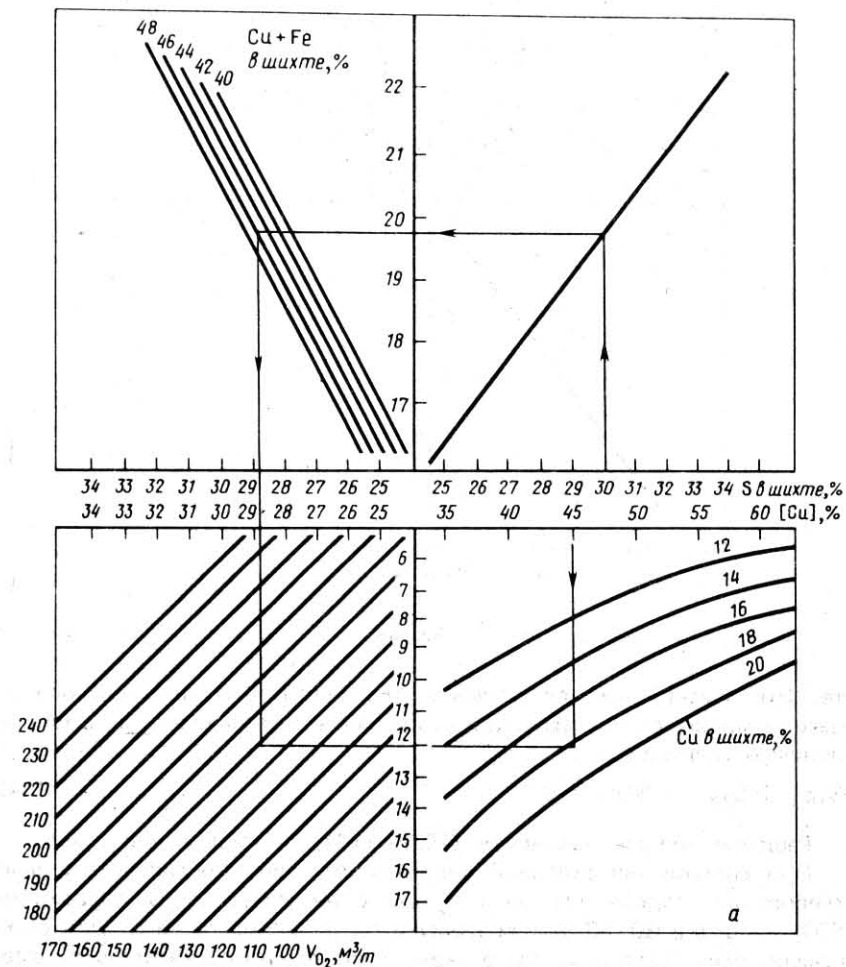


Рис. 48. Номограммы для расчета расхода  $V_{O_2}$  кислорода на плавку (а) и общего расхода  $V_{O_2}^{\Sigma}$  (б).  $\Phi_{ш}$ ,  $\Phi_{у}$  — расходы шихты и угля;  $V_{O_2}^Y$  — расход кислорода на сжигание угля;  $V_{O_2}^{\Sigma}$  — на окисление шихты

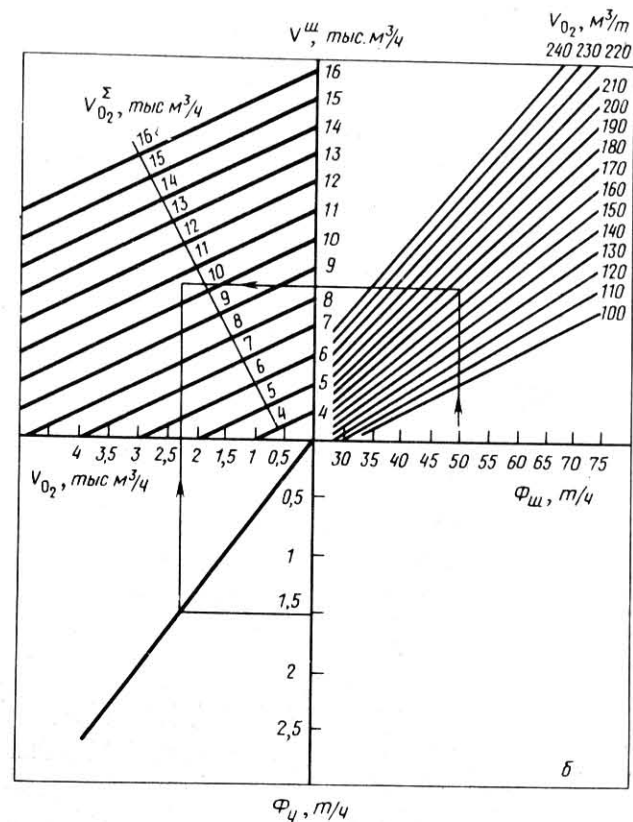


Рис. 48.

те. Это имеет важное значение для устойчивой тепловой работы печи с минимальной загрузкой угля. Задав содержание серы в шихте, получим уравнение

$$S_1 g_1 + S_2 g_2 + S_3 g_3 = S. \quad (104)$$

Решение системы уравнений (102) — (104) определяет шихтовку.

При составлении реальной шихты учитывали следующие основные требования: содержание серы в шихте не менее 30 %, содержание  $SiO_2$  в шлаке 30–32 % при наличии меди в штейне 45 %. Для обеспечения этих требований была перестроена работа обогатительной фабрики и гарантировано повышение содержания серы в концентрате до 34–35 %. В результате в суммарной шихте содержание меди, железа и серы составило 17–19, 26–29 и 30–33 % соответственно.

Рассмотрим расчет потребного количества кислорода, необходимого для обеспечения заданного состава штейна. Кислород расходуется на окисление сульфида железа и диссоциированной серы. Из баланса кислорода в процессе получим для шихты с 6 % влаги уравнение,  $\text{м}^3/\text{т}$ :

$$V_{\text{O}_2} = 0,658 S + 0,197 (\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Zn}) - 29,75 \frac{\text{Cg}}{[\text{Cu}]} ; \quad (105)$$

пользуясь им, можно рассчитать необходимый расход кислорода. Для расчета значения  $V_{\text{O}_2}$  была составлена номограмма (рис. 48, а) при работе с которой последовательно находят слагаемые формулы (104) и их алгебраическая сумма.

Рассмотрим пример расчета шихты следующего состава, %: 18 Cu; 28 Fe; 30 S; 11 SiO<sub>2</sub>; 2 CaO; 9,4 Pr; 6 H<sub>2</sub>O. В рассматриваемом примере количество серы составляет 30 %, а Cu + Fe 48 %. Проводим линию от точки S = 30 до пересечения с прямой, после чего горизонтальную линию доводим до прямой, соответствующей сумме Cu + Fe = 46. Из точки пересечения проведем вертикальную линию вниз в III квадрант. Задаемся содержанием меди в штейне. Пусть нужно получить штейн, содержащий 45 % Cu. От соответствующей точки на шкале [Cu] в штейне в IV квадранте опускаем линию до пересечения с кривой, соответствующей содержанию в шихте 18 % Cu. От этой точки проводим горизонтальную линию в III квадрант до ее пересечения с прямой, проведенной из II квадранта. В III квадранте нанесена сетка прямых, соответствующих равному удельному расходу кислорода. В нашем примере расход кислорода составляет 166  $\text{м}^3/\text{т}$  шихты.

Рассмотрим расчет ожидаемого состава штейна. Пусть расход кислорода составляет 180  $\text{м}^3/\text{т}$  шихты. В I квадранте из точки, соответствующей содержанию 30 % Cu, проводим вертикальную прямую и из точки ее пересечения с линией в I квадранте ведем горизонтальную прямую во II квадрант до пересечения с прямой, соответствующей сумме содержаний меди и железа в шихте Cu + Fe = 46 %. От точки пересечения опускаем вниз прямую в III квадрант до пересечения с прямой, соответствующей удельному расходу кислорода 180  $\text{м}^3/\text{т}$ . От этой точки проводим горизонтальную прямую в IV квадрант до пересечения с кривой, соответствующей содержанию меди в шихте. От точки пересечения восстановим перпендикуляр и на горизонтальной оси считаем содержание меди в штейне. В рассматриваемом примере оно составляет 51,5 %.

Расходы технического кислорода, воздуха, шихты и угля взаимосвязаны. Расчет материального баланса плавки на штейн заданного состава позволяет определить удельный расход кислорода на плавку. Для этого используют номограмму расчета удельного расхода кис-

лорода на плавку. Определив расход кислорода на 1 т шихты, рассчитаем количество дутья (рис. 48, б). Примем, что загрузка шихты и угля составляют соответственно 50 и 1,5 т/ч, удельный расход кислорода на плавку 166  $\text{м}^3/\text{т}$ . От точки 50 т/ч на горизонтальной оси проводим вертикальную прямую до пересечения с линией, соответствующей удельному расходу кислорода 166  $\text{м}^3/\text{т}$ . От точки пересечения проводим горизонтальную прямую в квадрант III. На вертикальной оси определяем количество кислорода, требуемое для окисления шихты при заданном удельном расходе кислорода. От точки, соответствующей заданному расходу угля на вертикальной оси в квадранте III, проводим горизонтальную прямую до ее пересечения с прямой. От точки пересечения проводим вертикальную прямую, продолжая ее в квадрант II. Точка пересечения вертикальной и горизонтальной прямых определяет общий расход кислорода на плавку. В настоящем примере расход кислорода составляет 10500  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

Для составления дутья, содержащего 10500  $\text{м}^3/\text{ч}$  кислорода из технического кислорода (95 % O<sub>2</sub>) и воздуха, зададим также содержание кислорода в дутье. Примем, что в дутье содержится 70 % O<sub>2</sub>. От точки пересечения прямых с 70 % O<sub>2</sub> и 10500  $\text{м}^3/\text{ч}$  O<sub>2</sub> проводим две прямые — вертикальную и горизонтальную. В точках пересечения с осями координат считываем расходы технического кислорода и воздуха (соответственно 10000 и 5000  $\text{м}^3/\text{ч}$ ), требуемые для приготовления дутья, содержащего 70 % O<sub>2</sub> с общим объемом кислорода 10500  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Рассмотрим метод определения удельного расхода кислорода на 1 т шихты.

Предположим, что на плавку подается 13500  $\text{м}^3/\text{ч}$  технического кислорода и 11700  $\text{м}^3/\text{ч}$  воздуха, 70 т/ч шихты и 1,5 т/ч угля. От точки, соответствующей 13500  $\text{м}^3/\text{ч}$ , на вертикальной оси проведем горизонтальную прямую, а из точки 11700  $\text{м}^3/\text{ч}$  на горизонтальной оси — вертикальную. Точка пересечения прямых характеризует расход кислорода и его содержание в дутье, равные соответственно 15000  $\text{м}^3/\text{ч}$  и 60 %.

Для определения расхода кислорода на 1 т шихты проведем в квадранте I вертикальную прямую из точки 70 т/ч на горизонтальной оси. Из точки 1,5 т/ч на вертикальной оси в квадранте III проведем горизонтальную прямую до пересечения с восстановленной вертикальной. Из точки пересечения проводим вертикальную прямую, продолжая ее в квадрант II до пересечения с прямой, соответствующей расходу кислорода 15000  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Из полученной точки пересечения проводим горизонтальную линию, продолжая ее в квадрант I. Точка пересечения вертикальной и горизонтальной линий определяет удельный расход кислорода 180  $\text{м}^3/\text{т}$ .

Применение разработанных номограмм позволило оперативно корректировать технологический режим плавки.

Рассмотренные выше способы графических расчетов не затрагивают тепловую работу печи. Вместе с тем поддержание высокой (1250–1350 °С) температуры — основа для получения хороших технологических результатов.

Для прогноза тепловой работы печи была разработана программа, позволяющая с помощью ЭВМ рассчитывать температуру плавки при заданных составе шихты, входных потоках шихты и дутья и величине теплосъема. Управление тепловой работой вели с использованием результатов расчетов, предварительно выполненных на ЭВМ.

### 5. Управление технологическим процессом

Для управления технологическим режимом плавки необходимо компенсировать возмущения, вызванные изменением входных параметров.

Рассмотрим управление технологическим режимом плавки на конкретных примерах. Пусть на плавку поступает шихта следующего состава, %: 17,8 Cu; 27,3 Fe; 1,0 Zn; 31,9 S; 12,2 SiO<sub>2</sub>; 2,1 CaO. При этом влажность 5,6 %; расходы технического кислорода (97 % O<sub>2</sub>) и воздуха составляют соответственно 15000 и 13000 м<sup>3</sup>/ч; расходы концентрата и угля 82 и 1,8 т/ч; расход воды на охлаждение кессонов 740 м<sup>3</sup>/ч; перепад температуры воды в кессонах 11 °С. Расчет технологического режима по программе прогноза показывает, что в этом случае плавка ведется на штейн с содержанием 45 % Cu при температуре ванны ~ 1563 К.

Наиболее часто встречающийся прием управления — изменение расхода концентрата при неизменных дутьевых параметрах. При этом удается регулировать температуру, однако одновременно изменяется и состав штейна (табл. 16, варианты 1, 2). Этот прием управления нежелателен. Он нарушает стабильность работы печи.

Одной из распространенных ошибок в управлении технологией является применение расхода угля при неизменном дутьевом режиме (режимы № 3, 4). В этом случае температура изменяется незначительно, а состав штейна — очень сильно. Это связано с тем, что горение угля в ванне в тепловом отношении лишь немногим более эффективно, чем окисление шихты.

Наиболее целесообразно добиваться требуемой температуры, сохраняя постоянным состав штейна. Это требует неизменного расхода кислорода на 1 т шихты. При этом эффективное регулирование температуры достигается согласованным изменением расходов воздуха и угля (режим № 5); еще больший эффект дает управление расходом технического кислорода и содержанием кислорода в дутье (режим № 6). Чувствительность температуры к увеличению загрузки угля при регулировании с помощью добавки воздуха выше в 3,9

Таблица 16. Влияние изменения входных переменных на показатели технического процесса

Номер варианта	Изменяемый параметр	Базовое значение	Измененное значение	С <sub>шт.</sub> , %	Ч <sub>Cu</sub> , %/т	T, К	Ч <sub>T</sub> , К/т
1	Расход концентрата, т/ч	82	85	42,6	0,8	1518	10
2		82	79	47,8	0,93	1581	11
3	Расход угля, т/ч	1,8	2,3	42,1	5,8	1556	16
4		1,8	1,3	48,2	6,4	1540	16
5	Расход угля, т/ч	1,8	2,3	45,7	—	1579	62
	Расход воздуха, м <sup>3</sup> /ч	13000	16750	45,7			
6	Расход угля, т/ч	1,8	2,3	45,4	—	1608	120
	Расход технического O <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /ч	15000	15750	45,4			
7	Расход концентрата, т/ч	82	85	44,8	—	1533	—5
	Расход воздуха, м <sup>3</sup> /ч	13000	15500	44,8			
8	Расход концентрата, т/ч	82	85	44,9	—	1554	+2
	Расход технического O <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /ч	15000	15550	44,9			
9	Перепад температуры воды в кессонах	11	9	45	—	1585	18,5

раза, а при добавке кислорода — в 7,5 раза по сравнению с добавлением угля без соответствующего изменения дутьевого режима.

Управление температурой может осуществляться и при согласованном изменении загрузки концентрата (производительности), а также состава и расхода дутья. Однако коэффициенты чувствительности в этом случае невелики и имеют различные знаки. Рост производительности при добавке воздуха вызывает снижение температуры (режим № 7), добавка кислорода дает небольшой прирост температуры (режим № 8).

Приведенные выше методы управления показывают, как различные входные факторы влияют на состав штейна и температуру. Интересно также определить взаимосвязь изменения перепада температуры воды в кессонах и температуры плавки. Изменение  $\Delta t$  воды на один градус связано со сдвигом температуры ванны на 20 градусов. В табл. 16 приведены коэффициенты чувствительности  $\chi_{Cu} = \frac{\partial [Cu]}{\partial P}$  и  $\chi_T = \frac{\partial T}{\partial P}$  (где P — изменяемый входной параметр), которые позволяют оценить влияние различных изменений на содержание меди в штейне и температуру плавки.

## 6. Результаты технологических испытаний

Ввод комплекса ПЖВ в опытно-промышленную эксплуатацию на БГМК потребовал изменения некоторых проектных решений. Внедрено отопление желобов для выпуска штейна и шлака, увеличена интенсивность циркуляции воды в первичном контуре охлаждения кессонов, обеспечена возможность прочистки труб кессонированных элементов при их засорении. Важную роль сыграло стабильное обеспечение печи техническим кислородом. Подключение блока БР-5 к схеме кислородоснабжения печи позволило довести ресурс кислорода до 15500–16000 м<sup>3</sup>/ч.

Запуск ПЖВ осуществляли заливкой в печь шлака отражательных печей, штейна, массы из конвертеров. Это обеспечило быстрое установление технологического режима. Основные сложности в управлении процессом связаны с недостатками системы весового дозирования шихты, не обеспечивающей точного измерения ее расхода. Параметры технологического режима определяли по номограммам, а регулирование температуры осуществляли изменением расхода угля и дутья (при постоянном составе продуктов плавки) или расходом (подачей) шихты в печь (при переменном составе продуктов). Измерение температуры ванны выполняли с помощью АПИР-С, который обеспечивал стабильные измерения при  $T > 1543$  К. Оценку изменения температуры ванны осуществляли на основании изменения перепада воды на входе и выходе в кессонах.

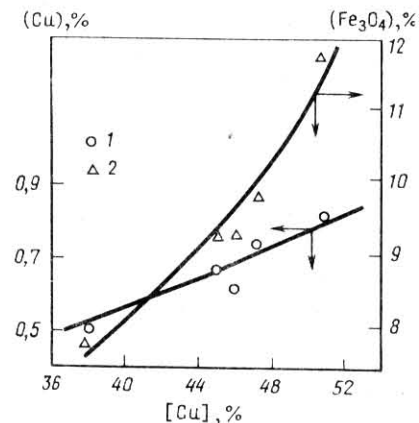
Освоены технологические режимы плавки с различным обогащением дутья кислородом. Для их сопоставления выделим периоды относительно стабильной работы печи. В табл. 17 приведены не только фактические входные параметры процесса, но и расчетные значения состава штейна и температуры. Как видно из таблицы, в режимах 1–3 соответствие расчетного и фактического составов штей-

Таблица 17. Параметры технологических режимов ПЖВ БГМК

Дутье, м <sup>3</sup> /ч.	O <sub>2</sub> , %	Расход			Состав шихты, %			
		шихта	уголь		Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	воздуха							
14660	12500	61,6	77,2	1,78	17,3	27,8	31,6	12,9
14930	13300	60,7	81,7	1,76	17,8	27,3	31,9	12,2
16120	7330	73,0	79,5	1,87	18,0	26,7	32,5	10,6
16420	6670	75,0	84,8	0,74*	16,13	26,5	32,4	12,3

\* Добавка клинкера составляет 1,5 т/ч.

Рис. 49. Зависимость содержания в шлаке меди (1) и магнетита (2) от содержания меди в штейне



нов хорошее, а в режиме 4 несоответствие вызвано тем, что в печь наряду с углем загружали клинкер, который не включен в программу расчета.

Перевод процесса на более богатые штейны вызывает рост температуры расплава. Интересно отметить, что содержание кремнезема в шлаке оставалось практически постоянным во всех технологических режимах. Это позволяет сопоставлять содержания меди и магнетита в шлаках из миксера при различном содержании меди в штейне (рис. 49). Как видно из рис. 49, наблюдается традиционная зависимость потерь меди со шлаками и содержания в них магнетита от состава штейна. Такой вид кривой связан с ростом окислительного потенциала при плавке на богатые штейны.

Поскольку шихту и уголь загружают ближе к торцам печи, а

		Содержание Cu в штейне		Состав шлака, %			T <sub>расч.</sub>	V, м <sup>3</sup> /ч
CaO	H <sub>2</sub> O	экспери-менталь-ное	расчет-ное	(SiO <sub>2</sub> )	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	(Cu)		
							К	
2,1	5,4	37,9	38,4	29,1	7,8	0,51	1523	31550
2,1	5,6	44,9	45,5	28,7	9,25	0,67	1563	32000
2,0	5,6	46,7	45,8	28,9	9,3	0,61	1623	27280
2,0	5,6	47,2	43,2	28,2	9,8	0,74	1643	27000



Таблица 18. Содержание компонентов в шлаке по длине печи, %

Номер фурмы	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2	1,54	39,0	29,0	3,7	8,2
11	1,34	38,3	29,2	3,8	7,4
16	1,25	39,1	28,9	3,7	7,4
2	2,23	38,6	27,5	3,5	12,89
11	2,59	38,2	26,7	3,4	12,45
16	2,57	38,2	27,1	3,5	11,03
3	1,36	39,7	30,6	4,4	7,92
10	1,64	38,9	29,2	4,3	9,5
16	1,86	38,8	30,0	4,3	7,6
2	1,55	42,2	27,7	3,9	8,82
10	1,77	43,4	27,8	3,8	9,2
16	1,51	43,9	28,2	3,9	10,5
2	1,47	38,3	28,1	6,2	5,8
11	1,37	38,5	27,6	6,4	5,5
18	1,4	38,4	28,8	6,4	5,3

дутье распределено равномерно по всей длине ванны, были изучены пробы шлако-штейновой эмульсии, отобранные через несколько фурм по длине печи. Результаты анализов представлены в табл. 18.

Данные табл. 18 подтверждают сделанный ранее вывод о том, что высокая скорость перемешивания в надфурменной зоне обеспечивает усреднение состава расплава. Уровень содержания меди в шлаке свидетельствует о том, что масса капель штейна в расплаве надфурменной зоны находится на уровне 3–4 % массы шлака.

Работа котла-утилизатора обеспечивает производство проектного количества пара (20 т/ч). Использование газов ПЖВ в сернокислотном производстве не встретило каких-либо затруднений.

Следует отметить, что ряд конструктивных и компоновочных решений требует совершенствования. Однако принципиальная схема энерготехнологического комплекса в основном принята правильно, в то же время освоение работы газового тракта встретило трудности.

Дальнейшее развитие технологии на БГМК должно включать в себя полный перевод завода на технологию ПЖВ. Это позволит коренным образом решить проблему устранения выброса серосодержащих газов, обеспечить экономичную переработку более бедного сырья и решить задачи экологии.

## Глава VII ПЕРЕРАБОТКА МЕДНО-ЦИНКОВОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ПЖВ

Среди различных видов медного сырья особое место занимают медно-цинковые руды, переработка которых существующими методами приводит к потерям большого количества серы, цинка, железа и других металлов-спутников. Для их извлечения требуется введение дополнительных операций — фьюмингования, вельцевания и др. Вывлекаемые в производство новые виды сырья, такие, как концентраты Николаевского месторождения и др., имеют сложный вещественный и минералогический составы, неблагоприятную для существующих технологических схем тенденцию к постоянному увеличению абсолютного и относительного содержания цинка. Представляет интерес отработка технологии плавки такого сырья в ПЖВ.

### 1. Результаты полупромышленных испытаний плавки медно-цинкового сырья на установке ПЖВ РОЭМЗ

Опытно-промышленные испытания процесса переработки медно-цинкового сырья методом ПЖВ были проведены на РОЭМЗе совместно с Гинцветметом и ИМО АН КазССР. Процесс осуществляется в две стадии. В первой основная масса цинка переводится в шлак, а медь извлекается в штейн; на второй выполняется отгонка цинка из шлака. На первом этапе испытаний отрабатывали технологию перевода цинка в шлаковый расплав.

В качестве основного агрегата установки использовали двухзонную печь для плавки в жидкой ванне. В плавильной зоне происходило окисление и расплавление шихты, загружаемой на поверхность расплава. Последний перетекал в восстановительную зону и затем через шлаковый сифон в миксер, где происходило его накопление. Штейн периодически выпускали из печи через шпуровое отверстие.

Основная часть испытаний осуществлена на печи, конструкция которой изображена на рис. 50. Шахта печи сконструирована из водоохлаждаемых медных кессонов. Площадь сечения плавильной зоны в области фурм и восстановительной равнялась соответственно 0,7 и 1,4 м<sup>2</sup>. Плавильная и восстановительная зоны соединены внутренним сифоном.

В каждой зоне для подачи дутья в ванну печи смонтировано по три фурмы на высоте 1,46 м от подины. Общая высота расплава в восстановительной зоне составляла 2,0 м и определялась высотой порога шлакового сифона. Уровень расплава в окислительной зоне был обусловлен высотой промежуточной перегородки и изменялся в зависимости от целей испытаний в интервале от 1,46 до 2,83 м.

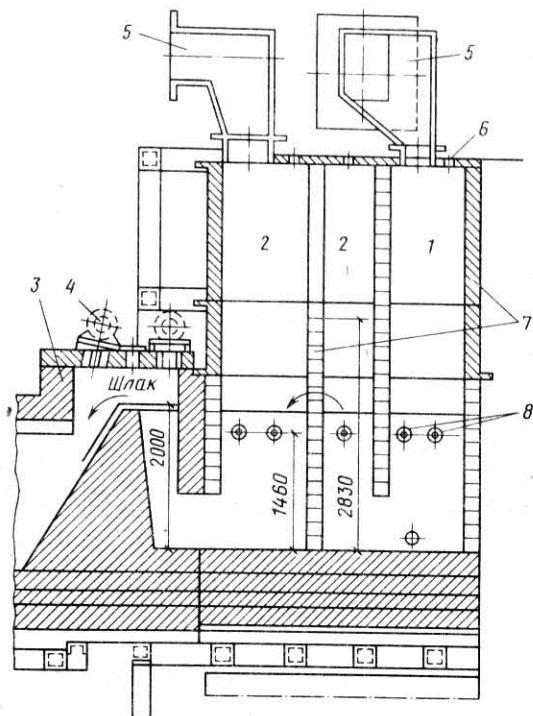


Рис. 50. Схема печи ПЖВ:

1 — окислительно-плавильная зона; 2 — обеднительно-восстановительная зона; 3 — переточное устройство; 4 — горелки; 5 — газоходы; 6 — загрузочное отверстие; 7 — медные кассоны; 8 — фурмы

Ванна в области нахождения штейна футерована хромомagneзитовым кирпичом, охлаждаемым снаружи прикладными медными кассонами.

Отверстия для загрузки шихты, топлива и флюсов расположены в сводовых кассонах каждой зоны.

Газы отбирали раздельно из каждой зоны. Из окислительной зоны газы через кессонированный аптейк и футерованный газоход поступали в скруббер испарительного охлаждения, затем в сухой электрофильтр и далее дымососом подавались на нейтрализацию, после чего выбрасывались в атмосферу.

Из восстановительной зоны газы и возгоны через кессонированный аптейк поступали в камеру дожигания, далее в скруббер испарительного охлаждения, а затем в циклон для очистки от грубой пыли и

из него — в газоохладитель. После охлаждения до 393–413 К газы попадали в рукавный фильтр, где улавливались возгоны; затем, очищенные от возгонов, они выбрасывались в атмосферу.

В первых кампаниях исследовали возможность концентрации цинка в шлаках за счет окислительных условий в плавильной зоне печи. Восстановительная зона в работу не включалась. Шихту составляли, исходя из расчета получения шлака с 20 до 26 % Si, для чего в нее подавали песчаник (92 % SiO<sub>2</sub>). Плавку вели в два этапа с получением штейнов, содержащих около 20 и 45 % Cu. Процесс вели в автогенном режиме с применением технического кислорода. Производительность окислительной зоны печи составила 53,3 т/(м<sup>2</sup>·сут).

Переработке подвергали шихту на основе Гайской руды следующего состава, %: 3,7–4,18 Cu; 9,0–9,16 Zn; 40,8–41,5 S; 31,1–32,65 Fe; 6,8–9,6 SiO<sub>2</sub>; 5,64–5,87 Пр.

При получении штейнов с 20 % Cu извлечение цинка в шлак составило 85,3 %, в штейн 12,5 %, в возгоны 2,2 %. При работе на штейны с ~ 45 % Cu в автогенном режиме соответственно 94,4; 5,4 и до 1,0 %. Извлечение меди в штейн в первом случае составляет 85,4, в шлак 17,1 %; во втором соответственно 83,3 и 18,5 %.

Температура расплава в обоих случаях была в пределах 1523–1593 К; количество пыли и возгонов находилось на уровне 0,5 % массы загруженных материалов, а содержание SO<sub>2</sub> в отходящих газах 40–70 % (верхний предел получен при снижении подсосов воздуха в печь).

Достигнуто высокое извлечение (до 75 %) в возгоны некоторых сопутствующих элементов (например, при содержании в руде до 0,4 % Pb его концентрация в возгонах электрофильтра составила 25 %).

Следующие испытания работы плавильной зоны с переводом цинка в шлак проводили на шихте, включающей медно-цинковые концентраты Николаевского и Гайского месторождений (в соотношении 1,3:1,0). Средний состав концентратов составлял, %: 8,56 Cu; 12,0 Zn; 36,6 S; 25,4 Fe; 3,6 SiO<sub>2</sub>; 0,6 CaO; 0,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,98 Pb.

Процесс проводили с получением штейна, содержащего 65,5 % Cu. При этом содержание цинка в штейне в среднем составило 2,8 %. Получены шлаки, в которых было 25,9 % SiO<sub>2</sub>; 15,6 % Zn и 0,86 % Cu. Пылевывос из окислительной зоны составил 8,1 % массы загружаемой шихты. Состав грубой пыли из окислительной зоны близок к составу исходной шихты. Значительно больший пылевывос при переплаве медно-цинковых концентратов по сравнению с аналогичной плавкой медно-цинковой руды, описанной выше (8,1 и 0,5 % соответственно) вызван пересушкой шихты и высоким содержанием сухой пылевидной фракции, достигавшей 30–35 %.

Удельная производительность окислительной зоны 64,8 т/(м<sup>2</sup>·сут);

температура расплава — в пределах 1543–1573 К; содержание  $SO_2$  в отходящих газах достигало 40–60 %.

Получено следующее распределение цинка по продуктам плавки, %: в штейне 2,6; в шлаке 82,0; в пыли окислительной зоны 13,6. Отличие приведенных показателей от полученных при переработке медно-цинковой руды вызвано повышенным пылевыносом при использовании пересушенных концентратов. После пересчета этих результатов с учетом возможности использования оборотной пыли получено следующее распределение цинка по продуктам плавки, %: в штейне 2,98; в шлаке 95,38; в пыли окислительной зоны 1,64.

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что повышение содержания меди в штейне с 20 до 65,5 % при относительно невысокой концентрации  $SiO_2$  в шлаке возрастает переход цинка в шлак с 85,3 до 95,38 % и снижается его извлечение в штейн с 12,5 до 2,98 %.

На рис. 51 и 52 приведены зависимости распределения цинка от содержания меди в штейне. Показано, что повышение содержания

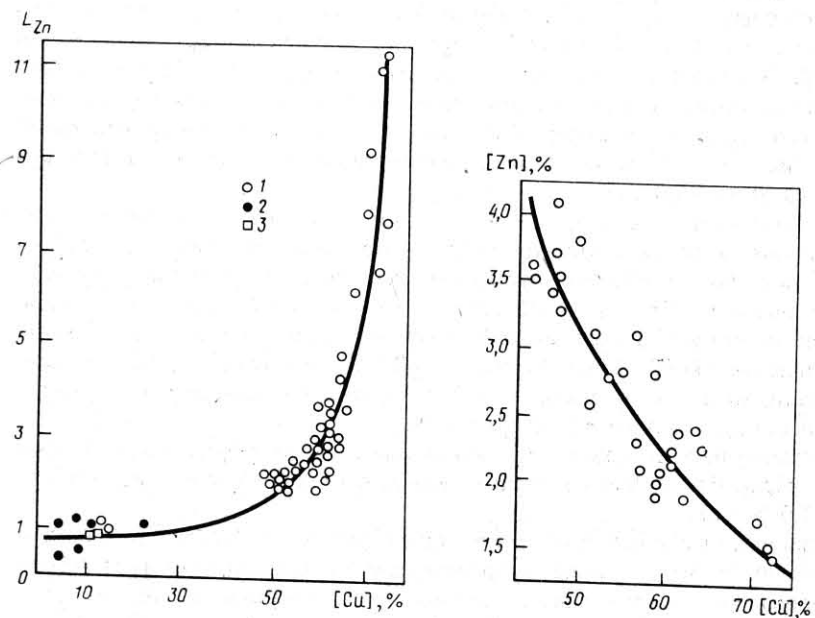
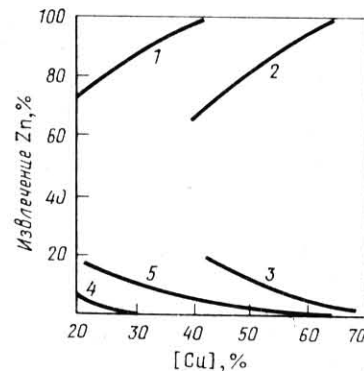


Рис. 51. Зависимость коэффициента распределения  $L_{Zn} = (Zn)/[Zn]$  от содержания меди в штейне. Плавки: 1 — медно-цинкового сырья; 2 — клинкера; 3 — пиритного концентрата; кривая — расчет по модели

Рис. 52. Взаимосвязь содержания меди и цинка в штейне

Рис. 53. Распределение цинка при различном содержании меди в штейне:

1 — извлечение Zn в шлак при плавке сырья СУМЗа; 2 — извлечение Zn в шлак при плавке сырья Николаевского месторождения; 3 — переход Zn в возгоны, сырье Николаевского месторождения; 4 — переход Zn в возгоны, сырье СУМЗа; 5 — извлечение Zn в штейн



меди в штейне приводит к увеличению извлечения цинка в шлак и уменьшению перехода его в штейн.

Распределение цинка при переработке различных видов сырья представлено на рис. 53. Минералогический анализ шлаков плавки николаевского концентрата на штейны с содержанием меди менее 40–50 % показывает наличие сульфида цинка, выпавшего при охлаждении расплава. Для окисления цинка в процессе плавки и увеличения его перехода в шлаковый расплав необходимо обеспечить высокий кислородный потенциал, что достигается при получении богатого штейна (более 60 % Cu).

В последних исследованиях удалось устранить перемешивание расплавов в зонах, увеличив высоту промежуточной зоны до 2,83 м (см. рис. 50). Благодаря этому достигнуто высокое извлечение цинка в возгоны. При переработке шихт на основе гайского концентрата, содержащего в среднем 5,6 % цинка, переход цинка в возгоны восстановительной зоны составил 68 %. Остаточная концентрация цинка в шлаке не превышала 1,8 % (в окислительной зоне концентрация цинка в шлаке достигала 6,3 %).

Аналогичные результаты по извлечению цинка в возгоны получены при переработке николаевских концентратов на богатые штейны (~ 61,9 % Cu).

Приведенные показатели носят предварительный характер и несомненно могут быть улучшены оптимизацией многих других параметров (температуры, количества и состава дутья, состава шлака и т.д.), влияющих на процесс отгонки цинка из шлака. Исследования в данном направлении следует продолжить.

## 2. Применение математического моделирования для исследования процесса плавки медно-цинкового сырья

Построение математической модели выплавки сульфидного сырья было рассмотрено в гл. IV. Плавка медно-цинкового сырья в окислительной зоне практически идентична плавке чистого медного, модель для которого дана в гл. VII.

В этом разделе выполнен анализ технологии процесса на основе разработанной модели. Для такого анализа большое значение имеет выбор режимов с достаточно стабильными показателями в течение большого периода времени. Поэтому для прогнозирующего расчета по разработанной модели выбраны периоды со стабильными режимами во время опытно-промышленных испытаний переработки медно-цинкового сырья в жидкой ванне. В ходе первого этапа испытаний переработано 158000 кг шихты, состоящей из смеси концентратов Николаевского месторождения, СУМЗа с добавкой кварца в качестве флюса. Продолжительность этапа 108 ч.

Предполагалось перерабатывать шихту следующего состава, %: 9,36 Zn; 7,32 Cu; 22,76 Fe; 31,51 S; 15,42 SiO<sub>2</sub>; 9,76 Пр. При этом удельные расходы (на 100 кг шихты) составили, м<sup>3</sup>: 27,77 технического кислорода; 69,48 воздуха; 9,25 природного газа. Влажность шихты составила 4 %; пылевынос 9,8 %; температура 1523 К.

Таблица 19. Сравнение промышленных данных и показателей, прогнозируемых по модели

Показатель	Прогнозируемые по модели данные		Результаты испытаний с восстановительной зоной
	без восстановительной зоны	с восстановительной зоной	
Масса штейна, кг	16,84	14,84	14,05
Содержание в штейне, %:			
Cu	46,42	52,67	52,90
Zn	7,38	3,68	3,60
Масса шлака, %	58,90	56,10	54,50
Содержание в шлаке, %:			
Fe	32,70	36,10	36,60
SiO <sub>2</sub>	26,10	27,80	28,90
Zn	13,26	7,67	7,85
Содержание в газах SO <sub>2</sub> , %	18,50	19,50	18,00
Содержание Zn в возгонах окислительной зоны, %	6,50	6,50	6,80
Коэффициент распределения цинка между шлаком и штейном $L_{Zn}$	1,79	2,08	2,18

При сравнении промышленных данных и прогноза по модели выявлены данные, приведенные в табл. 19.

В расчете учтен пылевынос из печи, равный 9,8 % массы загружаемой шихты. Результаты испытаний приведены с учетом работы восстановительной зоны. При расчете учитывали количество цинка, переходящего в возгоны в восстановительной зоне. Эту величину задавали по результатам предыдущих испытаний.

Данные табл. 19 свидетельствуют о хорошем согласовании прогноза, рассчитанного по модели, с результатами опытной плавки. Видно, что в восстановительной зоне должна происходить не только возгонка цинка из шлака, но и обеднение штейна по цинку<sup>1</sup>.

Основной задачей окислительной плавки медно-цинкового сырья (работа окислительной зоны) является максимально возможный перевод цинка в шлак. Степень перехода цинка в шлак принято оценивать при помощи коэффициента распределения  $L_{Zn} = (Zn) / [Zn]$ . Представлялось интересным сравнить прогнозируемое значение этой величины с данными промышленных испытаний (рис. 51). Видно, что предложенная модель позволяет достаточно хорошо прогнозировать важный показатель плавки.

Для прогноза потери меди со шлаком в ходе медно-цинковой плавки применяли модель растворимости меди и критерий  $K_{и}$  (см. гл. V). Для условий плавки в режиме, представленном на с. получили  $(Cu)_p = 0,63$ . Механические потери оценивали с учетом средней производительности печи 49,4 т/(м<sup>2</sup>·сут) и критерия  $K_{и}$ ; для ПЖВ значение  $K_{и} = 25$ . Тогда

$$(Cu)_m = \frac{(Cu)_p}{\left(1 + \frac{49,4}{25,10}\right)} \cdot \frac{49,4}{25,10} = 0,155 \%$$

$$(Cu) = (Cu)_p + (Cu)_m = 0,785 \%$$

По данным химического анализа потери меди со шлаками составили 0,78 %, что достаточно хорошо совпадает с результатами расчета.

Расчеты коэффициента распределения цинка  $L_{Zn}$  выполнены с использованием модели при изменении содержания меди в штейне для разного состава шихты. Показано, что  $L_{Zn}$  практически не зависит от содержания цинка в исходной шихте. Поэтому найденные рекомендации об оптимальном составе штейна верны практически для любого состава медно-цинкового сырья.

<sup>1</sup> Подробнее вопросы работы восстановительной зоны рассмотрены в следующем разделе.

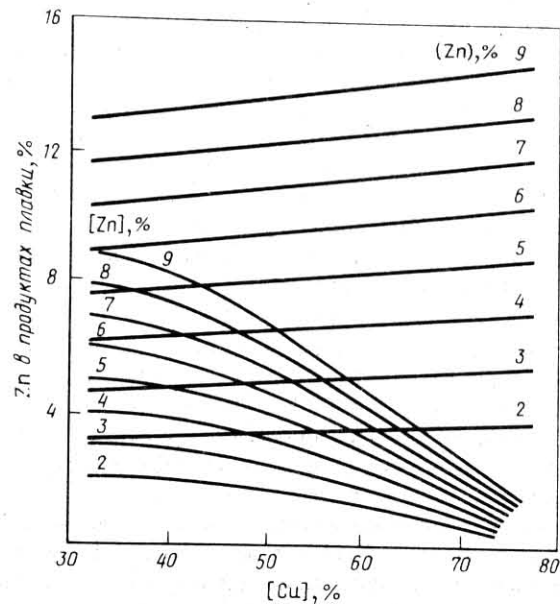


Рис. 54. Зависимость содержания цинка в штейне и шлаке от состава штейна; цифры над кривыми — содержание в исходной шихте

Интересно заметить, что для процессов, решающих лишь задачу окислительной плавки, коэффициент распределения цинка является основным показателем, определяющим селективность разделения меди и цинка. При переработке же медно-цинкового сырья по технологии ПЖВ важно знать не только коэффициент распределения, но и содержание цинка в шлаке для правильной организации второй стадии процесса — фьюмингования. В этой связи полученная авторами зависимость (рис. 54) приобретает особое значение.

### 3. Процесс возгонки цинка из шлаков восстановительной зоны ПЖВ

Ранее было отмечено, что переработку медно-цинкового сырья необходимо вести в две стадии. На стадии окислительной плавки основная масса цинка переходит в шлаковую фазу. С целью извлечения летучих металлов из шлаков обычно применяют процесс фьюмингования.

Фьюмингование может быть осуществлено с использованием пылеугля, мазута и природного газа. Для математического моделирования принят природный газ, поскольку в этом случае легче описать про-

цесс. В реальном процессе применение угля позволяет существенно повысить скорость восстановления и потому частичная добавка угля или полная замена газа углем имеет определенные достоинства. Создание модели такого процесса станет целью дальнейших разработок.

Отсутствие аналога<sup>1</sup> обусловило необходимость проведения испытаний процесса фьюмингования шлаков в ПЖВ природным газом в непрерывном режиме, которое не было выполнено на РОЭМЗ<sup>2</sup>. Для обобщения результатов испытаний и выдачи рекомендаций о технологических режимах необходимо было создать модель процесса и определить его оптимальные параметры.

Разработка модели процесса фьюмингования цинксодержащих шлаков была предложена в работе [116] и затем обсуждалась рядом авторов [117, 118]. В работе [117] с помощью реализованной на ЭВМ модели была рассчитана операция продувки цинксодержащего шлака пылеуглем. Позднее [119] такую модель эффективно применяли для расчета отгонки свинца.

Несмотря на удовлетворительное описание технологических процессов, модели равновесия [116–119] имеют два существенных недостатка, которые стали причиной критического отношения к этим моделям и вообще отрицания справедливости термодинамического подхода при расчетах процесса фьюмингования [3, 120, 121].

Во-первых, для расчета количества возгоняемого цинка необходимо знать величину  $a_{ZnO}$  в шлаке в зависимости от его состава. В моделях равновесия эта величина определялась "обратным счетом" из условия совпадения экспериментальных и расчетных данных. Таким образом, величина  $a_{ZnO}$  играла роль подгоночного параметра, хотя может быть вполне определена в независимых экспериментах (см. гл. IV). Величины  $a_{ZnO}$ , определенные расчетами по модели и полученные в лабораторных экспериментах, не сопоставляли.

Во-вторых, основным предположением равновесных моделей было условие равновесия газа со всем объемом шлаковой ванны. Это противоречит известной (см. гл. II) картине взаимодействия газовой струи с ванной при боковой продувке, которое носит локальный характер и не захватывает всего объема барботируемого шлака. В моделях не учтено влияние условий барботажа на скорость процесса отгонки, хотя из экспериментальных исследований известно, что такая связь существует [120, 122]. Так, например, отмечено [122], что при уменьшении диаметра фурмы (топки) интенсивность

<sup>1</sup> Известен агрегат периодического действия с использованием метана на Чимкентском свинцовом заводе и непрерывный, работающий с использованием мазута в г. Пловдиве (НРБ).

<sup>2</sup> Рязанский опытно-экспериментальный завод ин-та "Гинцветмет".

отгонки металлов увеличивается. Показано, что скорость отгонки зависит и от глубины ванны. Эти экспериментальные факты в принципе не могут быть объяснены в рамках существующих моделей равновесия.

С другой стороны, критики равновесных представлений [120], считающие, что процесс фьюмингования определяется кинетикой протекающих в ванне реакций восстановления, не смогли разработать количественных расчетных методик на основе кинетических моделей процесса с использованием независимых лабораторных данных.

Итак, в настоящее время отсутствуют как чисто термодинамические, так и кинетические модели процесса фьюмингования. Отличительной особенностью модели, предлагаемой в настоящей работе, является то, что она полностью основана на экспериментальных данных измерения свойств цинксодержащих шлаков, исследований гидродинамики струи в расплаве и в ней не применяются величины, определенные по данным практически фьюмингования.

Исследования взаимодействия боковой струи с ванной (см. гл. II) показали, что при всплывании газовая струя расширяется, дробя жидкость и захватывая образующиеся при этом капли шлака в спутный поток. Реакции восстановления развиваются на поверхности капель, вовлеченных при продувке в струю. Объем жидкости, подсосываемый в образующийся газожидкостный факел, зависит от ряда геометрических факторов и физических условий взаимодействия газовой фазы с ванной шлака.

В модели предполагается, что реакции восстановления цинка продуктами неполного сгорания метана

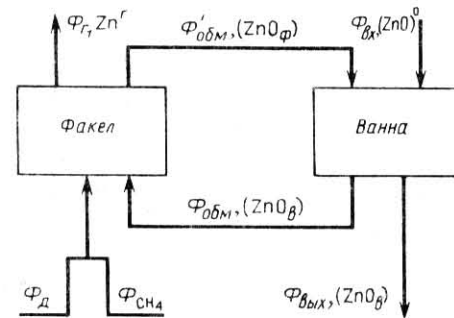


идут до состояния равновесия между вдуваемыми в ванну газами и тем объемом шлака, который подсосывается в факел при продувке. Восстанавливаемый в факеле шлак выносятся в ванну, где происходит выравнивание состава шлака. Таким образом, ванна рассматривается как реактор идеального перемешивания. При этом предполагается, что в самой ванне печи процессы восстановления не происходят. Такая картина взаимодействия струи со шлаковой ванной относится лишь к случаю фьюмингования природным газом; при продувке ванны пылеуглем часть оксида цинка восстанавливается в объеме ванны "запутавшимися" частицами угля.

Предварительные расчеты показали, что на восстановление магнетита расходуется лишь небольшое количество CO и H<sub>2</sub>O, поэтому баланс реакции восстановления магнетита не учитывали, а состав шлака описывали системой ZnO—FeO<sub>x</sub>—SiO<sub>2</sub>—CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 55 приведена схема потоков, принятая в модели. В ванну

Рис. 55. Схема потоков, принятая в модели



поступает поток шлака  $\Phi_{вх}$  с концентрацией оксида цинка  $(\text{ZnO})_{вх}$ , а также поток восстановительного газа  $\Phi_{д}$ , состоящий из смеси метана, кислорода и азота, в случае прямого вдувания природного газа (использование фурм) или сложной смеси продуктов сгорания метана при использовании топок. Восстановительные газы в факеле взаимодействуют со шлаком по реакциям (106) и (107), которые идут вправо до тех пор, пока парциальное давление цинка в газе факела не станет равным давлению паров цинка над шлаком. Насыщенный парами цинка поток газов  $\Phi_{г}$  выносятся из ванны, а поток шлака  $\Phi_{обм}$  с концентрацией оксида цинка, восстановленный в факеле  $(\text{ZnO})_{ф}$ , поступает в ванну, где выравниваются составы шлаков, находящихся в ванне и поступивших из факела.

Из ванны постоянно сливается шлак с концентрацией оксида цинка  $(\text{ZnO})_{в}$ . Описанная схема соответствует непрерывному процессу фьюмингования, однако, если принять  $\Phi_{вх} = 0$  и  $\Phi_{вых} = 0$  и рассматривать изменение концентрации  $(\text{ZnO})_{в}$  во времени, то получим схему потоков, соответствующую периодическому процессу.

В дальнейшем полагали, что глубина ванны в процессе продувки остается постоянной. В настоящей модели тепловой баланс процесса не рассматривали и предполагали, что температура шлака и конечного газа известна.

Материальный баланс цинка в ванне и факеле выразим уравнениями:

$$N_{в} \frac{dZnO_{в}}{dt} = N_{ZnO_{вх}} \Phi_{вх} + \Phi'_{обм} N_{ZnO_{ф}} - \Phi_{вых} N_{ZnO_{в}} - \Phi_{обм} N_{ZnO_{в}}; \quad (108)$$

$$\left(2 \alpha \frac{n}{1-n} + 3\right) \frac{P_{Zn}}{1-P_{Zn}} \Phi_{г} + N_{ZnO_{ф}} \Phi'_{обм} = N_{ZnO_{в}} \Phi_{обм}; \quad (109)$$

где  $N_B$  — общее число молей компонентов в ванне;  $dN_{ZnO_B}$  — производная концентрация цинка в ванне по времени;  $dt_{ZnO_{вх}}$  — число молей цинка во входном потоке;  $N_{ZnO_{ф}}$  — число молей цинка в факеле;  $N_{ZnO_B}$  — число молей цинка в ванне;  $P_{Zn}$  — парциальное давление паров цинка.

Поскольку время пребывания газов в факеле значительно меньше, чем характерное время переходных процессов в ванне, материальный баланс (109) рассматривали как стационарный в каждый момент времени. Равновесное восстановление ZnO в факеле при этом описывается уравнениями:

$$P_{N_2} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{O_2} + P_{Zn} = P_{общ}; \quad (110)$$

$$\frac{2P_{N_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} = \frac{4(1-n)\alpha}{n}; \quad (111)$$

$$\frac{2P_{H_2O} + 2P_{H_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} = 4; \quad (112)$$

$$\frac{P_{CO} + 2P_{CO_2} + P_{H_2O} + 2P_{O_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} = 2\alpha + \frac{P_{Zn}}{1-P_{Zn}} \left(3 + \frac{2\alpha n}{1-n}\right); \quad (113)$$

из [123]

$$P_{O_2} = K_{11} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2, \quad \lg K_{11} = -\frac{29366}{T} + 8.961; \quad (114)$$

из [123]

$$P_{H_2} = K_{12} \left(\frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{O_2}}}\right), \quad \lg K_{12} = -\frac{10802}{T} - 0.204; \quad (115)$$

$$P_{Zn} = P_{Zn}^0 a_{Zn}; \quad (116)$$

из [124]

$$\lg P_{Zn}^0 = -\frac{6620}{T} - 1.255 \lg T + 14.459; \quad (117)$$

из [124]

$$a_{Zn} = \frac{a_{ZnO}}{K_{15} \sqrt{P_{O_2}}}, \quad K_{15} = \frac{24421}{T} - 10.536; \quad (118)$$

$$a_{ZnO} = N_{ZnO_{ф}} \gamma_{ZnO}; \quad (119)$$

$$N_{CaO} + N_{Al_2O_3} + N_{SiO_2_{ф}} + N_{FeO_{ф}} + N_{ZnO_{ф}} = 1; \quad (120)$$

$$\frac{N_{SiO_2_{ф}}}{N_{SiO_2_{в}}} = \frac{N_{FeO_{ф}}}{N_{FeO_{в}}} = \frac{N_{CaO_{ф}}}{N_{CaO_{в}}} = \frac{N_{Al_2O_3_{ф}}}{N_{Al_2O_3_{в}}}. \quad (121)$$

Здесь  $P_i$  — парциальное давление компонента в газовой смеси;  $n$  — обогащение дутья кислородом, доля;  $\alpha$  — коэффициент недостатка кислорода;  $P_{Zn}^0$  — давление насыщенных паров цинка, Па;  $a_{Zn}$  — активность цинка;  $a_{ZnO}$  — активность оксида цинка;  $\gamma_{ZnO}$  — коэффициент активности оксида цинка.

Уравнением (110) описывается условие изобарности процесса, поскольку давление газов в факеле на выходе из ванны равно атмосферному. Уравнениями (111)–(117) определяется соотношение между различными компонентами газовой смеси, исходя из условий равновесия. Обратим внимание на то, что число молей в газовой фазе увеличивается лишь за счет паров цинка, так как сгорание метана до CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O не влечет за собой изменения объема исходной газовой смеси CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>. Уравнения (118)–(120) служат для расчета и  $a_{Zn}$  в системе, исходя из состава шлака, и  $P_{O_2}$ ; значения  $\gamma_{ZnO}$  приведены в гл. III.

В расчетах в качестве стандартного состояния был выбран чистый твердый ZnO. По уравнениям (120) и (121) определяют состав шлака.

Для определения потока шлака, подсасываемого струей в факел, рассчитывали газонасыщенность факела на уровне ванны. Для этого совместно решали следующую систему уравнений, описывающих траекторию струи [18]

$$w = \frac{(1 + 2\alpha/n) \Phi_r K (T/298)}{\pi/4 \cdot d_{\phi}^2 m} \quad (122)$$

при  $K = 0.0224$ ;

$$Ar = \frac{\rho_{шл}}{\rho_r} \frac{w^2}{g d_0}; \quad (123)$$

$$f_r = \frac{(1 - \frac{\rho_{шл}}{\rho_r} + \sqrt{(1 - \frac{\rho_{шл}}{\rho_r})^2 + 4(1+2 \times \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}) \frac{\rho_{шл}}{\rho_r}})}{2(1 + 2 \times \operatorname{tg} \frac{\theta}{2})^2} \quad (124)$$

$$\frac{H_B - H_\Phi}{d} = \frac{f_r}{Ar} \left[ \frac{x^2}{2} + \frac{3}{2} x^2 \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} + \frac{1}{3} x^4 (\operatorname{tg} \frac{\theta}{2})^2 \right] \quad (125)$$

$$\Phi_{обл} = (1 - f_r) \left( 1 + \frac{2\alpha}{n} \right) \frac{\Phi_r \rho_{шл}}{m \rho_r} \frac{N_B}{M_B} \quad (126)$$

где  $w$  — скорость струи на входе, м/с;  $d$  — диаметр фурмы (топки), м;  $Ar$  — критерий Архимеда;  $\rho_{шл}$ ,  $\rho_r$  — плотности шлака и газа, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $f_r$  — газонасыщенность факела;  $x$  — горизонтальная безразмерная координата выхода траектории струи из ванны, отнесенная к  $d_\Phi$ ;  $\theta$  — угол раскрытия струи;  $H_B$  — высота спокойной ванны, м;  $H_\Phi$  — высота уровня фурмы (топок) от подины, м;  $m$  — число фурм.

Траектория струи, получаемая по уравнениям (122)–(125), практически совпадает с рассчитанной по уравнениям из работы [27]. Однако вышеприведенные формулы удобнее для вычислений. Как показали исследования [35], угол раскрытия струи может изменяться в более широких пределах, чем предполагали авторы работы [27]. Но расчеты [27] показали, что формула хорошо описывает опыты при угле раскрытия  $\theta = 150^\circ$ . В настоящее время отсутствуют данные, позволяющие количественно связать величину  $\theta$  с условиями продувки; при моделировании значение  $\theta$  задавали равным  $26^\circ$ . Было показано [35], что траектория струи хорошо описывается уравнением с  $\theta = 150^\circ$ , однако при этом границы струи не совпадают с реальными экспериментами. Наоборот, при  $\theta = 26^\circ$  траектория сильно удалена от среза фурмы, однако границы вполне соответствуют действительно наблюдаемым в экспериментах. Для модели ни траектория, ни границы струи не имеют самостоятельного значения, а используется лишь значение газонасыщенности; при проверке адекватности модели был просчитан режим с углом раскрытия струи  $\theta = 26^\circ$ .

Уравнения (122)–(126) записаны для условий, при которых все фурмы работают в одинаковом режиме.

Уравнения модели представляют собой замкнутую систему уравнений, решая которую при различных начальных условиях, можно определить динамику отгонки цинка в периодическом и непрерывном процессах, стационарное содержание цинка в ванне при непрерывном процессе и другие величины.

Проверку проводили численным решением системы уравнений (108)–(126) на ЭВМ методом Эйлера и сравнения полученных результатов с данными промышленной практики фьюмингования в периодическом режиме природным газом [125]. Были приняты следующие исходные данные для расчета.

Состав шлака, %: 10,4 ZnO; 52,6 FeO; 22 SiO<sub>2</sub>; 15 CaO. Масса шлака в печи 75 т. Расход природного газа 4690 м<sup>3</sup>/ч. Коэффициент недостатка кислорода 0,71. Доля кислорода в дутье 0,21. Площадь печи 14 м<sup>2</sup>. Диаметр топок 150 мм. Угол раскрытия струи  $26^\circ$ . Температура шлака 1473 К.

Результаты проверки представлены на рис. 56. Дисперсия воспроизводимости данных  $S_{восп}^2 = 0,59$ , дисперсия адекватности  $S_{ад.150^\circ}^2 = 1,204$  и  $S_{ад.26^\circ}^2 = 0,96$ . Поэтому модель с  $\theta = 26^\circ$  адекватно ( $P = 99\%$ ) описывает экспериментальные данные.

Был также рассчитан режим работы агрегата непрерывного фьюмингования [126] в г. Пловдиве на мазуте. Основные параметры процесса приведены ниже.

Состав шлака, %: 14 ZnO; 38 FeO; 23 SiO<sub>2</sub>; 25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO. Производительность 55 т/(м<sup>2</sup>·сут) или 13,5 т/ч. Количество фурм 16. Топливо — мазут; расход 2,1 т/ч. Расход воздуха 16000 м<sup>3</sup>/ч. Площадь печи 5,8 м<sup>2</sup>. Фурменный пояс на высоте 150 мм от подового кессона, высота спокойной ванны 0,75–0,8 м. Угол раскрытия струи  $26^\circ$ . Температура шлака 1573 К.

При расчете все параметры были пересчитаны на производительность 1 т/ч. Принято, что продувка ведется природным газом. Эквивалентное количество природного газа определяли, исходя из условия равенства углерода в СН<sub>4</sub> и мазуте<sup>1</sup>. Диаметры фурм приняты равными 50 мм; принято, что фьюминг чисто непрерывный.

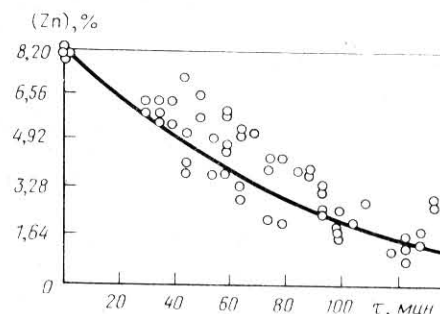


Рис. 56. Сравнение результатов расчета с практикой промышленного фьюмингования на ЧСЗ ( $\tau$  — время)

<sup>1</sup> Предполагается, что мазут содержит 85 % углерода, а так как тепловой баланс не рассчитывали, теплота сгорания топлива значения не имела.



При расчете конечное содержание Zn в шлаке получено равным 1,97 %, что хорошо совпадает с величиной 2,0–2,3 %, представленной в [126].

Предложенную нами модель фьюмингования интересно сравнить с разработанной Келлогом. Модель [117] предполагает установление равновесия между подаваемыми в печь восстановительными газами и всем объемом ванны. При этом значение величины  $\gamma_{ZnO}$  в шлаке подбирали, исходя из условия совпадения экспериментальных и расчетных данных, и оно было равно 1,85 (независимо от состава шлака и парциального давления кислорода). Экспериментальные исследования, проведенные позже, показали, что значение  $\gamma_{ZnO}$  изменяется в зависимости от ряда факторов и составляет в среднем 2,8. Таким образом, налицо явное занижение  $\gamma_{ZnO}$  в модели, описанной в работе [117]. Принимая во внимание то, что расчеты совпадают с экспериментальными данными, можно утверждать, что применение в модели Келлога верного значения  $\gamma_{ZnO}$  приведет к занижению конечного содержания цинка в шлаке при фьюминговании. Поэтому рассмотрение модели Келлога совместно с экспериментальными определениями  $\gamma_{ZnO}$  свидетельствует о том, что предположение о равновесности газа со всем объемом ванны нереально и занижает расчетные данные.

Гипотеза о том, что лишь часть шлака равновесна с газом, в нашей модели приводит к согласованию данных.

Предложенная модель позволяет рассмотреть ряд зависимостей. Для оценки доли материала, подсосываемого в факел, удобно использовать величину удельного потока обмена, определяемого отношением массы материала, подсосываемого в факел к объему газов, поступающих в ванну через фурму (топку). На рис. 57, а–в приведены зависимости удельного потока обмена от высоты  $h$  ванны над уровнем фурм, диаметра  $d$  фурмы и скорости  $w$  газов, подаваемых через фурму. Удельный поток обмена характеризует интенсивность

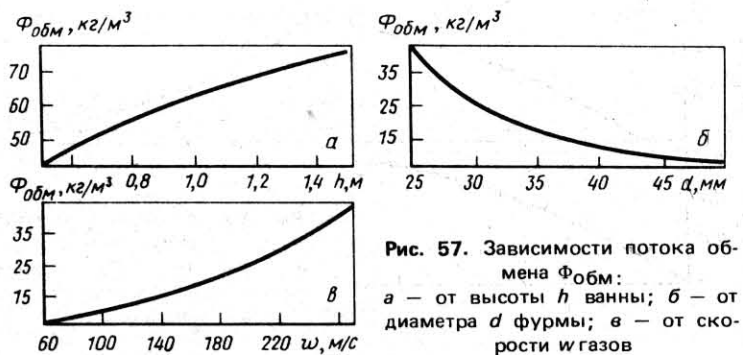


Рис. 57. Зависимости потока обмена  $\Phi_{обм}$ : а — от высоты  $h$  ванны; б — от диаметра  $d$  фурмы; в — от скорости  $w$  газов

обработки материала ванны в условиях барботажа. Поэтому при уменьшении диаметра фурм (см. рис. 57, б) возрастают скорость газов, подаваемых через фурму (см. рис. 57, в), а также удельный поток обмена, что согласуется с известной промышленной практикой.

В литературе [120] описано явление повышения степени отгонки цинка при увеличении высоты ванны. Сторонники кинетической теории объясняют его возможным недожогом части метана при малой высоте ванны. Однако из рис. 57, а видно, что при увеличении высоты ванны растет удельный поток обмена, а следовательно, и извлечение цинка в газовую фазу. Таким образом, указанное явление прогнозируется и равновесной моделью, предполагающей полное усвоение метана в факеле и отсутствие кинетического лимитирования процесса восстановления.

Аналогичное совпадение характера зависимостей степени отгонки цинка наблюдается и при варьировании других параметров (объема подаваемого метана, коэффициента недостатка кислорода, степени обогащения дутья). Поэтому можно утверждать, что критика равновесной концепции, опирающаяся на факт, что ранее предложенные модели принципиально не способны прогнозировать известные закономерности, применительно к нашей модели, не состоятельна.

Интересно рассмотреть изменение основных термодинамических характеристик по ходу отгонки цинка. На рис. 58, а–в приведены значения парциального давления кислорода, давления паров цинка и извлечения цинка в факеле по ходу продувки в зависимости от содержания цинка в ванне. Рис. 58, а показывает, что по ходу продувки, т.е. при уменьшении остаточного содержания цинка в факеле, уменьшается парциальное давление кислорода в системе. Такая зависимость объясняется тем, что при уменьшении содержания оксида цинка в шлаке снижается и равновесное давление кислорода над

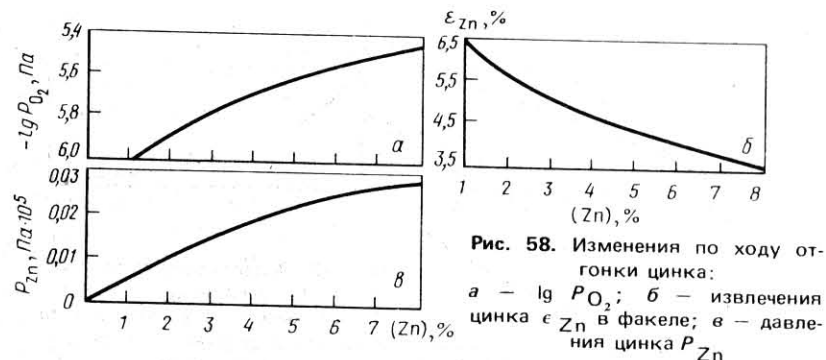


Рис. 58. Изменения по ходу отгонки цинка: а —  $-\lg P_{O_2}$ ; б — извлечения цинка  $\epsilon_{Zn}$  в факеле; в — давления цинка  $P_{Zn}$

ним, так как при этом расходуется все меньше восстановительных газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) на реакции восстановления цинка (106) и (107).

Из рис. 58, б видно, что при уменьшении содержания оксида цинка в шлаке растет относительное извлечение цинка в факеле. Такой характер зависимости связан с тем, что объем восстановительных газов, поступающих в факед в единицу времени, постоянен, а доля оксида цинка в поступающем шлаке уменьшается. Количество же цинка, переходящего в газовую фазу, хотя и уменьшается (рис. 58, в), относится (при расчете извлечения) к убывающему содержанию цинка в шлаке, поступающему в факед.

Отметим, что приведенные зависимости согласуются между собой. Это подтверждает согласованность уравнений, применяемых в модели.

#### 4. Расчет параметров непрерывного процесса фьюмингования в агрегате типа ПЖВ при использовании природного газа

Не вызывают сомнения организационные и технологические преимущества непрерывных процессов по сравнению с периодическими. Однако непрерывный процесс фьюмингования имеет одну принципиальную особенность. Если в периодическом процессе можно добиться любого конечного содержания цинка в шлаке, увеличив длительность продувки, то при непрерывном фьюминговании устанавливается определенное стационарное состояние и содержание цинка в выходящем шлаке остается на постоянном уровне при постоянных потоках. На рис. 59 приведена характерная кривая выхода на стационарное состояние непрерывного агрегата ПЖВ. Наличие предела,

до которого возможно уменьшение остаточного содержания цинка в ванне, объясняется выравниванием количества цинка, поступающего в ванну с входным потоком и удаляющегося из ванны в виде паров и со сливающимся шлаком. Значение этого предела и время выхода на режим зависят от технологических параметров и геометрии ванны, времени пребывания шлака в ванне и др. Иными словами технологический режим производительности и объем ванны жестко связаны с необходимым остаточным содержанием цинка в шлаках.

В качестве объекта моделирования выбрана опытно-промышленная установка ПЖВ РОЭМЗ. При моделировании восстановительной зоны опытно-промышленная установка рассматривается как отдельный агрегат, в который поступает поток шлака из окислительной зоны. Предполагали, что обратное перемешивание отсутствует. Возможно фьюмингование в отдельном агрегате, где гарантировано отсутствие обратного перемешивания, или в восстановительной зоне двухзонного агрегата.

Если при моделировании периодических реакторов основными являются временные характеристики процессов, то для непрерывных реакторов показательными считают характеристики стационарного состояния, зависящие от соотношения входных потоков и объема аппарата. При помощи предложенной модели возможен расчет динамических характеристик таких, как время выхода на стационарный режим, изменение времени реакции системы в зависимости от различных внешних возмущений, время перехода с одного режима на другой и т.д. Однако для промышленных реакторов, работающих в основном

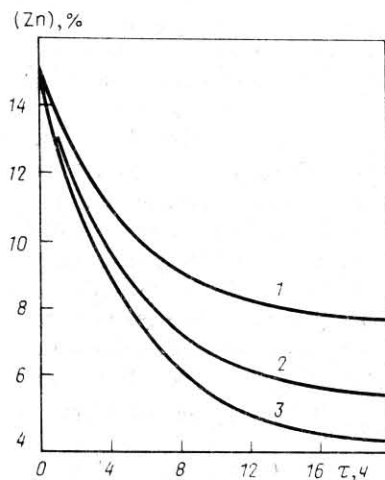


Рис. 59. Динамика отгонки цинка в непрерывном процессе фьюмингования природным газом; значения  $\alpha$ : 1 — 0,9; 2 — 0,8; 3 — 0,7

Т а б л и ц а 20. Влияние различных факторов на отгонку цинка в непрерывном режиме с загрузкой шлака 1000 кг/ч и тремя работающими фурмами

Диаметр фурм, мм	Расход $\text{CH}_4$ на 1 фурму, $\text{м}^3/\text{ч}$	Доля $\text{O}_2$ в дутье	Коэффициент недос-татка $\text{O}_2$	Температу-ра, К	Извлечение цинка в газы, %
25	115	0,51	0,801	1473	65,7*
35	115	0,51	0,801	1473	64,4
45	115	0,51	0,801	1473	63,0
25	100	0,51	0,801	1473	62,1
25	130	0,51	0,801	1473	69,7
25	115	0,40	0,801	1473	69,8
25	115	0,60	0,801	1473	63,4
25	115	0,51	0,7	1473	77,9
25	115	0,51	0,9	1473	44,0
25	115	0,51	0,801	1453	61,8
25	115	0,51	0,801	1493	70,3

\* Базовый режим, соответствующий реальному.

в заданных, мало изменяющихся во времени режимах, основными являются параметры стационарного состояния.

В табл. 20 приведены зависимости значения стационарного содержания Zn в ванне от расхода метана при различных температурах. Видно, что повышение температуры шлака существенно повышает извлечение цинка в газовую фазу, стационарное содержание цинка в ванне при этом уменьшается.

Интересно рассмотреть зависимость извлечения цинка в газы от обогащения дутья. Из табл. 20 следует, что при увеличении обогащения извлечение снижается. Это объясняется тем, что при увеличении обогащения уменьшается общий объем газов, поступающий в ванну, а следовательно, и количество цинка, извлекаемого с ними. В промышленных агрегатах увеличение обогащения приводит одновременно и к повышению температуры, которая благоприятно сказывается на извлечении. Моделью не предусмотрен расчет теплового баланса печи, однако ориентировочные расчеты показали, что существует оптимальное обогащение дутья кислородом, зависящий от технологического и теплового режимов конкретного агрегата.

Выбор и рекомендация оптимальных режимов работы агрегата могут быть сделаны с помощью прогноза по предложенной модели. Были рассчитаны и рекомендованы технологические параметры, необходимые для достижения заданной производительности промышленного агрегата при низком стационарном содержании цинка в ванне печи (см. табл. 20). Основным параметром, определяющим конечное содержание цинка в ванне непрерывного процесса фьюмингования, является расход метана на 1 т шихты, коэффициент недостатка кислорода на его сжигание и время пребывания шлака в зоне восстановления и температур. Чтобы выходящий из печи шлак содержал не более 1,7 % Zn (из окислительной зоны поступает шлак с 15–17 % Zn), необходимо сжигать 480 м<sup>3</sup> метана на 1 т шихты с коэффициентом недостатка кислорода  $\alpha = 0,7$ . Для определения оптимального обогащения дутья нужны дополнительные исследования тепловой работы печи. Исследования на модели в целом показывают, что при использовании природного газа непрерывный процесс возгонки цинка может обеспечить требуемое остаточное содержание цинка при правильном выборе режима и размеров агрегата.

### 5. Переработка клинкера методом ПЖВ

Важнейшее направление технического прогресса в цветной металлургии — это повышение комплексности использования сырья.

В свинцово-цинковом производстве ценным полупродуктом является клинкер, получаемый от вельцевания цинковых кеков, раймовки или твердых шлаков. Клинкер имеет примерно следующий состав, %: 0,9–6,0 Cu; 0,7–2,0 Zn; 0,5–1,5 Pb; 20–40 Fe; 15–

22 С; содержится также золото и серебро [127], а также значительное количество непрореагировавшего коксика.

До последнего времени рациональной схемы переработки клинкера практически не было. Многочисленные попытки плавить клинкер в шахтных печах, введение его в шихту агломерации нельзя считать вполне удовлетворительными. Промышленный вариант переработки клинкера освоен на Иртышском медеплавильном заводе. Клинкер совместно с сульфидным концентратом вводят в шихту агломашины, работающей с дутьем снизу, а агломерат плавят в шахтной печи на дутье, обогащенном кислородом. Золото, серебро, медь достаточно полно извлекаются в штейн, а кокс способствует лучшему спеканию шихты. Однако данный метод переработки клинкера эффективен только при содержании в нем более 2,0 % Cu.

Поискам рациональной схемы переработки клинкера посвящено много исследований.

С.М. Анисимов с сотрудниками разработал комбинированную схему с применением отсадки, магнитной сепарации и флотации. В конечном концентрате содержится до 2,7 % Cu (в клинкере 1,1 % Cu) при извлечении из клинкера 87 % Cu и 90 % благородных металлов. В хвостах содержание углерода достигало 84 и меди 0,35 %.

А.И. Окунев исследовал метод электромагнитного обогащения клинкера при его измельчении до  $-0,15$  мм. Из клинкера, содержащего 4,4 % Cu, в магнитный концентрат было извлечено 47 % Cu и 82 % Fe.

Казахстанские исследователи под руководством С.Т. Такежанова [128] разработали схему переработки клинкера после вельцевания цинковистых шлаков. Клинкер подвергся магнитной сепарации, в результате которой цветные металлы концентрировались в железной фракции. При этом извлекалось 70 % Cu и 85–90 % Fe, а дополнительно — цинк, свинец, благородные и другие металлы. Железный (магнитный) концентрат, металлургический на 92 %, применяли в свинцовом производстве в качестве цементатора свинца из штейна при плавке медьсодержащих полупродуктов.

Немагнитная фракция, в которой концентрируется силикатная составляющая клинкера, является исходной для производства строительных материалов (шлакового литья, шлаковой ваты, дорожного асфальтобетона).

Учитывая значительную разницу в плотностях коксика, клинкера, металлических и шлаковых частиц, болгарские специалисты эффективно использовали гравитационные методы обогащения клинкера в тяжелых суспензиях. В продукты для металлургической переработки удалось извлечь до 93 % Cu. В легкой фракции (коксике) содержалось 73,4 % углерода. Однако основные ценные компоненты клинкера (например, благородные металлы) распределялись по четырем

продуктам обогащения, что снижало их извлечение в конечную продукцию при дальнейшей металлургической переработке [129].

Существуют и другие многочисленные сложные комбинированные схемы переработки клинкера (хлоридовозгоночный обжиг клинкера [130], электроплавка клинкера и т.д.). Общим их недостатком является многоступенчатость с получением промпродуктов, требующих дальнейшей металлургической переработки. Основные ценные компоненты клинкера (Cu, Au, Ag, Fe, C) распределяются по продуктам переработки, и сквозное извлечение остается на низком уровне.

Клинкер представляет собой идеальное сырье для плавки в жидкой ванне. Он содержит в своем составе до 20 % углерода, что достаточно для поддержания требуемой температуры при плавке. Являясь зернистым материалом, он не требует подготовки к плавке. Химический состав клинкера таков, что при его плавлении практически не нужна добавка флюсов, кроме небольшого количества сульфидизатора для получения штейна заданного состава. Все это обуславливает малые затраты на его плавку в жидкой ванне. Вместе с тем требовалась проверка способа в полупромышленном масштабе. С этой целью на установке ПЖВ коллективами РОЭМЗ и Гинцветмета были проведены две кампании по переработке клинкера.

На первом этапе плавил шихту, содержащую в среднем 94 % клинкера и 6 % кварцевого флюса. Количество добавляемого в шихту кварцевого флюса определяли расчетами для получения шлака с содержанием  $\sim 35\% \text{ SiO}_2$ .

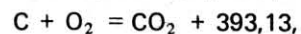
Средний состав клинкера, %: 1,7 Cu; 2,7 Zn; 6,2 S; 25,2 Fe ( $15 \text{ Fe}_{\text{мет}}$ ); 15,6  $\text{SiO}_2$ ; 22,0 C; 3,5 CaO; 3,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,2 Pb.

Кварцевый флюс содержал до 94 %  $\text{SiO}_2$ .

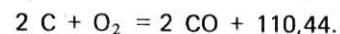
При разработке технологии плавки рассматриваемых шихт важно выяснить, насколько полно происходит сгорание углерода и определить связанный с этим расход кислорода на 1 т шихты. Отсутствие в литературе данных по сгоранию углерода в расплаве определяло необходимость проведения экспериментов с целью изучения этой проблемы.

На стадии предварительных исследований было проплавлено 18,54 т шихты. Печь под загрузкой находилась в течение 14,25 ч; средняя производительность 1,3 т/ч [ $\sim 44,6 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ ]. Полученные штейны содержали 35,8 % Cu и 1,5 % Zn. В состав шлаков входило до 0,31 % Cu. Основная масса цинка (60 %) перешла в возгоны и пыль. Извлечение меди в штейн достигло 84,6, в шлак 11,3 %.

При работе на штейн (35 % Cu) расход кислорода составил  $300 \text{ м}^3$  на 1 т шихты, что соответствовало сгоранию 35 % углерода клинкера до  $\text{CO}_2$  по реакции, кДж:



а остальных 65 % — по реакции, кДж:



При этом содержание кислорода в дутье составило 82 %.

На втором этапе испытаний перерабатывали шихты, состоящие из клинкера (87 и 90,9 %) и пиритного концентрата (13 и 9,1 %). Пиритный концентрат вводили в шихту для увеличения количества штейна и снижения содержания в нем меди, что должно было способствовать лучшему разделению шлака и штейна и более полному переводу ценных компонентов в штейны.

На данном этапе переработано 62055 кг шихты со средней производительностью  $1418,4 \text{ кг/ч}$  [ $48,6 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ ]. При работе на штейн (15 % Cu) расход кислорода составил  $250 \text{ м}^3$  на 1 т шихты: дополнительный расход условного топлива 1,1 %.

В результате испытаний получены штейны с 13,1 % Cu; шлаки содержали 0,24 % Cu. Выход штейна составлял 11,4 % шихты, шлака — около 50 %. Извлечение меди в штейн по сравнению с первым этапом заметно возросло и составило 90,2 %. Соответственно уменьшился до 7,2 % (против 11,5 %) переход меди в шлак.

Распределение цинка в шлак, штейн и возгоны было соответственно 27,3; 6,7 и 50,2 %.

Относительно высокий процент перехода цинка в возгоны объясняется наличием в шихте свободного углерода и металлического железа.

Шихта второй кампании состояла из клинкера (87,4 %) и пиритного концентрата (12,6 %). Содержание основных компонентов в клинкере, %: 2,0 Cu; 1,28 Zn; 7,0 S; 26,0 Fe; ( $15,3 \text{ Fe}_{\text{мет}}$ );  $12 \text{ SiO}_2$ ; 21,5 C.

Печь под дутьем и загрузкой находилась в течение 103 ч: из них 93 ч в дутье присутствовал природный газ и 10 ч печь работала в автогенном режиме. Дополнительный расход условного топлива не превышал 1,0 %. Расход кислорода на 1 т шихты составил  $265 \text{ м}^3$ .

Переработано 146,3 т шихты (127,9 т клинкера и 18,4 пиритного концентрата). Средняя производительность по шихте  $51 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ . Полученные штейны (26,0 т) содержали 9,7 % Cu; в шлаке присутствовало до 0,17 % Cu.

Извлечение меди в штейн составляло 93 %, в шлак 3,4 %. Распределение цинка в шлак, штейн, в пыль и возгоны соответственно 22,3; 10,6 и 67,1 %.

Обращает на себя внимание относительно высокий пылевывос — 6,1 %, объясняемый маломасштабностью установки. Поэтому материал загружают в виде тонкой струи навстречу потоку газов, скорость которых в шахте печи достигает 2,5 м/с, что значительно превышает скорость газов в промышленных агрегатах.

Следует иметь в виду, что потери тепла с кессонами на маленькой печи достигают 50 % теплового баланса и более, тогда как на промышленной печи они составляют 10–12 %. Вследствие этого показатели промышленных печей будут лучше, чем малых печей и, в частности, по энергетическим затратам, что можно оценить расчетами.

При переработке клинкера способом ПЖВ к преимуществам процесса следует отнести и то, что ценные компоненты (Cu, Au, Ag и др.) концентрируются в традиционном для металлургии тяжелых цветных металлов полупродукте — штейне. Поэтому дальнейшую его переработку можно вести по известным схемам.

В целом переработка клинкера способом ПЖВ не вызывает технологических затруднений и может быть рекомендована для промышленного внедрения.

## Глава VIII

### ПЕРЕРАБОТКА ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕТОДОМ ПЖВ

#### 1. Состав пиритных концентратов и проблема их комплексной переработки

Полиметаллические сульфидные руды содержат, кроме цветных металлов, значительное количество высшего сульфида железа — пирита. При обогащении пирит выделяется в самостоятельный продукт. Состав пиритного концентрата зависит от состава руды и применяемой схемы обогащения.

Практически все известные сейчас способы переработки пиритных концентратов основаны на окислительном или сульфатизирующем обжиге с последующей переработкой огарков гидрометаллургическими способами или хлоридвозгонкой цветных металлов. Эти способы имеют ряд недостатков, главный из которых многостадийность технологической схемы, включающей обжиг, выщелачивание, цементацию, экстракцию и т.п. Следствием этого является сложность аппаратурного оформления и значительные капитальные затраты. Разработан процесс автогенной плавки пиритных концентратов в шахтной печи, недостатком которого является высокое содержание в шлаке меди (0,3 %), что не позволяет считать его отвальным.

Существуют способы переработки сульфидных материалов, в том числе пиритных, в конвертере, при которых получают конвертерные шлаки, содержащие значительное количество цветных металлов.

Один из возможных путей переработки пиритных концентратов,

позволяющий сконцентрировать благородные металлы в штейне и получить пригодные для сернокислотного производства газы, — это переработка в конвертере с продувкой кислородсодержащим газом при использовании в качестве флюса медного отвального шлака<sup>1</sup> электроплавки. Однако распространение этой технологии ограничено довольно жесткими требованиями, предъявляемыми к составу принимаемых продуктов. При этом надо принимать во внимание сравнительно низкое извлечение меди.

Основным потребителем пиритных концентратов остается химическая промышленность, где их подвергают окислительному обжигу в печах кипящего слоя. Продуктами этой технологии являются газы, содержащие сернистый ангидрид — сырье для получения серной кислоты, и пиритный огарок, складываемый в настоящее время в отвалах.

Пиритные концентраты являются полиметаллическим сырьем, состав их приведен ниже, %: 0,04–0,45 Cu; 0,3–1,2 Zn; 35–45 S; 30–43 Fe; 0,06–0,5 Pb; 3–20 SiO<sub>2</sub>; 0,5–1,2 CaO; 0,6–3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; до 1,2 Mg; до 12 As; до 0,03 Sb; 0,005 Se; 0,001 Te; до десятков граммов на 1 т Au и Ag.

Технология, применяемая в настоящее время в химической промышленности, не соответствует требованиям комплексной переработки сырья и не может считаться удовлетворительной. Так например, существенное значение в балансе запасов золота СССР имеют сульфидные, т.е. золото-колчеданные, золотоносные медноколчеданные и золото-полиметаллические руды.

Часть получаемых в настоящее время пиритных концентратов содержит повышенное количество цветных и благородных металлов и не может быть переработана на серную кислоту традиционными способами из-за безвозвратных потерь ценных компонентов.

Основными критериями их классификации являются содержания благородных металлов (золота и серебра) и серы. Соотношение Au : Ag в пиритных концентратах уральских руд от 1:10 до 1:15 с колебаниями от 1:1 до 1:50. Исследованиями институтов "Гинцветмет", "Механобр" и "Уралмеханобр" показано, что при обогащении медно-цинковых колчеданных руд большая часть благородных металлов (до 80 % Au и около 60 % Ag) переходит в пиритные концентраты или пиритсодержащие хвосты. Причем при флотационном обогащении медно-цинковых колчеданных руд аккумуляция золота в медном концентрате практически не зависит от содержания меди в руде, но тесно связана с выходом медного концентрата, т.е. с количеством сфлотированного в него золотосодержащего пирита.

<sup>1</sup> Соотношения в шлаке: оксида кальция и закиси железа (1:5):1; кремнезема к закиси железа (4:9):1.

Поэтому извлечение золота и серебра в медные концентраты остается сравнительно низким и колеблется в широких пределах: 20–60 % Au и 24–72 % Ag в зависимости от содержания свободного золота в рудах и качества медных концентратов [131].

## 2. Возможность переработки пиритных концентратов в ПЖВ. Результаты опытно-промышленных испытаний

Высокое содержание серы в пиритных концентратах позволяет осуществлять их переработку методом ПЖВ, используя дутье, обогащенное кислородом, с получением медного штейна, железосиликатного шлака и газов с высоким содержанием сернистого ангидрида (до 75 % SO<sub>2</sub> в сухом газе). Особенностью плавки является получение бедного железного штейна с содержанием до 5 % Cu, что позволяет в отвальном шлаке иметь до 0,1 % Cu. Этот шлак при определенном содержании кремнезема в концентрате можно сделать самоплавким. При переработке таких бедных концентратов увеличение содержания меди в штейне приведет к уменьшению его выхода по отношению к шлаку.

В качестве кварцевого флюса целесообразно использовать трудно-обогатимую золотосодержащую кварцевую руду, которая может содержать также медь, цинк, свинец, серу. Обогащение дутья кислородом позволяет осуществлять автогенный режим работы агрегата ПЖВ при переработке пиритных концентратов. В качестве охлаждающих добавок для использования избыточного тепла, получаемого при окислении сульфидов, могут быть использованы пиритные огарки.

Опытно-промышленную переработку пиритных концентратов проводили на печи ПЖВ опытного завода Гинцветмета.

Целью испытаний было установление возможности переработки шихт различного состава в печи ПЖВ с переводом благородных металлов в штейн с концентрацией меди до 7 %, получением отвальных шлаков, содержащих до 0,1 % Cu и богатых по сернистому ангидриду газов, пригодных для экономического получения серной кислоты. Составы шихт приведены в табл. 21.

Получение штейна с 4,3–6,8 % Cu из шихт 1 и 2 показало, что содержание меди в шлаке находится на уровне 0,1–0,15 % при ее прямом извлечении в штейн 73,1–79,6 %.

С учетом переработки пыли эти цифры возрастают до 90,5 и 89,4 %. При использовании шихт 3, 4 и 5 содержание меди в штейне было снижено до 0,87–2,6 % (шихты 4 и 5) и 1,8–3,6 % (шихта 3). Соответственно уменьшилось содержание меди в шлаке до 0,02–0,08 % Cu при извлечении ее в штейн 77,0; 79,1 и 79,3 %. С учетом содержания меди в пыли эти цифры возрастают до 81,1–85,0 %, т.е. меньше, чем для шихт 1 и 2.

Содержание кремнезема в шлаке поддерживалось на уровне 33–40 %. Уменьшение его до 30 % привело к возрастанию количества меди в шлаке до 0,2 % и более.

Удельная производительность установки менялась в широком диапазоне — от 42 до 94 т/сут с 1 м<sup>2</sup> плавильной зоны. Была обеспечена стабильная степень десульфурации, которая для шихт 1, 3, 4 и 5 менялась незначительно — от 85,9 до 87,6 %. Применение шихты 2, содержащей клинкер, привело к некоторому уменьшению степени

Таблица 21. Составы шихт, переработанных на установке ПЖВ

Номер шихты	Название компонента	Количество компонента, кг	Содержание, %		
			Cu	Fe	S
1	Пиритный концентрат	100	0,62–0,87	37,1–40,9	42,3–45,2
	Кварцевая руда	50	0,01–0,13	7,3–9,8	2,1–3,05
2	Пиритный концентрат	100	0,49–0,68	34,0–38,6	43,2–46,6
	Кварцевая руда	40,5	0,1–0,21	7,6–10,2	4,3–5,6
	Клинкер	49,0	1,7–2,3	27,4–36,3	6,0–10,1
3	Пиритный концентрат	100	0,31–0,42	30,1–32,7	35,9–41,6
	Кварц	27,7	0,01–0,06	1,05–1,8	—
	Известняк	5,92	0,02–0,15	0,06–0,18	—
4	Пиритный концентрат	100	0,23–0,25	34,1–37,9	42–43,4
	Кварц	24,8	0,02–0,22	0,8–1,0	0,1–0,27
	Огарок	21,4	0,28–0,45	44,1–46,1	3,0–3,1
5	Пиритный концентрат	100	0,16–0,25	37,1–39,5	41,7–45,7
	Кварц	20,48	0–0,05	—	—

Содержание, %				
Zn	Pb	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,85–1,1	0,1–0,18	3,5–7,3	1,1–1,8	0,4–2,0
0,03–0,13	0,01–0,18	42,6–55,0	4,7–5,5	8,6–9,9
0,7–0,91	0,1–0,15	5,3–6,7	1,3–1,6	1,0–1,2
0,1–0,23	0,01–0,05	44,2–58,8	6,3–6,8	8,7
1,9–3,15	0,93–1,76	13,0–19,6	1,9–5,1	2,3–3,4
0,8–1,0	0,37–0,46	12,4–18,5	0,39–0,84	1,6–2,5
—	—	86,1–93,5	0,06–0,23	1,8–3,8
—	—	0,15–1,7	52,4–55,0	—
0,46–0,58	0,06–0,14	5,4–6,8	0,45–0,7	0,81–1,4
—	—	86,6–92,9	—	—
0,8–1	0,14–0,15	9,0–9,8	0,7–0,84	1,6–2,1
0,47–0,61	0,05–0,12	5,5–10,6	0,45–0,78	0,52–1,4
—	—	88,3–95,2	—	—

десульфурации до 80,3 %, что связано со значительным (около 20 %) содержанием углерода в клинкере.

Высокая концентрация кислорода в дутье (95 % O<sub>2</sub>) обеспечила получение газов, содержащих 37–76 % SO<sub>2</sub> (по сухому газу) при плавке шихт без клинкера. Добавка углерода с клинкером привела к снижению содержания сернистого ангидрида до 23–25 %. При автономной работе установки ПЖВ достигнуто содержание 69–76 % сернистого ангидрида (по сухому газу).

Колебания состава отходящих газов связаны в первую очередь с изменением по ходу испытаний дутьевых параметров и состава шихты. Достаточно высокий пылевывнос, составлявший 1,98–7,9 % от загружаемой шихты, связан с малыми размерами опытной установки, что обусловило повышенные скорости отходящих газов в шахте печи (до 8 м/с).

Распределение основных сопутствующих элементов приведено в табл. 22.

Некоторые различия в их распределении (прежде всего цинка и свинца) при использовании разных шихт могут быть объяснены разными режимами работы восстановительной зоны печи.

Таблица 22. Распределение сопутствующих элементов, %

Номер шихты	Продукт	Zn	Pb	As	Se	Te
1	Штейн	10,3	8,2	—	—	—
	Шлак	55,8	8,4	—	—	—
	Газ + невязка	13,1**	41,0**	—	—	—
	Пыль*	20,8	42,4	—	—	—
2	Штейн	10,6	3,3	—	—	—
	Шлак	35,2	2,8	—	—	—
	Газ + невязка	39,5**	65,3**	—	—	—
	Пыль*	14,7	28,6	—	—	—
3	Штейн	10,17	5,1	0,16	10,4	5,8
	Шлак	81,21	5,1	0,80	6,8	42,57
	Газ + невязка	+9,18	55,7	78,6	76,8	1,7
	Пыль	8,62	34,1	20,4	6,0	49,9
4	Штейн	8,1	8,1	1,7	—	—
	Шлак	89,8	13,5	5,4	—	—
	Газ + невязка	–2,4	+12,9	77,1	—	—
	Пыль	4,5	65,5	15,8	—	—
5	Штейн	16,8	15,4	2,0	13,6	3,0
	Шлак	72,6	9,8	4,6	6,8	15,0
	Газ + невязка	+4,4	+3,1	79,4	77,8	19,7
	Пыль	6,2	71,7	14,0	1,8	62,3

\* Окислительная зона.

\*\* В том числе отгонка в восстановительной зоне.

Для шихт 1 и 2 соотношение между техническим кислородом, воздухом и природным газом, подаваемым в восстановительную зону, поддерживалось так, чтобы обеспечить значение коэффициента избытка кислорода  $\alpha = 0,8 \div 0,9$ . Основная масса свинца переходила в пыль и возгоны (83,4 и 93,9 % соответственно). Цинк отгоняется в восстановительной зоне, при этом уменьшается его содержание в шлаке. При плавке шихт 3, 4 и 5 значение  $\alpha$  поддерживалось равным 0,85, т.е. восстановительная зона работала как переточная между плавильной (окислительной) и электроотстойником. Поэтому цинк практически не возгонялся и его извлечение в шлак составило 72–86 %.

### 3. Распределение благородных металлов и формы потерь меди в шлаках

Прямое извлечение в штейн золота составило 81–87, серебра 73–77 %. В шлак переходит 8–12 Au и 9–20 % Ag; в пыль 2–5 Au и 4–12 % Ag. Колебания этих значений определяются содержанием металлов в исходных компонентах шихты, а также составами штейнов и шлаков и соответственно их физическими и физико-химическими свойствами. Зависимость коэффициентов распределения Au и Ag от содержания меди в штейне приведена на рис. 60, из которого следует, что в шлак переходит значительное количество благородных металлов.

Способы снижения их содержания в шлаке определяются формой, в которой золото и серебро находятся в шлаке.

Литературные данные [132, 133] однозначно указывают на то, что золото, в отличие от серебра, практически не растворимо в силикатной фазе (шлаке). Серебро же растворяется в форме Ag<sub>2</sub>O и Ag<sub>2</sub>S.

Соотношения коэффициентов распределения  $L_{Au} < L_{Ag} < L_{Cu}$  между штейном и шлаком, полученные в ходе испытаний, не противоречат этому выводу. Тщательное минералогическое исследование шлаков, полученных в результате опытно-промышленных плавков, показало, что объемное содержание сульфидной взвеси в закаленных образцах составляет примерно 1 %. Характер и форма включений позволяют идентифицировать их как механическую взвесь. Размеры сульфидных включений изменяются от 5–20 до 50–150 мкм.

Пересчет на содержание механической взвеси сульфидов по массе показал, что в ней находится от 40 до 80 % общего количества меди в шлаке.

Близкие к этим значениям количества и доли меди, присутствующей в шлаках, связанной с механическими потерями, дает расчет по коэффициентам распределения меди и золота между штейном и шлаком. При этом принято два предположения: состав механической

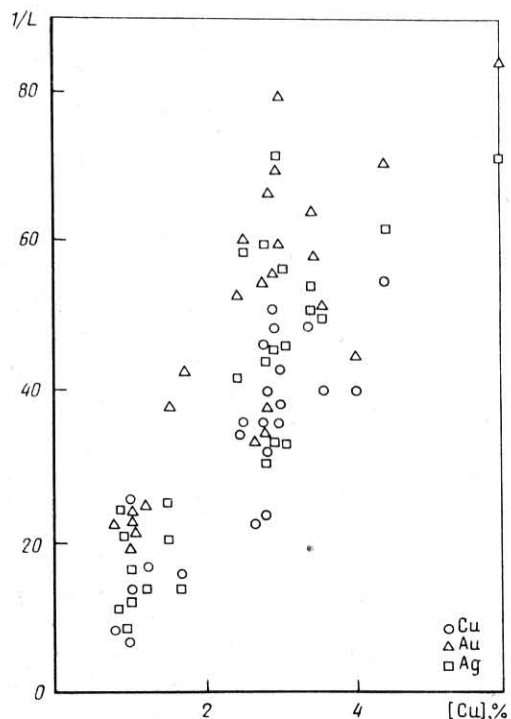


Рис. 60. Зависимость коэффициентов распределения  $L$  золота, серебра и меди от содержания меди в штейне,  $L = (Me) / [Me]$

взвеси сульфидов в шлаке соответствует составу донного штейна; все золото, содержащееся в шлаке, находится в механической взвеси штейна в шлаке. Тогда по формуле  $n_{\text{мех}}^{\text{Cu}} = L_{\text{Au}} / L_{\text{Cu}}$  может быть найдена доля механических потерь меди.

Результаты расчетов, приведенных по данным анализа составов штейна и шлака, показаны в табл. 23.

Механические потери меди (см. табл. 23) соответствуют определенной минералогической объемной доле механических сульфидных включений в шлаке. По разности между общим содержанием меди в шлаках и механическими потерями можно найти значение растворенных потерь меди, которое составляет 0,02–0,045 %. Близкие показатели растворимости меди в шлаке (0,03–0,035 %) для реальных параметров работы установки ПЖВ дает расчет на модели сульфидно-оксидной растворимости (см. гл. IV). Снижение механических потерь меди со шлаком непосредственно связано с увеличением

Таблица 23. Коэффициенты распределения меди и золота между шлаком и штейном и доля механических потерь меди со шлаком

Содержание в шлаке		Содержание в штейне		Коэффициенты распределения		Доля механических потерь меди $D_M$	Потери, %	
Ас, г/т	Су, %	Ас, г/т	Су, %	$10^{-2} L_{\text{Au}}$	$10^2 L_{\text{Cu}}$		механические	растворенные
1,2	0,08	86	4,4	1,39	1,82	0,77	0,062	0,018
0,9	0,07	48	2,4	1,88	2,91	0,64	0,045	0,025
0,8	0,07	49	2,5	1,63	2,80	0,58	0,041	0,029
0,9	0,08	64	2,9	1,40	2,75	0,72	0,058	0,022
0,9	0,07	58	3,4	1,55	2,06	0,76	0,053	0,017
0,8	0,06	54	2,8	1,48	2,14	0,54	0,032	0,028
0,9	0,07	72	5,10	1,67	2,67	0,62	0,043	0,027
1,2	0,095	66	3,1	1,82	3,39	0,54	0,051	0,044
1,2	0,08	66	2,8	1,82	2,86	0,64	0,051	0,029
1,6	0,12	56	2,8	2,86	4,29	0,67	0,080	0,040
1,8	0,12	61	2,7	2,86	4,29	0,66	0,079	0,041

извлечения благородных металлов в штейн. Снижение механических потерь меди на 0,01 % эквивалентно увеличению извлечения золота в штейн примерно на 1,5–2 %. Поэтому необходима правильная организация отстаивания шлака при переработке пиритного сырья.

#### 4. Физико-химические особенности плавки пиритного концентрата

Основной особенностью плавки пиритного концентрата является получение железистого штейна. С увеличением содержания сульфида железа в штейне снижается межфазное натяжение на границе раздела штейн – шлак.

Штейны, содержащие до 5 % Cu, имеют небольшую плотность, порядка 3,95–4,10 г/см<sup>3</sup> при плотности типичных шлаков 3,1–3,3 г/см<sup>3</sup>. Это может приводить к ухудшению условий расслаивания шлако-штейновой эмульсии на сульфидную и железо-силикатную фазы и увеличению доли механической взвеси сульфидов в шлаке. Последнее связано также и с тем, что при уменьшении межфазного натяжения на границе штейн – шлак при фиксированной мощности перемешивания в надфурменной зоне уменьшается устойчивый размер капель сульфидов. Однако на всех режимах испытаний получено хорошее расслаивание штейна и шлака.

В железистом штейне растворяется значительное количество кислорода (до 7,5 %).

Исследование шлака методом ЯГР-спектроскопии показало, что содержание магнетита в нем колеблется от 4 до 7 %. Однако при минералогическом анализе количество обнаруженного магнетита не



превышает 2–3 % (объемн.). Это расхождение может быть объяснено тем, что в ходе испытаний количество кремнезема в шлаках подерживалось в основном на уровне 34–38 %, такие шлаки из-за значительного содержания кремнезема плохо подвергаются раскислительной. Магнетит поэтому не полностью выделяется в самостоятельную фазу, и минералогическая оценка его содержания оказывается заниженной.

Вопрос о присутствии магнетита в шлаке и штейне непосредственно связан с растворимостью в шлаке меди. Однако эта взаимосвязь, по данным [104], не столь сильна в железистых штейнах, как в штейнах, богатых медью.

Другими словами, в данном случае, главным фактором, определяющим количество растворенной меди в шлаке, является содержание меди в штейне. Влияние окислительного потенциала гораздо ниже.

Вторая особенность железистых штейнов — высокая активность в них сульфида железа. Ее значения в зависимости от содержания меди в штейне [97] приведены ниже:

$Cu_{шт}, \%$	0	5	10	30	50	60	70
$a_{FeS}$	0,65	0,62	0,60	0,54	0,37	0,25	0,13

Высокая активность сульфида железа в штейнах плавки пиритных концентратов приводит к значительному парциальному давлению элементарной серы в газовой фазе, что непосредственно влияет на тепловой баланс окислительной зоны и снижение содержания магнетита в шлаках.

При автогенных плавках диссоциация высших сульфидов предшествует процессам окисления. Образующиеся в процессе плавки фазы — штейн, шлак и газовая — взаимодействуют. Определяющее влияние на величину серного потенциала имеет реакция (63), при достижении равновесия которой часть элементарной серы, образовавшейся в результате диссоциации высших сульфидов, не сгорает в надфурменной зоне и остается в газовой фазе. Это имеет особое значение именно в условиях плавки в жидкой ванне, благоприятных для установления равновесия при низком кислородном потенциале и сравнительно малом содержании  $Fe_3O_4$  в шлаке. А это, в свою очередь, наряду с высокой  $a_{FeS}$  в штейне, является причиной малого содержания меди в шлаках.

Учет возможного недожога серы в ванне расплава и соответствующая коррекция расхода кислорода на плавку имеют важное значение для правильного выбора технологического режима автогенного процесса. Наиболее сильно эти обстоятельства должны сказаться в процессе плавки на железистый штейн из руд и концентратов с малым содержанием меди, например пиритных.

## 5. Технологическая модель окислительной плавки с учетом наличия серы в газовой фазе

Нами выполнены расчеты материальных и тепловых балансов окислительной плавки на различные по составу штейны с учетом протекания реакции (61, 63). Если принять, что парциальное давление серы в газовой фазе надфурменной зоны плавления соответствует равновесному, то оно может быть определено из выражения (64).

Для железо-силикатных шлаков величина  $a_{FeO}$  находится в интервале от 0,3 до 0,45. Активность сульфида железа является функцией содержания меди в штейнах и во всем интервале их составов может меняться довольно значительно. Но для штейнов, содержащих до 5 % Cu, значения активности  $a_{FeS}$  изменяются от 0,65 до 0,62.

Считая, что состав штейна описывается тройной системой  $Cu_2S-FeS-FeO$ , активность сульфида железа может быть вычислена по регрессионному уравнению, полученному обработкой диаграммы изоактивностей [97].

Для определения значений  $a_{FeO}$  в шлаке использована схема, предложенная для системы  $FeO-FeO_{1,5}-SiO_2$  в работе [85]. Такое предположение достаточно условно, поскольку промышленные шлаки, кроме оксидов и силикатов железа, содержат также соединения цинка, алюминия, кальция, серы, свинца и другие. Влияние их на активность  $FeO$  различно. Так, добавка  $CaO$  увеличивает  $a_{FeO}$ , а  $Al_2O_3$  — снижает [84]. Количественной модели многокомпонентных шлаков пока не существует. Поэтому об адекватности предлагаемой технологической модели будет сказано ниже.

Выражение для константы равновесия реакций (62), (63) определено по термодинамическим данным [124].

Принятый нами метод расчета состоит из следующих этапов: выполняют расчеты величин  $a_{FeS}$ ,  $a_{FeO}$ , материального и теплового балансов. После этого находят равновесное парциальное давление элементарной серы в газах.

Наличие элементарной серы в газовой фазе вызывает необходимость уточнения материального и теплового балансов.

Блок-схема технологической модели окислительной плавки сульфидной руды на медный штейн с учетом равновесного парциального давления серы в окислительной зоне приведена на рис. 61.

Рациональный состав пиритного концентрата и кварцевой руды рассчитан на следующие минералы:  $CuFeS_2$ ,  $FeS_2$ ,  $FeS$ ,  $ZnS$ ,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ; пиритного огарка — на  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  и влагу.

Свойства продуктов плавки зависят от их состава и технологических параметров ведения процесса. Так, свойства шлака во многом определяются отношением  $Fe/SiO_2$ , а состав штейна — содержа-

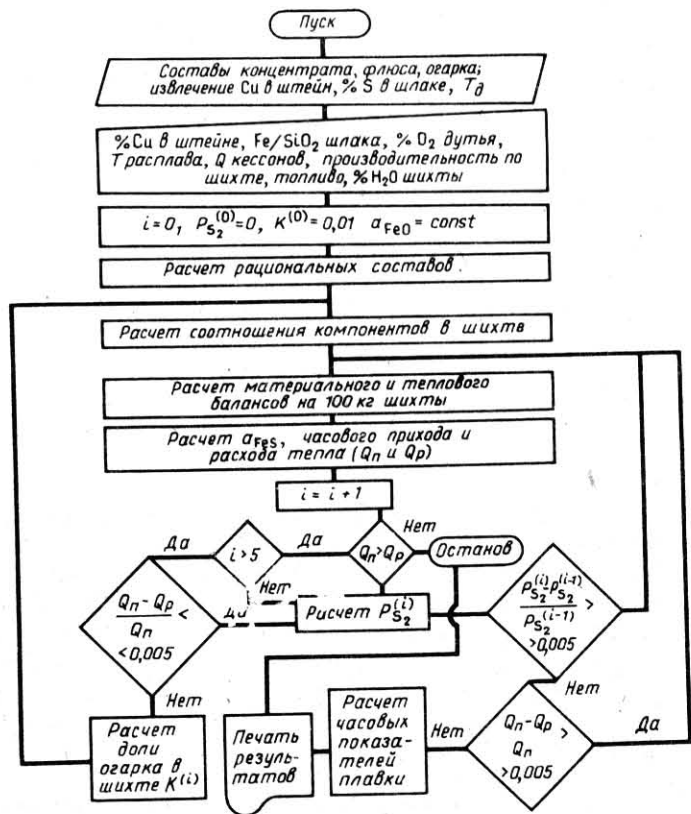


Рис. 61. Блок-схема алгоритма программы, реализующей термодинамическую модель плавки пиритных концентратов

нием в нем меди. В свою очередь составы и количества образующихся штейна, шлака и отходящих газов зависят от состава компонентов шихты и их весовых пропорций, обогащения дутья кислородом, температуры процесса, подогрева дутья. Все эти параметры являются входными величинами.

Для расчета теплового баланса вводят численные значения потерь тепла в кессонах и часовую производительность печи. Поскольку все составные части шихты могут содержать медь, железо и кремнезем, то переменные "медь в штейне", отношение  $Fe/SiO_2$  в шлаке и доля огарка в шихте однозначно определяют пропорцию, в которой входят в шихту пиритный концентрат, кварцевая руда и огарок для полу-

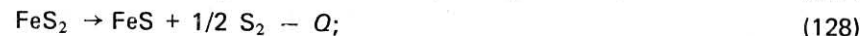
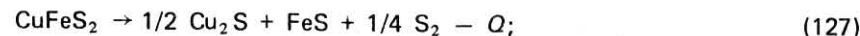
чения штейна с заданным содержанием меди  $Cu_{шт}$  и состава шлака с заданным соотношением  $Fe/SiO_2$ .

В расчете принято, что равновесные с расплавом отходящие газы состоят из  $SO_2$ ,  $S_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  и  $H_2O$ . В результате расчета материального баланса (на 100 кг шихты) получена масса штейна и шлака заданных составов, объем отходящих газов и их равновесный состав, требуемое количество дутья с заданным обогащением кислородом.

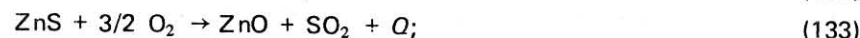
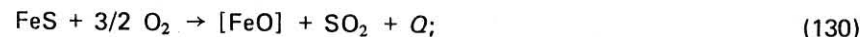
При нагревании шихты в печи основными процессами являются диссоциация сульфидов и карбонатов, нагрев и испарение влаги, окисление сульфидов и плавление шихты с образованием шлака, штейна и газов, содержащих серу, а также полученных при горении природного газа, если предусмотрена его подача в печь.

Эти процессы могут быть описаны следующими реакциями.

Диссоциация:



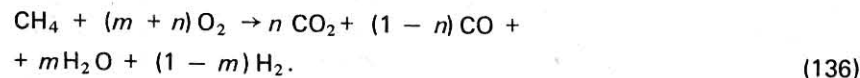
Окисление:



Испарение влаги:



Горение природного газа:



По балансу тепла в ванне

$$\Delta Q = 10 \Phi_{шт} (Q_{прих}^{100} - Q_{расх}^{100}) - Q_{кесс} \quad (137)$$

проводится корректировка состава шихты. При  $\Delta Q > 0$  для огарка увеличивается, а в случае  $\Delta Q < 0$  — уменьшается. Расчет повторяется сначала до совпадения с заданной точностью равновесного парциаль-

Т а б л и ц а 24. Структура теплового баланса, %

Статьи баланса	С учетом $P_{S_2}$ в газовой фазе	Полное сгорание серы в газовой фазе
<b>Приход</b>		
Окисление FeS до FeO штейна . . . . .	1,48	1,15
Окисление FeS до FeO шлака . . . . .	70,57	55,09
Горение $S_2$ . . . . .	24,56	41,30
Окисление ZnS . . . . .	0,77	0,60
Окисление FeO до $Fe_3O_4$ . . . . .	2,25	1,56
Ошлакование CaO . . . . .	0,37	0,29
<b>Расход</b>		
<b>Физическое тепло:</b>		
штейна . . . . .	1,25	0,99
шлака . . . . .	31,35	24,69
газов . . . . .	27,66	26,04
Диссоциация . . . . .	19,50	15,44
Вода (испарение) . . . . .	3,86	3,05
Потери тепла через кессоны и плавление оборотов и огарка . . . . .	16,38	29,78
Общий приход . . . . .	$2,043 \cdot 10^8$ кДж/ч	$1,14 \cdot 10^8$ кДж/ч
Общий расход . . . . .	$2,042 \cdot 10^8$ кДж/ч	$1,13 \cdot 10^8$ кДж/ч
<p>П р и м е ч а н и е. Структура теплового баланса дана с учетом полного сгорания диссоциированной серы и равновесия реакции (68), рассчитанных для штейна, содержащего 5 % Cu; в шлаке <math>Fe/SiO_2 = 1,35</math>; дутье обогащено кислородом на 60 %; <math>T_p = 1523</math> К.</p>		

ного давления серы в газовой фазе и выполнения требований теплового баланса. В ряде случаев по уравнению (137) определяли производительность печи, при которой замыкается тепловой баланс.

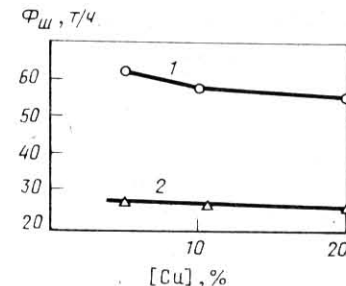
В качестве примера расчета по предлагаемой технологической модели рассмотрим балансы автогенной плавки пиритного концентрата в печи ПЖВ на штейн с содержанием от 5 до 20 % Cu в сравнении с методикой, в которой предполагается полное сгорание диссоциированной серы. Состав концентрата принят следующим, %: 0,207 Cu; 35,06 Fe; 7,05  $SiO_2$ ; 41,7 S; 0,49 Zn; 0,61 CaO; 6  $H_2O$ ; 8,85 прочие. Состав кварцевой руды, %: 0,11 Cu; 3,33 Fe; 86,4  $SiO_2$ ; 1,95 S; 2  $H_2O$ ; 6,2 прочие.

Структура тепловых балансов сравниваемых методик расчета приведена в табл. 24.

Приход тепла от горения элементарной серы в случае полного сгорания серы оказывается в 1,8 раза больше.

Очевидно, что разная величина суммарного тепла, затраченного в процессе, и соотношения статей прихода обусловлены допущением полного сгорания серы, образовавшейся при диссоциации высших

Рис. 62. Зависимость минимальной часовой производительности печи ПЖВ, при которой замыкается тепловой баланс в автогенном режиме от состава штейна: 1 — по равновесной модели с учетом  $S_2$ ; 2 — без учета равновесия



сульфидов в одном из вариантов. Некоторые различия в структуре расходной части баланса при заданной температуре процесса связаны с изменением производительности, при которой "замыкается" тепловой баланс плавки.

Зависимость минимальной части часовой производительности, при которой возможно осуществление плавки в автогенном режиме при вышеуказанных параметрах процесса для печи ПЖВ площадью 20  $m^2$ , показана на рис. 62.

Чем меньше содержание меди в штейне, тем больше равновесное парциальное давление серы в газовой фазе и, следовательно, увеличение производительности, при которой возможен автогенный режим. Этим фактором объясняется различие почти в два раза доли потерь тепла с водой в кессонах (см. табл. 24) в структуре сравниваемых тепловых балансов при равной их абсолютной величине. Расчетная зависимость равновесного давления элементарной серы при фиксированном составе шлака и температуре определяется в основном активностью  $a_{FeS}$ , поэтому она по характеру повторяет зависимость  $a_{FeS}$  от содержания Cu в штейне.

Тепловой баланс полупромышленного агрегата ПЖВ Гинцветмета может быть ориентировочным критерием адекватности предлагаемой технологической модели окислительной плавки. Исходя из реальных технологических параметров работы установки, состава компонентов шихты (шихта № 5, см. табл. 22), штейна и шлака, полученных в одной из кампаний, нами был рассчитан автогенный режим работы печи ПЖВ. Сравнительные цифры приведены в табл. 25.

Данные табл. 25 свидетельствуют о том, что предлагаемая модель достаточно хорошо описывает реальный процесс плавки пиритного концентрата. Замыкание теплового баланса достигается при степени сгорания в расплаве элементарной серы, образовавшейся при диссоциации высших сульфидов порядка 0,54—0,60. Отсюда, в частности, следует технологический вывод о необходимости дожига элементарной серы газовой фазы. Расчеты показывают, что полное дожи-

Т а б л и ц а 25. Сравнение фактических параметров работы печи ПЖВ в автогенном режиме с расчетными по описанной технологической модели

Параметр	Фактический	Расчетный
Производительность, т/ч	~2,7	2,65; 2,7
Соотношение массы пиритного концентрата к флюсу в шихте	5 : 1	5 : 1
Количество дутья, м <sup>3</sup> /ч	650	641–667
Содержание кислорода в дутье, %	95	95
Температура расплава в печи, К	~1523	1503–1523
Содержание влаги в шихте, %	До 6	2 – 6
Содержание, %:		
Сu в штейне	1,2–2	1,2 ; 2
SiO <sub>2</sub> в шлаке	32–34	32–36
SO <sub>2</sub> в газе (сухом)	69–76	73–76
Доля элементарной серы вследствие диссоциации высших сульфидов, окисляющейся в расплаве	–	0,41 – 0,46

гание элементарной серы в отходящих газах применительно к условиям полупромышленной печи РОЭМЗ Гинцветмета повысит их температуру на 95–100 К. Это приведет к дополнительным затратам технического кислорода (в случае его использования при дожигании), на 20–25 % количества, подаваемого через фурмы в печь. Одновременно возрастет объем отходящих газов и соответственно увеличится содержание в них сернистого ангидрида, которое достигнет 85–88 % по сухому газу.

### 6. Ожидаемые показатели работы промышленной печи при переработке пиритных концентратов

Опыт работы промышленного агрегата ПЖВ свидетельствует о том, что основные технологические параметры, тепловые показатели процесса и структура теплового баланса существенно отличаются от параметров работы полупромышленной печи РОЭМЗа.

Полупромышленная печь характеризуется большим соотношением поверхности кессонов к объему рабочего пространства. Это приводит к существенному увеличению (до 35–40 %) потерь тепла через охлаждаемые кессоны по сравнению с промышленной печью (12–15 %). Тепловой баланс промышленного агрегата заметно отличается и количеством тепла, уносимого отходящими газами, в связи с различной степенью изменения температуры газов по высоте печи.

Однако многочисленные эксперименты показывают, что удельные тепловые потери в кессонах в зоне расплава можно переносить на промышленный агрегат без изменения. С переходом на крупный агрегат снижается удельная производительность, необходимая для

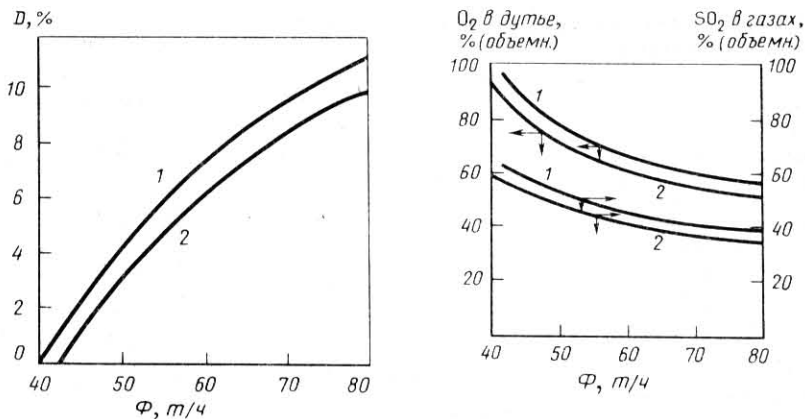


Рис. 63. Зависимость доли  $D$  пиритного огарка в шихте от производительности  $\Phi$  и содержания меди в штейне (печь ПЖВ-20, температура 1523 К, содержание кислорода в дутье 95 %, кремнезема в шлаке 33 %). Содержание меди в штейне, %:

1 – 3; 2 – 5

Рис. 64. Зависимость содержания кислорода в дутье, необходимого для "замыкания" теплового баланса автогенного режима печи ПЖВ-20, и концентрации  $O_2$  в газах от производительности по шихте и содержания меди в штейне ( $SiO_2$  в шлаке 33 %). Содержание меди в штейне, %:

1 – 3; 2 – 5

замыкания теплового баланса печи, что создает возможность переработки холодных материалов (например, пиритных огарков) или снижения обогащения дутья кислородом. Последний вариант, однако, приведет к появлению в газовой фазе дополнительного количества азота и снижению содержания сернистого ангидрида.

Эти положения иллюстрируются рис. 63 и 64, на которых представлены результаты расчетов материальных и тепловых балансов автогенного режима работы печи ПЖВ с площадью пода 20 м<sup>2</sup>, полученные на технологической модели плавки пиритных концентратов. Состав шихты соответствует шихте № 4 из табл. 21, влажность 6 %.

Изменится также и величина пылевыноса. Если в опытно-промышленном агрегате она составляет 2–8 %, то пылевынос промышленной печи не превышает 1 % загружаемой шихты. Это приведет к увеличению прямого извлечения цветных металлов в штейн: меди – на 1,6–3,0 %, золота – на 1,3–1,7 %, серебра – на 1,8–2,0 %.

Конструкция и размеры агрегата могут быть аналогичны промышленному агрегату НГМК. Ожидаемые технологические показатели работы печи ПЖВ при плавке пиритных концентратов и пиритных огарков в автогенном режиме приведены ниже.

Показатель	
Площадь печи, м <sup>2</sup> . . . . .	20
Удельная производительность, т/(м <sup>2</sup> ·сут) . . . . .	50–90
Доля огарка в шихте, % . . . . .	До 15
Количество кислорода дутья, содержащего воздух + кислород, м <sup>3</sup> /т пиритного концентрата . . . . .	280–500 (210–290) *
Степень обогащения дутья кислородом, % . . . . .	45–95
Температура процесса, К . . . . .	1520
Содержание Cu, %:	
в штейне . . . . .	До 5
в шлаке . . . . .	До 0,1
Извлечение в штейн:	
Cu . . . . .	85–90
Au . . . . .	87–90
Ag . . . . .	80–85
Содержание SiO <sub>2</sub> в шлаке, % . . . . .	33–35
Содержание SO <sub>2</sub> в сухом газе, % . . . . .	70–75
В том числе при дожигании элементарной серы . . . . .	До 88
Пылевывнос, % массы шихты . . . . .	1

\* Нижняя граница соответствует работе на техническом кислороде, верхняя — степени обогащения кислородом дутья около 45 %. Значения в скобках приведены для плавки шихты с огарком.

## Глава IX

### ПРЯМОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СВИНЦА МЕТОДОМ ПЖВ

Развитие процессов прямого получения свинца из сульфидных концентратов представляет большой интерес для модернизации существующей схемы их переработки. Применение автогенной плавки характеризуется упрощением передела (отсутствие агломерирующего обжига), возможностью использовать теплоту сгорания сульфидного сырья и отказаться от дорогого и дефицитного кокса, возможностью применения кислорода или дутья, обогащенного кислородом. Это позволяет получить газы с большей концентрацией SO<sub>2</sub> для сернокислотного производства и решить проблему защиты окружающей среды.

Поэтому возникла необходимость разработок процесса прямого получения чернового свинца, которые осуществляются как в СССР, так и за рубежом. Автогенные способы переработки свинцовых концентратов аналогичны широкоизвестным автогенным процессам медного производства, однако имеют некоторые отличия: более сложный состав сырья по сопутствующим элементам; меньшую теплоту сгорания свинцовых концентратов, что исключает возможность реализации полностью автогенного процесса; высокую упругость паров свинца

и его соединений, что вынуждает поддерживать более низкую температуру плавки.

Следует особо подчеркнуть многостадийность прямого получения свинца в автогенных процессах. Это связано с невозможностью решить одновременно две противоположные задачи плавки: 1) глубокое окисление, позволяющее максимально удалить серу, т.е. процесс  $2 \text{PbO} + \text{PbS} = 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$ ; 2) восстановление для получения шлака с минимально возможным содержанием свинца. Поэтому необходима двухстадийная технология (окисление шихты и восстановление шлака с одновременным извлечением свинца и цинка в комплексные возгоны) или трехстадийная (окисление шихты и поэтапная восстановительная обработка шлака с получением на первой стадии восстановления металлического свинца, а на второй — цинксодержащих возгонов).

Все отмеченные особенности прямого получения свинца в том или ином виде нашли отражение в разработках, проводимых в настоящее время. Отметим, что все перечисленные технологии вначале были предложены (и освоены) применительно к медному сырью и лишь позже использованы для свинцово-цинковых материалов.

Зарубежные разработки представлены следующими процессами:

- 1) QSL западно-германской фирмы "Lurgi" (плавка в горизонтальном цилиндрическом агрегате типа конвертера);
- 2) TBRC, разрабатываемый в Швеции (плавка в вертикальном вращающемся конвертере с верхним дутьем);
- 3) взвешенной плавки финской фирмы "Outocumpu". Отечественные разработки представлены процессом КИВЦЭТ–ЦС.

Для переработки методом ПЖВ предполагается использование двух агрегатов, расположенных каскадом. В первом получают черновой свинец методом реакционной плавки и шлака, содержащего до 40 % PbO, во втором происходит восстановительная обработка шлака с получением металлической фазы и отвального шлака. Такая обработка может быть выполнена и в электропечи, но применение агрегата типа ПЖВ кажется нам более эффективным вследствие более благоприятных условий массо- и теплообмена в барботируемом расплаве.

В случае, если в шихте достаточно высокое содержание цинка (что является характерной чертой для руд Восточного Казахстана), предполагается устанавливать в том же каскаде третий агрегат, в котором будет осуществляться отгонка цинка. Этот аппарат должен работать в режиме непрерывного фьюмингования.

Реализация технологической схемы предлагаемого процесса (рис. 65) требует детального предварительного анализа.

Для прогнозирования режимов процесса прямого получения свинца из сульфидного сырья была разработана математическая модель

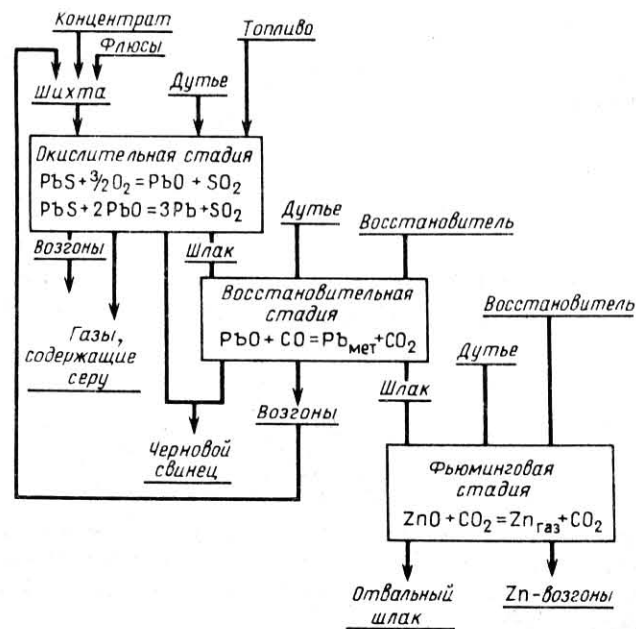


Рис. 65. Технологическая схема процесса переработки сульфидного свинцового сырья методом плавки в жидкой ванне

равновесного выхода фаз при осуществлении технологической схемы, приведенной на рис. 65, которая представляет собой комплекс двух моделей. Первая из них описывает процессы, происходящие на окислительной стадии, а вторая — процессы, происходящие на стадиях восстановления свинца и фьюмингования.

При создании математических моделей окислительной и восстановительной стадии ПЖВ были получены основанные на экспериментальных данных уравнения, позволяющие рассчитать распределение компонентов между продуктами. Основные из этих уравнений приведены ниже. Аналитическое описание зависимости коэффициента активности свинца в шлаке от параметров состояния системы (кислородного потенциала, температуры и состава шлака) имеет вид, Па:

$$\gamma_{(PbO)} = -1,3 + 1,303 \cdot CaO / (SiO_2 + Al_2O_3) + 0,376 \lg P_{O_2}, \quad (138)$$

где цифры обозначают содержание компонентов;  $P_{O_2}$  — парциальное давление кислорода. Для перехода от коэффициента активности к содержанию свинца в шлаке необходимо воспользоваться соотношением:

$$n_{(PbO)} = Ka [Pb] / \gamma_{(PbO)}, \quad (139)$$

где  $a [Pb]$  — активность свинца в металлической фазе;  $K$  — константа равновесия реакции:



определяемая из выражения

$$\ln K = 21537/T - 8,04. \quad (141)$$

Коэффициент активности оксида цинка в шлаке рассчитывали по уравнению, полученному в результате регрессионной обработки данных экспериментальных работ [93, 94]

$$\gamma_{(ZnO)} = 10,08 + 1,87 \cdot n_{FeO} / n_{SiO_2} + 1,83 \cdot n_{CaO} / (n_{AlO_{1,5}} + n_{SiO_2}) - 7,13 \cdot T / 1000 - 0,253 [n_{FeO} / (n_{SiO_2} + n_{AlO_{1,5}})]^2, \quad (142)$$

где  $n_i$  — мольная доля компонента в шлаке.

Для описания содержания меди в шлаке применяли уравнение (90). Переход от коэффициентов активности к содержанию цинка и меди в шлаке осуществляли с использованием уравнений аналогичных уравнению (139).

Переход компонентов в газовую фазу рассчитывали по уравнению типа:

$$P_i = P_i^0 a_i, \quad (143)$$

где  $P_i^0$  — давление пара чистого компонента.

Уравнения, дающие аналитическую зависимость активностей компонентов от условий плавки, совместно с уравнениями баланса компонентов по фазам позволили получить систему нелинейных уравнений, которая легла в основу математической модели. Решение этой системы осуществляли итерационным методом на ЭВМ. Модель окислительной стадии представляет собой модель равновесного выхода фаз для реактора идеального перемешивания; в модели восстановительной стадии применен подход, рассмотренный в гл. VIII. Этот подход позволяет использовать предлагаемую модель восстановительной стадии более универсально: не только при расчете стационарных режимов непрерывного обеднения шлака с получением свинца, но и для определения параметров непрерывного фьюмингования.

Надежность математической модели была установлена сравнением результатов расчетов с данными испытаний и эксплуатации процессов аналогов; взвешенной плавки [134, 135], КИВЦЭТ—ЦС [136, 137], ТВРС [138, 139]. В качестве примера на рис. 66 приведены экспериментальные и расчетные зависимости показателей процесса взвешен-

ной плавки с прямым получением свинца от содержания свинца в сырье фирмы "Оутокумпу" по данным [134], как видно из рис. 66, наблюдается практически точное воспроизведение моделью промышленных показателей.

На следующем этапе работы в ходе машинного эксперимента были выявлены основные технологические зависимости, установлены допустимые диапазоны варьирования входных параметров плавки, определены оптимальные условия ведения процесса применительно к условиям ПЖВ. Были проведены также расчеты показателей работы многостадийной схемы с оборотом возгонов, включающей окислительную, восстановительную и фьюминговую стадии и указаны условия, обеспечивающие максимальное извлечение свинца в металл и цинка в возгоны.

Результаты расчетов распределения свинца и цинка между продуктами плавки в зависимости от условий проведения процесса иллюстрируются рис. 67–69. Необходимо отметить, что на окислительной

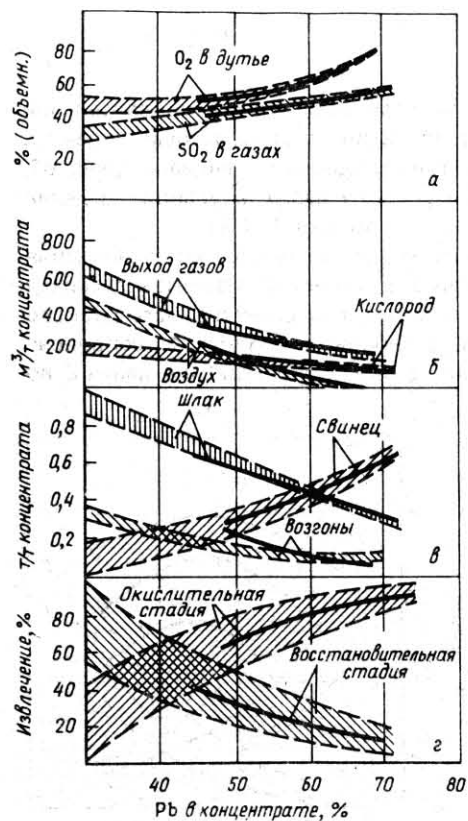


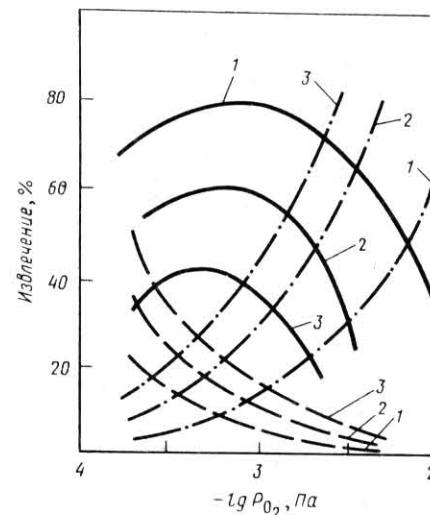
Рис. 66. Зависимости технологических параметров окислительной стадии процесса прямого получения свинца взвешенной плавкой от содержания свинца в концентрате (сплошная линия — расчет по модели, заштрихованные участки — по данным фирмы "Оутокумпу"):

а — содержание кислорода в дутье и серы в отходящих газах; б — расход кислорода и воздуха на плавку и выход газов; в — выход продуктов плавки: чернового свинца; шлака и газов; г — извлечение свинца в металл на окислительной и на восстановительной стадиях процесса

Рис. 67. Зависимости распределения свинца между продуктами плавки от содержания свинца в концентрате и кислородного потенциала при  $T = 1373$  К; содержание свинца в концентрате, %:

1 — 70; 2 — 60; 3 — 50

Сплошной линией показано извлечение в металл, штрих-пунктирной — в шлак, пунктирной — в возгоны



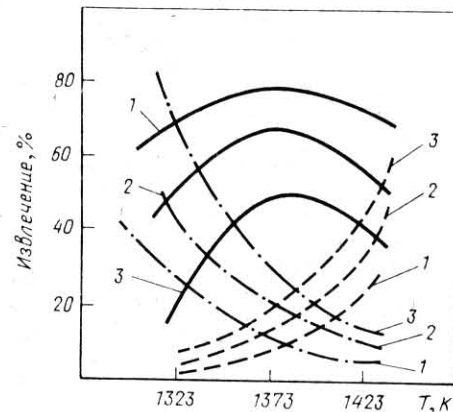
рируются рис. 67–69. Необходимо отметить, что на окислительной стадии извлечение свинца в металл носит экстремальный характер в зависимости от температуры и кислородного потенциала (рис. 67, 68), что позволяет конкретно указать оптимальные условия ведения плавки: температура  $\sim 1380$  К;  $P_{O_2}$  — порядка 1 МПа.

При выборе оптимальных параметров процесса восстановления шлака необходимо следить не только за полнотой извлечения свинца в черновой металл и цинка в возгоны, но и за селективностью такого извлечения, с тем, чтобы осаждение чернового свинца не сопровождалось значительным улетучиванием цинка. Сопоставление данных по

Рис. 68. Зависимости распределения свинца между продуктами плавки от температуры и состава концентрата при фиксированном кислородном потенциале 1 МПа, содержание свинца в концентрате, %:

1 — 70; 2 — 60; 3 — 50

Объяснение сплошной, штрих-пунктирной и пунктирной линией — см. рис. 67



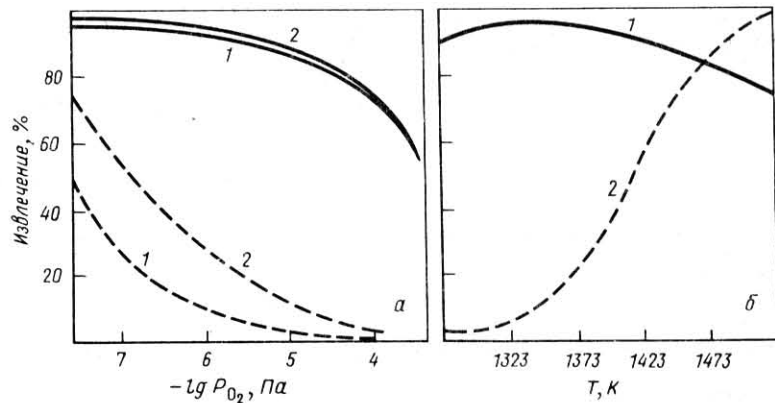


Рис. 69. Зависимости извлечения свинца и цинка в продукты восстановления шлака: а — от кислородного потенциала; б — от температуры, К: 1 — 1373; 2 — 1423. Сплошные линии — извлечение свинца в черновой металл; пунктирные — извлечение цинка в возгоны ( $P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-7}$  Па)

зависимостям извлечения свинца в металл и цинка в возгоны от условий плавки (рис. 69, а, б) позволяет установить, что такая селективность легко достижима. Для этого необходимо поддерживать следующие условия: на стадии довосстановления свинца  $T = 1400\text{--}1450$  К;  $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$  Па, на фьюминговой стадии  $T = 1600$  К;  $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  Па. В сочетании с условиями, рекомендованными выше для окислительной стадии, это позволяет получить извлечение свинца в металл на двух стадиях 97–99 %, извлечение цинка в возгоны 90–94 %. При этом целесообразно окислительную плавку и довосстановление свинца проводить с использованием в качестве дутья технического кислорода; фьюмингование осуществлять при помощи дутья, обогащенного кислородом до 40–50 %; при этом соотношение  $CaO/SiO_2$  в шлаке должно быть в пределах 0,8–1,0.

Кроме рассмотренных выше зависимостей распределения компонентов от термодинамических условий плавки, анализировали также влияние других параметров технологии на показатели процесса (замена  $CaO$  на  $CaCO_3$  в качестве флюса, состав исходного сырья, замена угля на природный газ в качестве дополнительного топлива). Рассмотрение всех этих зависимостей в комплексе позволяет осуществить обоснованный выбор оптимальных технологических режимов для конкретных установок с учетом их ресурсов при переработке различного сырья.

В табл. 26 приведены данные, позволяющие сопоставить удельные

Таблица 26. Сравнение расходных показателей на получение 1 т черного свинца по разным технологиям

Показатель	ПЖВ	Взвешенная плавка	КИВЦЭТ (фирма КХД)	ТВРС
Расход:				
технического кислорода, м <sup>3</sup> . . . . .	287	180	240	233
воздуха, м <sup>3</sup> . . . . .	—	н.д.	—	140
угля или кокса, кг . . . . .	—	26	45	70
природного газа, м <sup>3</sup> . . . . .	72,81	—	—	—
электроэнергии, кВт·ч . . . . .	—	47	88	—
Необходимая влажность шихты, %	Не лимитирует	0,5	0,5	1,0
Расход энергии в пересчете на условное топливо, кг . . . . .				
Источник информации . . . . .	85,3	89,6	84,5	94,5
	Модель	[134, 135]	[136, 137]	[138, 139]

\* Без учета расхода материалов и энергии на фьюмингование.

затраты энергии на получение 1 т черного свинца по разным технологиям.

Как видно из таблицы, в пересчете на условное топливо удельные энергозатраты на 1 т свинца имеют примерно равное значение для всех технологий. Учитывая, что применение технологии ПЖВ позволяет устранить операции тонкого измельчения флюсов и других компонентов шихты и избежать глубокой сушки, которые необходимы по другим способам, а также принимая во внимание простоту конструкции печи по сравнению с аппаратами, применяемыми в альтернативных технологиях, представляются очевидными экономические преимущества данной технологии. Поэтому необходимо ускорить освоение технологии переработки свинцового сырья с использованием метода ПЖВ.



## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛАКОВ И ШТЕЙНОВ (ОБЗОР)

### 1. Поверхностное натяжение шлаковых расплавов

Поверхностными свойствами шлаковых расплавов в значительной мере определяются процессы взаимодействия шлаков с огнеупорами и флюсами, образования и всплывания газовых пузырей, вспенивания. Значением межфазного натяжения на границе раздела штейн — шлак определяется процесс коалесценции штейновых капель в расплавах.

К настоящему времени всеобщее распространение получила ионная теория строения шлаков, согласно которой компоненты шлака находятся в расплаве в состоянии ионов [3], и поверхностное натяжение определяется силой взаимодействия между катионами и анионами шлака.

Исследованиями [140] установлено влияние на поверхностное натяжение силикатных расплавов отношения заряда к радиусу катиона (ионного потенциала катиона). На рис. 70 приведена зависимость парциального поверхностного натяжения оксидов в стеклах<sup>1</sup> от ионного потенциала катиона [3].

Для щелочных и ряда щелочно-земельных металлов повышение поверхностного натяжения прямо пропорционально увеличению ион-

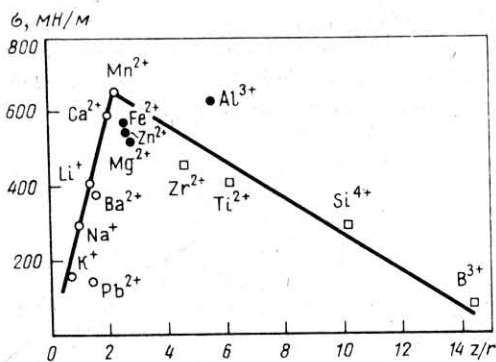


Рис. 70. Зависимость парциальных величин поверхностного натяжения оксидов в стеклах от ионного потенциала  $z/r$  катионов

<sup>1</sup> Значение  $\sigma$  оксидов в стекле близко к  $\sigma$  чистых оксидов.

ного потенциала. Такая же зависимость наблюдается для магния, железа и некоторых тяжелых цветных металлов. Однако в последнем случае кривые располагаются ниже кривой для щелочных металлов. Для оксидов алюминия, титана, циркония, кремния и бора увеличение ионного потенциала сопровождается снижением поверхностного натяжения.

В физической химии силикатов принято делить катионы на две группы [141]. К первой группе относятся так называемые модификаторы — катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также некоторые тяжелые цветные металлы, железо, магний, марганец. Связь этих катионов с анионами кислорода носит преимущественно ионный характер. Увеличение силы кулоновского притяжения с повышением ионного потенциала приводит к прямолинейному росту поверхностного натяжения (см. рис. 70). Отклонение от прямолинейной зависимости для катионов тяжелых цветных металлов объясняется повышением доли ковалентной связи. Связь алюминия, кремния, титана и бора с анионом кислорода в значительной степени ковалентна. Жесткая направленная связь катионов этой группы с кислородом приводит к образованию в расплаве комплексных анионов общего типа  $Me_xO_y^{z-}$ . Усложнение анионов  $Me_xO_y^{z-}$  ведет к увеличению их размеров, ослаблению взаимодействия с расплавом и уменьшению в связи с этим поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение в простейших бинарных силикатных расплавах  $MeO-SiO_2$  ( $FeO-SiO_2$ ,  $CaO-SiO_2$ ,  $MnO-SiO_2$ ,  $MgO-SiO_2$ ,  $Na_2O-SiO_2$ ,  $PbO-SiO_2$ ) исследовано рядом авторов (см. [142, 143]). Добавление кремнезема к оксидам металлов вызывает образование и усложнение кремнекислородных комплексов и ведет к падению поверхностного натяжения расплава (рис. 71).

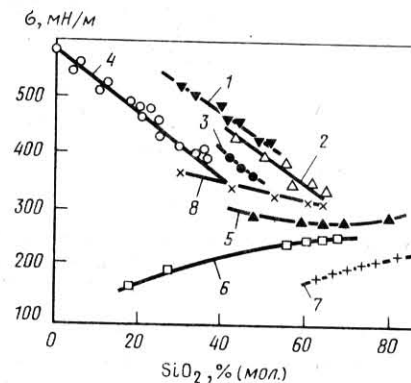


Рис. 71. Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  расплава  $MeO-SiO_2$  ( $Me_2O-SiO_2$ ) от концентрации  $SiO_2$ , где  $MeO$  ( $Me_2O$ ):  
1 — MnO; 2 — CaO; 3 — MgO; 4 — FeO;  
5 —  $Na_2O$ ; 6 —  $PbO$ ; 7 —  $K_2O$ ; 8 —  $Li_2O$

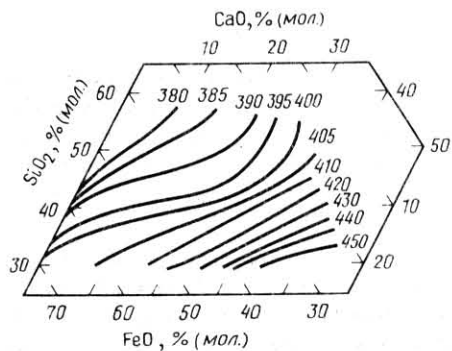


Рис. 72. Диаграмма изотерм поверхностного натяжения в системе FeO—CaO—SiO<sub>2</sub> при 1623 К

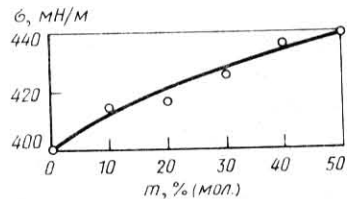


Рис. 73. Зависимость поверхностного натяжения шлаков никелевого производства от степени замещения *m* FeO на MgO

Основой большинства многокомпонентных шлаков цветной металлургии являются расплавы тройной системы FeO—CaO—SiO<sub>2</sub>. Исследование ее поверхностного натяжения в пределах составов, интересующих металлургов, было проведено П.П. Казакевичем и А.Ф. Кононенко, А.В. Ванюковым и Н.И. Уткиным.

На рис. 72 представлена диаграмма поверхностного натяжения расплавов системы FeO—SiO<sub>2</sub>—CaO [3].

Как и для бинарных силикатов, упрощение структуры кремнекислородных комплексов при снижении концентрации SiO<sub>2</sub> повышает поверхностное натяжение в тройной шлаковой системе. Увеличение поверхностного натяжения при замене закиси железа оксидом кальция указывает на увеличение межчастичного взаимодействия в силикатном расплаве.

С.И. Попелем и В.И. Сяколовым исследовано влияние оксидов магния и кальция на поверхностное натяжение железосиликатных шлаков, содержащих некоторое количество трехвалентного железа, и установлен минимум поверхностного натяжения при содержании CaO или MgO, равном 3 % [3]. Расплавы таких концентраций представляют собой ортосиликаты. При упорядочении структуры обеспечивается замыкание связей между катионами и анионами в пределах элементарной ячейки ортосиликата. Насыщение связей внутри таких групп ослабляет их взаимосвязь с расплавом, в результате чего снижается поверхностное натяжение.

Замещение FeO оксидом магния несколько повышает поверхност-

ное натяжение (рис. 73) и в данном случае MgO ведет себя аналогично оксиду кальция [3].

Добавление к железосиликатным шлакам оксидов кальция и магния также увеличивает поверхностное натяжение расплавов.

Замена в шлаковых расплавах закиси железа на оксид цинка по данным Д.М. Чижикова и С.С. Дейнеки не вызывает заметного изменения поверхностного натяжения шлаковых расплавов, состав которых соответствует шлакам медеплавильных заводов [3]. Этого следовало ожидать, поскольку значения ионных потенциалов Fe<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> близки (см. рис. 71). Близки и значения поверхностных натяжений бинарных силикатных расплавов. По данным Т.Б. Кинга [144] поверхностное натяжение силиката железа, содержащего 50 % (мол.) SiO<sub>2</sub>, при 1673 К равно 360 мН/м. В работе [3] для силиката цинка, содержащего 50 % (мол.) SiO<sub>2</sub> при 1773 К, приводится величина  $\sigma$ , равная 368 мН/м.

Одним из наиболее распространенных компонентов шлаков цветной металлургии является глинозем.

О.А. Есиным, Л.К. Гавриловым и Б.М. Лепинских установлено, что алюминий в расплаве может находиться как в анионной (AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), так и в катионной (Al<sup>3+</sup>) форме в зависимости от состава шлака. При преобладании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в расплаве алюминий находится преимущественно в катионной форме; в расплавах с высоким отношением O : Si — в виде комплексных анионов Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> и AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> [145].

Исследованиями А.В. Ванюкова, Н.И. Уткина и А.Н. Попкова [3] установлено, что добавление глинозема к шлакам, близким по составу к шлакам цветной металлургии, снижает поверхностное натяжение расплава (табл. 27). Это показывает, что в исследуемых шла-

Т а б л и ц а 27. Влияние добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхностное натяжение силикатных расплавов при 1623 К

Номер опыта	Содержание компонентов, %				$\sigma$ , мН/м
	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	39,2	50,1	10,7	—	385
2	37,2	47,6	10,2	5,0	376
3	35,7	45,6	9,7	9,0	367
4	34,1	43,6	9,1	13,0	358
5	32,6	41,6	8,8	17,0	354
6	36,1	45,7	18,2	0	400
7	32,5	41,1	16,4	10,0	383
8	30,7	38,8	15,5	15,0	372
9	31,4	41,6	27,0	0	407
10	28,3	37,4	24,3	10,0	394
11	26,7	35,4	22,9	15,0	389

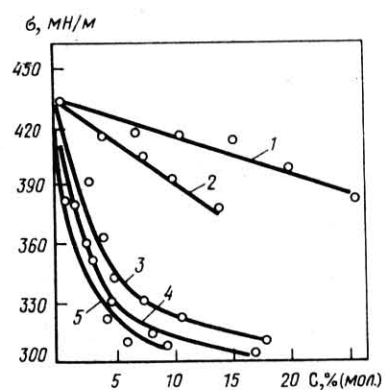


Рис. 74. Влияние концентрации компонентов  $C$  на поверхностное натяжение  $\sigma$  шлака (состав, %: 27 CaO; 36 FeO; 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 31 SiO<sub>2</sub>) при 1623 К:  
1 — TiO<sub>2</sub>; 2 — SiO<sub>2</sub>; 3 — Na<sub>2</sub>O; 4 — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 5 — CaF<sub>2</sub>

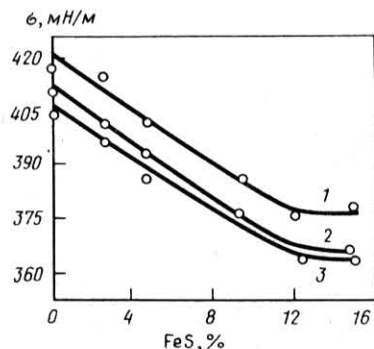


Рис. 75. Влияние замены FeO на FeS и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхностное натяжение в системе FeO—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—FeS (26,5 % SiO<sub>2</sub> и 6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 1523 К:  
1 — на границе насыщения  $\gamma$ -Fe; 2 — при замене 5 % FeO на Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3 — при замене 10 % FeO на Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

ках алюминий входит в состав комплексных анионов. Увеличение поверхностного натяжения при замене SiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является признаком того, что алюмоокислородные комплексы имеют более простую структуру и меньшие размеры по сравнению с силикатными.

По данным ряда работ оксид алюминия несколько увеличивает либо почти не изменяет поверхностного натяжения шлаков, т.е. ведет себя как поверхностно-инактивный компонент [142, 144, 180].

Различный характер влияния глинозема на поверхностное натяжение шлаков, очевидно, связан с различиями в формах существования алюминия в шлаковых расплавах (катионной и анионной) и соотношением между ними.

Присутствие в шлаках поверхностно-активных веществ снижает значение поверхностного натяжения расплава. Поверхностно-активными компонентами в шлаковых расплавах являются оксиды щелочных металлов, пентоксид фосфора, плавиковый шпат (рис. 74), а также оксиды трехвалентного железа и серы [146].

Магнетит представляет собой капиллярно-активный компонент для бинарных и тройных расплавов. Он сохраняет свою поверхностную активность и в многокомпонентных шлаках. Введение в шлак, близкий по составу к шлакам отражательной плавки, 9 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 1573 К вызвало снижение поверхностного натяжения расплава с

Таблица 28. Поверхностное натяжение в системе FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> при 1643 К

Состав, %			$\sigma$ , мН/м	Состав, %			$\sigma$ , мН/м
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
93,7	6,3	—	590	74,3	12,2	13,3	433
92,2	7,8	—	590	74,2	8,5	17,4	452
91,9	8,1	—	568	73,0	12,7	14,3	430
89,6	10,4	—	550	70,9	11,4	17,7	413
87,2	12,8	—	525	70,7	8,4	21,6	452
84,9	15,1	—	498	69,6	9,9	21,6	440
80,8	12,5	6,7	484	68,2	10,1	21,7	411
78,3	15,0	7,7	472	67,0	9,4	23,6	442
77,5	15,6	7,18	475	67,0	7,4	24,9	412
79,5	10,7	8,7	442	66,8	8,2	25,0	428
79,3	13,0	7,4	440	65,9	7,6	26,5	428
				64,7	4,8	30,5	403

380 до 332 мН/м [3]. Поверхностная активность Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечена в работе [147]. Однако в шлаках различного состава она неодинакова. Так, в системе FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличение содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 6,3 до 15,1 % по данным авторов [147], снижает поверхностное натяжение расплава с 590 до 506–490 мН/м, а в системе FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> поверхностная активность Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выражена значительно слабее (табл. 28).

Различная поверхностная активность Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получена и в работе [180], из данных которой следует, что 10 %-ное увеличение содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в железосиликатных шлаках с содержанием 22 и 28 % кремнезема вызывает в первом случае снижение поверхностного натяжения на 50 мН/м, и почти не изменяет  $\sigma$  второго шлака.

Значительной поверхностной активностью в шлаковых расплавах обладает сера. Добавление 1,46 % S к шлакам, близким по составу к шлакам доменного производства<sup>1</sup> приводит к снижению поверхностного натяжения на 65–70 мН/м [148]. В тройной системе FeO—FeS—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [146] при увеличении содержания FeS с 0,74 до 3,3 %, даже при снижении содержания капиллярно-активного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 12,1 до 5,4 %, поверхностное натяжение шлака падает с 555 до 475 мН/м. В железосиликатных шлаках поверхностная активность серы снижается. Добавление 10 % (мол.) FeS к шлаку системы FeO—SiO<sub>2</sub> при содержании 20 % SiO<sub>2</sub> приводит к уменьшению значения поверхностного натяжения расплава на 40–45 мН/м [149].

<sup>1</sup> 44,5 % CaO; 40,3 % SiO<sub>2</sub>; 14,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Изменение поверхностной активности серы и оксидов трехвалентного железа в шлаках различного состава приводит к необходимости постановки дополнительных экспериментов для выяснения особенности поведения этих поверхностно-активных компонентов в различных шлаках.

Авторы работы [150] изучали влияние замены FeO на FeS и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхностные свойства железосиликатных расплавов, близких по составу к шлакам процесса в печи ПЖВ НГМК (рис. 75).

Поверхностная активность серы в шлаках исследуемого состава значительно ниже полученной для доменных шлаков [148]. Слабее по сравнению с результатами работы [147] проявляет свою капиллярную активность и магнетит. Поверхностно-активными компонентами в силикатных расплавах являются также оксиды хрома и ванадия (рис. 76, 77) [3].

На поверхностные свойства шлаковых систем в большой мере влияет температура. Для большинства жидкостей с молекулярным или ионным типом связей, поверхностное натяжение снижается с повышением температуры и становится равным нулю при критической температуре. Снижение поверхностного натяжения связано с увеличением расстояния между частицами и ослаблением в связи с этим межчастичного взаимодействия. Но шлаки представляют собой аномальные жидкости. Поверхностное натяжение некоторых из них в

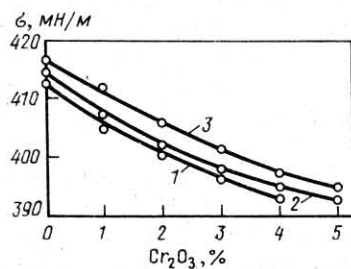


Рис. 76. Влияние добавок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхностное натяжение  $\sigma$  шлаков никелевого производства при температурах, К:  
1 — 1573; 2 — 1623; 3 — 1673

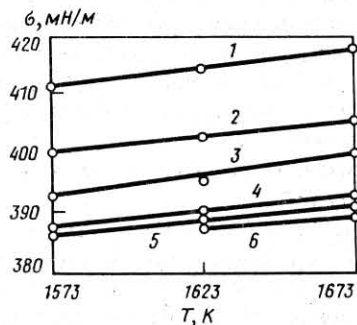
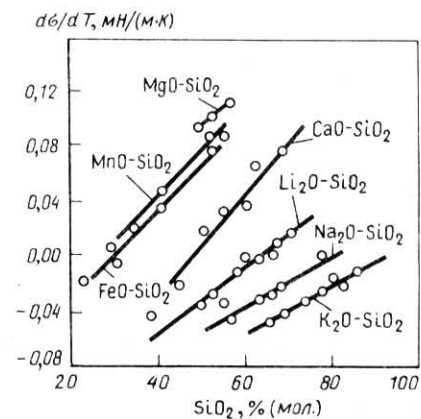


Рис. 77. Влияние добавок V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и температуры на поверхностное натяжение шлаков никелевого производства:  
1 — без V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 1 — 1 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 3 — 2 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 4 — 3 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 5 — 4 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 6 — 5 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Рис. 78. Зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения  $da/dT$  от концентрации  $C_{SiO_2}$  в бинарных силикатах



интервале температур, незначительно превышающих температуру плавления, не снижается, а возрастает с повышением температуры.

На рис. 78 приведены зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения ( $da/dT$ ) бинарных систем  $MeO-SiO_2$  от концентрации кремнезема в них.

Повышение концентрации кремнезема и силы катиона металла ведет к росту величины  $da/dT$ . Положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения для высококремнистых шлаков обусловлены процессом разукрупнения кремнекислородных комплексов при возрастании температуры. Снижение концентрации кремнезема и увеличение содержания оксидов металлов в силикате влечет за собой упрощение кремнекислородных комплексов. С ростом температуры преобладающее значение приобретает процесс ослабления межчастичного взаимодействия в расплаве вследствие увеличения расстояния между взаимодействующими катионами и анионами.

Аналогично влияет температура и на поверхностное натяжение тройных систем. Так, в системе FeO—CaO—SiO<sub>2</sub>  $da/dT$  растет с увеличением кислотности шлака и при замене CaO на FeO [3]. Как и для бинарных силикатов, рост ионного потенциала катиона металла в системе FeO—SiO<sub>2</sub>—Me<sub>2</sub>O (MeO) приводит к увеличению  $da/dT$ .

Известные из литературы экспериментальные данные о поверхностных свойствах шлаковых систем, в основном, относятся к системам двух-, трех-, реже к четырех- и пятикомпонентным. Увеличение в шлаке количества составляющих значительно усложняет характер влияния его состава и температуры на поверхностные свойства. К настоящему времени нет достаточно надежных методов расчета поверхностного натяжения не только многокомпонентных шлаков

Т а б л и ц а 29. Поверхностное натяжение шлаков печи ПЖВ

Состав шлака, %						$\sigma$ , мН/м, при $T$ , К		
Fe	S	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1473	1523	1573
49,04	1,50	25,60	1,20	1,00	3,43	333,4	336,0	340,4
46,13	1,52	28,53	1,33	1,00	4,2	356,3	336,4	343,0
47,68	1,25	26,84	1,27	0,75	3,58	344,7	349,0	348,3
39,60	0,82	33,58	2,42	1,35	5,01	336,0	333,0	346,4
40,38	0,84	32,98	2,30	1,07	5,51	345,2	342,0	355,4
42,92	1,02	30,96	2,44	1,29	4,04	343,0	348,5	356,2

(к которым относятся все промышленные шлаки), но и силикатных расплавов с содержанием более трех-четырёх компонентов. Поэтому основным источником информации о поверхностных свойствах многокомпонентных шлаков остается эксперимент.

В табл. 29 приведены результаты измерения поверхностного натяжения промышленных шлаков печи ПЖВ НГМК [151].

Температурный коэффициент для исследуемых шлаков положительный. Для шлаков, состав которых дан в 1 и 3 строчках  $da/dT = 0,07-0,04$  мН/(м·К).

Для шлаков, содержащих больше кремнезема,  $da/dT \approx 0,13$  мН/(м·К), что качественно согласуется с результатами, полученными для синтетических шлаковых систем [140, 144]. Однако абсолютные значения поверхностного натяжения промышленных шлаков в среднем на 10-15 % ниже, чем синтетических систем с таким же содержанием основных составляющих. Это объясняется наличием в промышленных материалах малых количеств поверхностно-активных веществ (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др.), присутствие которых даже в небольших количествах способно вызвать заметное снижение поверхностного натяжения расплава (см. рис. 74).

## 2. Плотность шлаков

Плотность металлургических расплавов относится к важнейшим физико-химическим характеристикам. Скорость осаждения штейна или металла, а следовательно, содержание штейна в шлако-штейновой эмульсии и размеры отстойной зоны плавильного агрегата в значительной степени определяются различием в плотностях контактирующих фаз. Плотность расплавов и связанные с ней параметры (молярный объем, коэффициент термического расширения) являются структурно-чувствительными характеристиками.

Плотность расплавленного кремнезема при 1986 К по данным [152] равна 2,20 г/см<sup>3</sup>. В работах [153-157] плотность измеряли

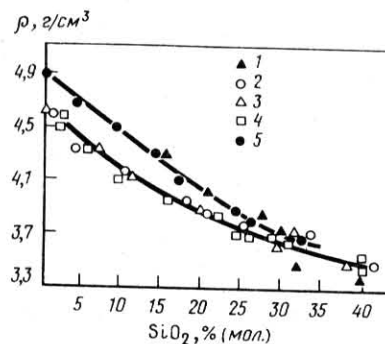


Рис. 79. Влияние состава шлака в системе FeO-SiO<sub>2</sub> на его плотность  $\rho$  при 1673 К: 1 - A. Adachi and K. Ogino [160]; 2 - J. Henderson et al. [157]; 3 - J. Henderson [156]; 4 - K. Ogino et al. [159]; 5 - С.И. Попель и О.А. Есин [155]

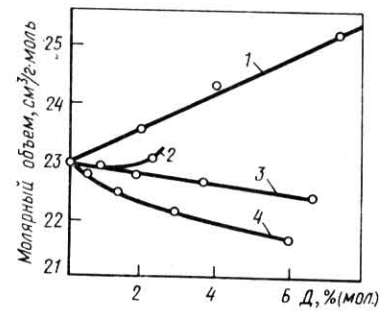
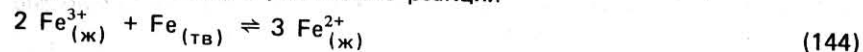


Рис. 80. Зависимость молярного объема шлаков медного производства от количества добавки  $D$  при  $T = 1573$  К: 1 - Na<sub>2</sub>O; 2 - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3 - MnO; 4 - ZnO

в бинарной системе FeO-SiO<sub>2</sub> (рис. 79); при этом введение в вязкий шлак кремнезема способствовало снижению плотности расплава.

Экспериментальные данные, полученные С.И. Попелем и О.А. Есиным [153] в области составов, содержащих до 25 % (мол.) SiO<sub>2</sub> (рис. 79), выше соответствующих результатов, полученных авторами [155-157]. По данным [155] причиной расхождений могут быть возможные колебания температуры в опытах [153], поскольку эксперименты проводили со шлаками, находящимися в контакте с твердым железом, а равновесие реакции



сильно зависит от температуры. В области составов, содержащих более 25 % (мол.) SiO<sub>2</sub>, равновесие реакции (144) становится менее чувствительным к колебаниям температуры и данные различных работ сближаются.

Плотность расплавов в одной из важнейших для цветной металлургии шлаковой системе FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> исследована в работах [153, 154, 157-159]. Увеличение содержания SiO<sub>2</sub> в расплаве и замена FeO на CaO ведут к снижению плотности шлака. С.И. Попель и О.А. Есин [153] отмечают значительные отрицательные отклонения от аддитивности молярного объема при замене FeO на CaO.

Замена FeO на MnO в системе FeO-SiO<sub>2</sub>-MnO [157] мало влияет на величину плотности шлака.

В работе [3] приведены данные о влиянии на плотность многокомпонентных шлаков, близких по составу к шлакам медной и медно-никелевой плавки, например таких составляющих как  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ . В качестве исходного был выбран шлак следующего состава, % (мол.): 40 FeO; 47,9  $\text{SiO}_2$ ; 12,1 CaO. Исследования показали наличие отрицательного отклонения от идеальности изотерм молярного объема шлаков с добавкой магнетита и оксида цинка (рис. 80).

Влияние оксида кальция и магния на плотность (табл. 30) расплавов изучали на примере шлака, близкого по составу к шлакам электротермической плавки [3].

Концентрации оксидов кальция и магния в процессе исследований изменялись таким образом, что соотношение между другими компонентами оставалось постоянным.

На графиках зависимости молярного объема расплава от молярной концентрации MgO в шлаке имеются отрицательные отклонения от идеальности. Это указывает на более прочную связь катиона  $\text{Mg}^{2+}$  с анионом кислорода в расплаве по сравнению со связью последнего с  $\text{Fe}^{2+}$ . Перегруппировка ионов в расплаве с введением в шлак значительного количества оксида магния приводит к более плотной упаковке частиц.

Добавка MgO, CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к железосиликатным шлакам снижает, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  практически не влияет на плотность расплава [180]. Снижает плотность шлака замена FeO на FeS [150]. Это объясняется меньшей плотностью FeS [160] по сравнению с FeO [157], которые составляют соответственно 3,8–3,9 и 4,59 г/см<sup>3</sup>.

С повышением температуры расплавленного шлака в результате ослабления энергетических связей и увеличения межчастичных расстояний плотность расплава снижается.

Сложность межчастичного взаимодействия в шлаке создает боль-

Таблица 30. Зависимость плотности многокомпонентных шлаков от состава и температуры

Содержание, % (мол.)					$\rho$ , г/см <sup>3</sup> , при T, K			
FeO	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	1523	1573	1623	1653
18,7	53,7	9,52	10,1	7,98	3,28	2,9	2,64	2,40
17,2	49,5	8,7	9,1	15,5	3,16	2,78	2,54	2,28
15,8	45,35	8,05	8,3	22,5	3,08	2,72	2,40	2,20
14,4	41,52	7,25	7,61	29,5	2,96	2,54	2,25	2,10
15,3	44,0	10,8	8,05	21,85	2,90	2,62	2,32	2,14
15,0	43,02	12,83	7,85	21,30	2,86	2,52	2,30	2,12
14,6	41,9	15,1	7,67	20,73	2,74	2,48	2,24	2,10

Таблица 31. Плотность промышленных шлаков

Состав, %						$\rho$ , г/см <sup>3</sup> , при T, K		
Fe	S	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1473	1523	1573
49,04	1,50	25,60	1,20	1,00	3,43	3,45	3,38	3,31
46,13	1,52	28,53	1,33	1,00	4,20	3,38	3,31	3,24
47,68	1,25	26,84	1,27	0,75	3,58	3,38	3,33	3,26
39,60	0,92	33,58	2,42	1,35	5,01	3,25	3,2	3,12
40,38	0,84	32,98	2,30	1,07	5,51	3,26	3,2	3,13
42,92	1,02	30,96	2,44	1,29	4,04	3,30	3,27	3,19

шие трудности для расчета плотности шлаков. Расчет плотности по полимерной модели строения шлаков [161, 162] дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными для шлаков, содержащих не более 50 % кремнезема для двух- и некоторых трехкомпонентных систем ( $\text{FeO-CaO-SiO}_2$ ,  $\text{FeO-MnO-SiO}_2$ ,  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$ ) [162].

Предложенный в работе [163] метод расчета плотности шлаков на основе полиэлектролитной модели строения шлаков опробован на некоторых четырехкомпонентных системах, для которых получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений.

Недостатком схем расчета плотности шлаков, созданных на основе полимерной и полиэлектролитной моделей их строения, является необходимость использования в вычислениях эмпирических констант, известных лишь для ограниченного числа шлаковых систем. Предложенная в работе [163] схема расчета требует более тщательной проверки для шлаковых систем с большим числом компонентов. Поэтому наиболее достоверным источником информации о плотности многокомпонентных шлаков остается эксперимент.

Для практических целей необходимы сведения о плотностях реальных промышленных шлаков. В табл. 31 приведены результаты измерений плотности промышленных шлаков медеплавильного производства печи ПЖВ НГМК [151].

### 3. Вязкость шлаковых расплавов

Наряду с плотностью расплавов и крупностью штейновых капель на скорость расслаивания фаз и, таким образом, на величину механических потерь цветных металлов с отвальными шлаками влияет вязкость шлака.

Вязкость жидкого кремнезема, являющегося основой металлургических шлаковых расплавов, при 2073 K достигает значительной величины  $\sim 6 \cdot 10^4$  Па·с [142].

Добавка к кремнезему оксидов металлов разрушает трехмерную структуру кремнезема и снижает его вязкость. Данные о вязкости бинарных систем  $\text{SiO}_2\text{—MeO}$  систематизированы в [3, 142].

В работах П.П. Казакевича [142], а также в более поздних [164, 165] в бинарной системе  $\text{FeO—SiO}_2$  в области составов, близких к стехиометрическому фаялиту  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , обнаружен локальный максимум вязкости расплава, ярко выраженный при минимальных температурах измерений (1523 К). С повышением температуры этот максимум значительно сглаживается и при 1723 К почти незаметен [165]. Вязкость шлаков в тройной системе  $\text{FeO—CaO—SiO}_2$ , являющейся основой шлаков цветной металлургии, исследовали Ф.М. Лоскутов, П.П. Казакевич, С.П. Лейба и Е.П. Комарь, а также В.Г. Шуровский и др. [3, 142].

Кроме  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  (до 20 %) шлаки цветной металлургии могут содержать  $\text{MgO}$  (до 15 %),  $\text{ZnO}$  (до 20 %),  $\text{BaO}$  (до 20 %),  $\text{MnO}$  (до 10 %),  $\text{S}$  (до 3 %) по массе, а также небольшие количества оксидов щелочных металлов. Нередко в шлаках присутствуют оксиды хрома, титана, ванадия и других элементов переменной валентности. Наличие неизменного компонента — магнетита иногда превышает 20 %. В связи с большой сложностью реальных шлаковых расплавов надежные данные об их вязкости могут быть получены лишь экспериментально.

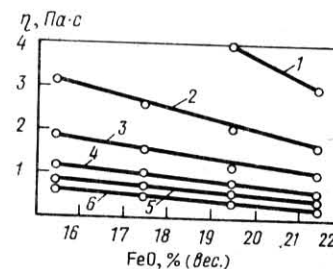
К настоящему времени накоплен довольно значительный исследовательский материал по вязкости синтетических шлаков, содержащих три и более компонентов, приближающихся по составу к промышленным шлакам предприятий цветной и черной металлургии.

Влияние постоянно присутствующих в шлаках цветной металлургии оксидов трехвалентного железа на вязкость шлаковых расплавов изучали в работах [146, 164, 166–168]. По данным [168] вязкость безызвестковистых шлаков, содержащих магнетит, при температурах 1473–1673 К невелика (0,1–0,2 Па·с). Замена при 1823 К  $\text{CaO}$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащий 40 % (мол.)  $\text{SiO}_2$ , ведет к снижению вязкости шлака [167].

В работах [164, 166] при исследовании вязкости в системе  $\text{Fe—O—SiO}_2\text{—x}$ , где  $x\text{—CaO, MgO}$ , отмечено иное поведение оксида железа. Так, в системе  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  при 1573 К и постоянном отношении  $\text{FeO/SiO}_2$ , по данным авторов работы, с увеличением концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (или повышении давления кислорода над системой) плавно растет и вязкость расплава. Исследованию влияния содержания  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на вязкость многокомпонентных систем посвящены работы [146, 169, 164].

Для практических целей представляют интерес данные о вязкости шлаков, близких по составу к конкретным промышленным расплавам.

Рис. 81. Зависимость изотерм динамической вязкости  $\eta$  шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд от содержания в шлаках  $\text{FeO}$  при температурах, К: 1 — 1373; 2 — 1423; 3 — 1473; 4 — 1523; 5 — 1573; 6 — 1623



Вязкость шлаков, соответствующих промышленным составам шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд группы уральских месторождений, была исследована А.В. Ванюковым и А.Н. Попковым [3]. Исходный шлак содержал, %: 18  $\text{FeO}$ , 9,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40,5  $\text{SiO}_2$ ; 21  $\text{CaO}$ ; 11  $\text{MgO}$ . Варьирование составляющих проведено в пределах изменения содержания соответствующего компонента в реальных шлаках.

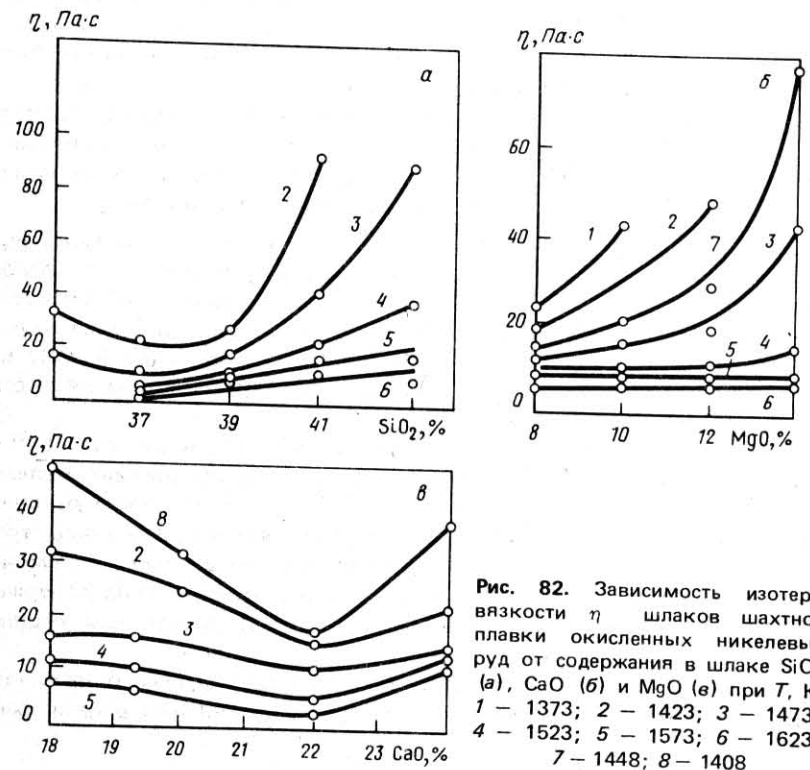


Рис. 82. Зависимость изотерм вязкости  $\eta$  шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд от содержания в шлаке  $\text{SiO}_2$  (а),  $\text{CaO}$  (б) и  $\text{MgO}$  (в) при  $T$ , К: 1 — 1373; 2 — 1423; 3 — 1473; 4 — 1523; 5 — 1573; 6 — 1623; 7 — 1448; 8 — 1408

Исследования позволили выявить следующие закономерности. Увеличение содержания закиси железа снижает вязкость расплава (рис. 81), поскольку при увеличении содержания этого компонента в расплаве, как и других основных оксидов, происходит разукрупнение силикатных комплексов, что и способствует снижению вязкости. Увеличение кислотности шлакового расплава оказывает противоположное действие (рис. 82, а).

Рост концентрации оксида магния в изученных пределах при сравнительно низких температурах увеличивает вязкость шлаковых расплавов (рис. 82, б), что согласуется с данными некоторых других работ [146] и связано с тем, что увеличение концентрации оксида магния в расплаве повышает температуру плавления шлака. При низких температурах возможна гетерогенизация шлака, что повышает его вязкость. При достаточном перегреве (свыше 1523 К) увеличение содержания MgO мало изменяет вязкость железистых шлаков.

Зависимость вязкости шлака от концентрации оксида кальция представлена на рис. 82, в. Для данной серии экспериментов характерно наличие минимума вязкости, соответствующего содержанию в шлаке 22 % CaO.

Согласно диаграмме плавления Вейнарта в области указанных составов отмечен минимум температуры плавления, поэтому для такого состава достигается значительный перегрев расплава над линией ликвидуса, чем и обуславливается минимум вязкости. Вязкость шлаков в системе FeO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO, близких по составу к шлакам электроплавки медно-никелевых руд, была исследована В.А. Ванюковым и О.М. Катковым [3] (рис. 83).

Увеличение содержания MgO в шлаках данного типа (состав, %: 35–60 SiO<sub>2</sub>, 10–25 MgO; 15–40 FeO; 1–10 CaO; 5–17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) вызывает некоторое снижение вязкости. Дальнейшее повышение концентрации оксида магния резко увеличивает вязкость расплава, особенно при низких температурах (см. рис. 83). Такой характер зависимости авторы объясняют тем, что до 13–14 % MgO расплав остается гомогенным и введение в него оксида сильного катиона Mg<sup>2+</sup> способствует разукрупнению кремнекислородных комплексов. Превышение предела растворимости MgO при увеличении его концентрации в шлаке ведет к гетерогенизации расплава и резкому возрастанию его вязкости. Зависимость вязкости шлаков от концентрации MgO носит экстремальный характер: при температурах ниже 1623 К наблюдается минимум вязкости.

Закись железа, как и следовало ожидать, хорошо разжижает шлак. Глинозем на шлаки электроплавки оказывает двойственное влияние. На графиках зависимости вязкости шлак — состав при 1573–1623 К имеется ярко выраженный минимум, соответствующий концентрации 12–13 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке. Возможно, такой характер зависимости

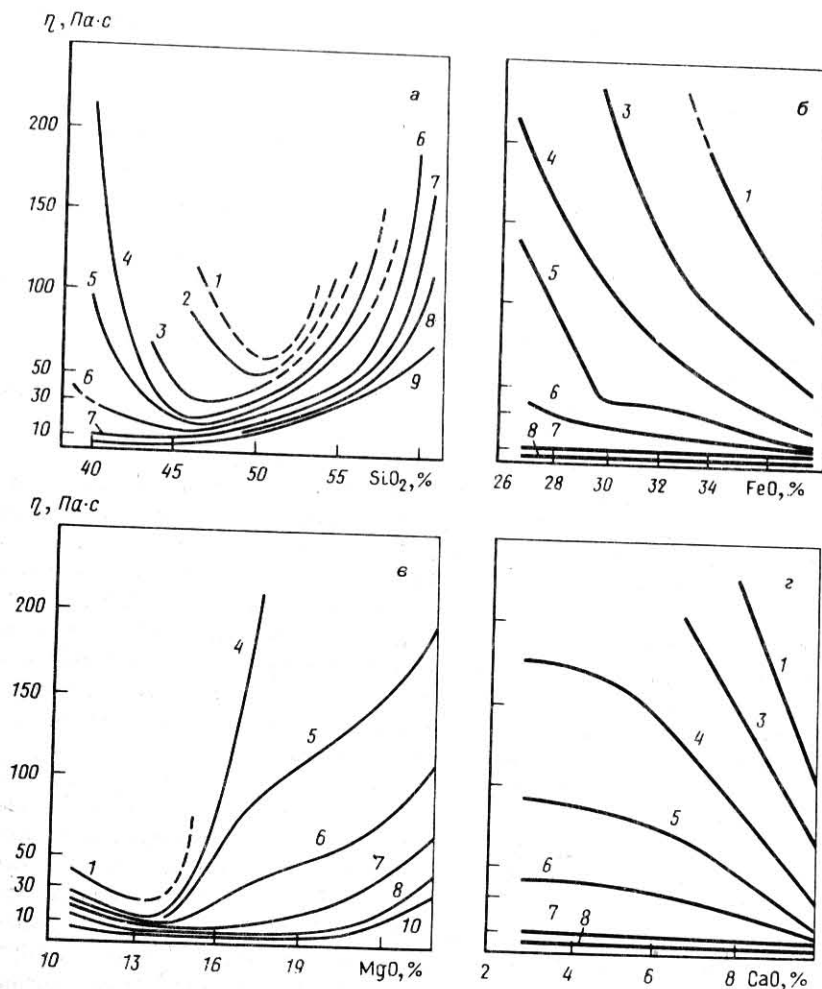


Рис. 83. Зависимость изотерм вязкости  $\eta$  шлаков медно-никелевой электроплавки от содержания SiO<sub>2</sub> (а), FeO (б), MgO (в) и CaO (г) при  $T$ , К: 1 — 1523; 2 — 1533; 3 — 1548; 4 — 1573; 5 — 1598; 6 — 1623; 7 — 1648; 8 — 1673; 9 — 1698; 10 — 1703

возникает вследствие изменения структуры алюмосиликатных комплексов или снижения при этих составах температуры плавления шлака.

Добавка к шлаку до 5 % CaO (см. рис. 83) не вызывает заметного изменения вязкости расплава.



В.А. Ванюков и Н.Ф. Квасков установили разжижающее действие оксида марганца, причем, по их мнению,  $MnO$  даже более разжижающий компонент, чем закись железа [3].

Наряду с оксидами в шлаках цветной металлургии присутствуют и сульфиды (содержание серы в шлаке может достигать 3 %). По результатам [170, 171] замена закиси железа сульфидом железа в системах  $FeO-FeS-SiO_2$  и  $FeO-FeS$  снижает вязкость расплава. Это, очевидно, связано с меньшей энергией связи  $Fe-S$ , чем  $Fe-O$ .

#### 4. Поверхностное натяжение штейнов

Наиболее ранние работы по определению поверхностных свойств сульфидно-металлических систем были выполнены А.А. Леонтьевой, И.Г. Срываиным, О.А. Есиным и Ю.П. Никитиным, Ф. Хальденом и У. Кинджери [3] и позднее С.Е. Вайсбурдом<sup>1</sup> и Г.Н. Григорьевым<sup>2</sup>. В системе ( $Me-S$ ) отмечена высокая поверхностная активность серы.

Результаты исследования поверхностных свойств в бинарных системах  $Cu_2S-FeS$ ,  $Ni_3S_2-Cu_2S$  по данным работ [172–174] пред-

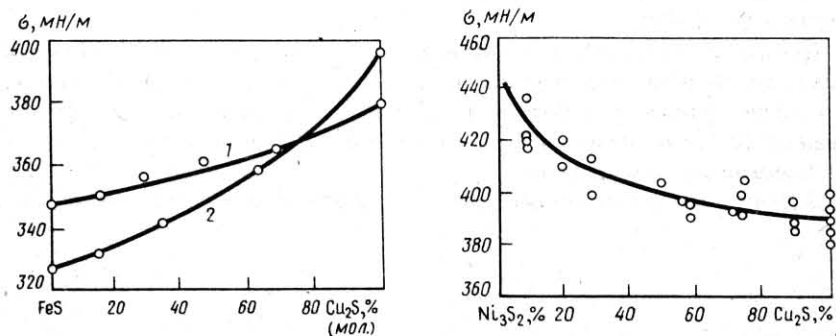


Рис. 84. Влияние состава на поверхностное натяжение в системе  $Cu_2S-FeS$  по данным:  
1 — В.Я. Зайцева, А.В. Ванюкова, В.С. Колосовой [176] 2 — Elliott J.F. and Mounier M. [175]

Рис. 85. Зависимость поверхностного натяжения расплавов  $Ni_3S_2-Cu_2S$  от состава

<sup>1</sup> Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов меди и металлов группы железа. Автореф. дисс. докт.техн. наук — Л., 1970. 41 с.

<sup>2</sup> Григорьев Г.Н. Исследование поверхностных свойств и плотности сульфидных расплавов на основе группы железа. Автореф. канд.техн.наук. — Л., 1973. 23 с.

ставлены на рис. 84, 85. Из литературы известно, что для системы  $Cu_2S-FeS$  характерно монотонное понижение поверхностного натяжения расплава с увеличением содержания  $FeS$ .

Так, для сульфидов меди и железа при 1473 К значения  $\sigma$  составили соответственно 390 и 350 мН/м [172, с. 95]. Близкие результаты получены в [171] и исследовании С.Е. Вайсбурда; по данным [173] при 1473 К значения  $\sigma_{FeS}$  и  $\sigma_{Cu_2S}$  соответственно были равны 328 и 396 мН/м.

Различия, вероятно, обусловлены отклонениями от стехиометрического состава, поскольку, как было отмечено, в системе  $Me-S$  содержание серы сильно влияет на поверхностное натяжение расплава.

Бинарные сульфидные системы  $Cu_2S-PbS$ ,  $FeS-PbS$  были исследованы А.В. Ванюковым с сотрудниками [3]. Результаты исследования приведены на рис. 86, 87.

Сульфид свинца в системе  $FeS-PbS$  — поверхностно-активный компонент, что вполне естественно, поскольку межчастичное взаимодействие в чистом  $PbS$  значительно слабее, чем в чистом  $FeS$  (об этом свидетельствует высокая летучесть чистого сульфида свинца).

Аналогично влияют добавки  $PbS$  и на поверхностное натяжение в системе  $Cu_2S-PbS$ .

Данные о поверхностном натяжении штейновых систем, характерных для медной, медно-никелевой, никелевой и свинцовой плавков, приведены также в работе [3]. Значение  $\sigma$  медного штейна, содержащего 20 %  $Cu$ , меняется в пределах 305–340 мН/м и увеличивается с повышением температуры.

Добавки магнетита значительно снижают поверхностное натяжение

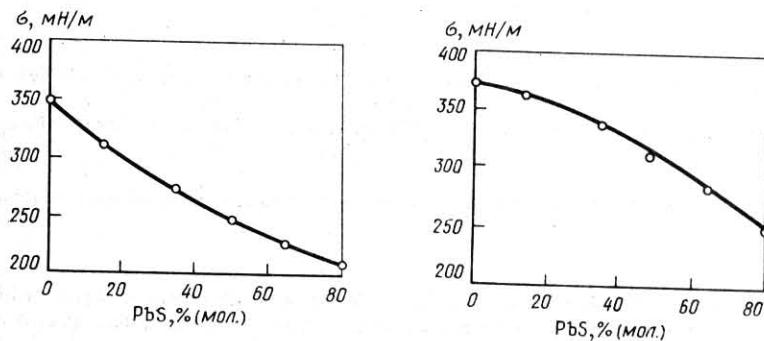


Рис. 86. Влияние состава на поверхностное натяжение в системе  $FeS-PbS$

Рис. 87. Зависимость поверхностного натяжения в системе  $PbS-Cu_2S$  от состава

Таблица 32. Влияние добавок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{ZnS}$  на  $\sigma$  медного штейна

Добавка, %	$\sigma$ , мН/м, при $T$ , К			
	1523	1573	1623	1653
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ :				
0	306	334	341	347
2,0	268	302	321	329
4,0	240	276	308	316
6,0	222	254	290	306
8,0	209	242	284	300
$\text{ZnS}$ :				
2,0	289	308	315	321
4,0	277	288	300	302
6,0	272	278	288	292

штейнового расплава<sup>1</sup>, что особенно заметно при низких температурах (табл. 32).

Поверхностно-активными компонентами в медных штейнах являются также сульфид цинка и натрий [3].

Температурный коэффициент  $d\sigma/dT$  медно-никелевых штейнов, содержащих ~ 15 % Ni и 7 % Cu, имеет положительное значение. Для медно-свинцовых штейнов он отрицателен.

В медно-свинцовых штейнах тройной системы  $\text{FeS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$  так же, как и в бинарных расплавах  $\text{PbS}-\text{FeS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$ , добавки сульфида свинца значительно снижают поверхностное натяжение расплава (рис. 88).

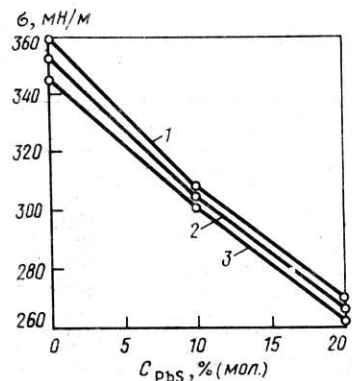


Рис. 88. Зависимость поверхностного натяжения медно-свинцовых штейнов от содержания  $\text{PbS}$ :

1 —  $\text{FeS} : \text{Cu}_2\text{S} = 50 : 50$ ; 2 —  $\text{FeS} : \text{Cu}_2\text{S} = 70 : 30$ ; 3 —  $\text{FeS} : \text{Cu}_2\text{S} = 85 : 15$

<sup>1</sup> Медный штейн содержал 20 % Cu и 28 % S.

Таблица 33. Поверхностное натяжение медных штейнов ПЖВ НГМК

Состав штейна, %				$\sigma$ штейна, мН/м, при $T$ , К			
Cu	Ni	Fe	S	1473	1523	1573	1623
43,19	4,55	24,43	24,17	338,1	333,7	333,7	339,1
45,11	5,11	22,16	24,06	336,1	336,6	338,4	336,9
46,03	5,26	21,00	23,90	347,0	345,6	344,4	344,4
53,32	4,42	16,95	22,50	339,9	338,7	339,0	337,8
41,04	4,37	25,62	24,00	316,8	314,2	317,6	319,2
55,36	4,63	14,25	22,55	333,5	333,5	337,6	336,2

Результаты измерения  $\sigma$  промышленных штейнов медеплавильного производства на ПЖВ НГМК представлены в табл. 33 [151].

Как следует из табл. 33, температура практически не влияет на поверхностное натяжение промышленных штейнов. Абсолютные значения поверхностного натяжения медных штейнов в ПЖВ НГМК несколько (на 5–7 %) ниже  $\sigma$  синтетических штейнов, близких к ним по составу [3, 173, 174], что может быть связано с наличием в промышленных штейнах небольших количеств поверхностно-активных компонентов, определение которых в заводских условиях обычно не выполняют.

### 5. Плотность штейновых расплавов

Проведенные различными авторами [3, 173–178 и др.] исследования плотности в сульфидно-металлических системах Ni–S, Ag–S, Fe–Co–S, Fe–Ni–S, Fe–S, Cu–S свидетельствуют о значительном снижении плотности расплавов с ростом концентрации в них серы [3, 160].

Из бинарных сульфидных систем наиболее изучена система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ , являющаяся основой штейнов медного производства.

По данным [160, 173, 175] плотность чистого сульфида железа равна 3,8–3,9 г/см<sup>3</sup> и слабо зависит от температуры. Результаты, полученные другими авторами, близки к приведенным.

Большие расхождения отмечены при определении плотности  $\text{Cu}_2\text{S}$ , которая меняется от 5,7–5,9 [3, 175] до 5,2 г/см<sup>3</sup> [173, 176]. В исследованиях [177, 178] получены промежуточные значения  $\rho_{\text{Cu}_2\text{S}} = 5,4 \div 5,6$  г/см<sup>3</sup>. Такие различия плотности сульфида меди могут быть обусловлены применением различных методик и учетом влияния особенностей нестехиометрических расплавов.

При изменении состава в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$  от FeS к  $\text{Cu}_2\text{S}$  плотность расплавов возрастает. На рис. 89 приведены данные некоторых работ о плотности бинарной сульфидной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ .

Исследована плотность и в других двойных системах  $\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{FeS}$ ,

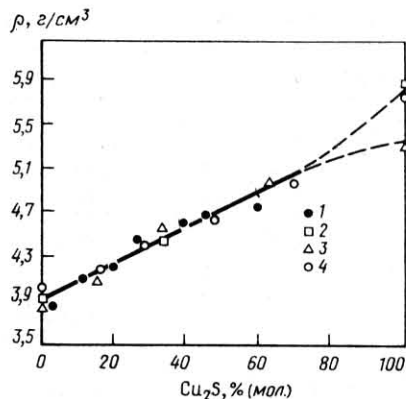


Рис. 89. Влияние состава на плотность  $\rho$  в системе FeS—Cu, S по данным: 1 — [160]; 2 — [175]; 3 — [173]; 4 — [3]

$\text{Co}_4\text{S}_3$ —FeS,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ — $\text{Co}_4\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [177, 178]. Для чистого  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  приведено значение  $\rho = 5,2 \div 5,25$  г/см<sup>3</sup>, что близко к  $\rho_{\text{Ni}_3\text{S}_2} = 5,36$  г/см<sup>3</sup>, полученной в [176] при 1373 К.

Значительно понижает  $\rho$  штейнов добавка в расплав сульфида

Таблица 34. Влияние состава и температуры на плотность и молярный объем  $V$  медных и медно-свинцовых штейнов

Состав, % (мол.)			$\rho$ , г/см <sup>3</sup> , при $T$ , К			$V$ , см <sup>3</sup> /моль, при $T$ , К		
FeS	$\text{Cu}_2\text{S}$	PbS	1473	1523	1573	1473	1523	1573
100	—	—	4,02	4,01	4,01	21,8	21,85	21,85
85	15	—	4,18	4,17	4,16	23,55	23,60	23,65
70	30	—	4,38	4,37	4,36	24,96	25,0	25,04
50	50	—	4,66	4,63	4,62	26,48	26,66	26,70
30	70	—	5,03	4,99	4,97	27,35	27,58	27,65
—	100	—	5,75	5,72	5,70	27,75	27,90	28,00
85	—	15	4,29	4,22	4,18	25,80	26,20	26,45
65	—	35	4,92	4,86	4,83	28,60	28,96	29,10
50	—	50	5,32	5,27	5,20	30,72	31,01	31,45
35	—	65	5,95	5,88	5,83	31,15	31,70	31,96
20	—	80	6,48	6,41	6,36	32,25	32,57	32,84
—	85	15	6,11	6,05	5,99	28,02	28,33	28,60
—	65	35	6,41	6,34	6,27	29,21	29,58	29,90
—	50	50	6,74	6,62	6,54	29,60	30,01	30,50
—	35	65	6,91	6,84	6,79	30,56	30,90	31,10
—	20	80	7,19	7,11	7,03	31,09	31,40	31,78
76,5	13,5	10	4,37	4,35	4,33	25,71	25,86	26,00
68	12	20	4,50	4,47	4,44	28,05	28,23	28,47
63	27	10	4,51	4,48	4,44	27,04	27,30	27,58
56	24	20	4,64	4,57	4,53	29,17	29,56	29,29
45	45	10	4,75	4,70	4,66	28,42	28,71	28,95
40	40	20	4,88	4,82	4,76	30,0	30,40	30,70

Таблица 35. Плотность промышленных штейнов ПЖВ НГМК [151]

Состав штейна, %				$\rho$ , г/см <sup>3</sup> , при $T$ , К			
Cu	Ni	Fe	S	1473	1523	1573	1623
43,19	4,55	24,43	24,17	4,44	4,44	4,40	4,32
45,11	5,11	22,16	24,06	4,44	4,41	4,37	4,35
46,03	5,26	21,00	23,9	4,54	4,52	4,44	4,44
53,32	4,42	16,95	22,50	4,70	4,65	4,64	4,59
41,04	4,37	25,62	24,0	4,38	4,33	4,3	4,3
55,36	4,63	14,25	22,55	4,83	4,80	4,77	4,75

натрия. Так, при добавке 8 % Na плотность медного штейна снижается в среднем на 1 г/см<sup>3</sup> [3].

В этой же работе изучены плотности бинарных сульфидных систем FeS— $\text{Cu}_2\text{S}$ , FeS—PbS,  $\text{Cu}_2\text{S}$ —PbS и тройной системы FeS— $\text{Cu}_2\text{S}$ —PbS. Плотность тройной системы исследована в области составов, охватывающих реальные медно-свинцовые штейны (табл. 34).

Введение в штейновую фазу PbS увеличивает ее плотность.

С ростом температуры плотность штейнов снижается, но температурный коэффициент  $d\rho/dT$  различен для разных составов.

Для практических целей необходимо знать плотность реальных промышленных штейнов (табл. 35).

## 6. Межфазное натяжение в системе шлак — штейн

Межфазным натяжением на границе раздела шлак — штейн в значительной степени определяются крупность образующихся частиц и полнота разделения фаз. Известно, что размер стабильного зародыша прямо пропорционален межфазному натяжению  $\sigma_{1,2}$ . Чем больше  $\sigma_{1,2}$ , тем меньше образуется зародышей, но каждый из них имеет большие размеры. Естественно, что это при последующем росте способствует образованию более крупных капель и более полному разделению продуктов плавки. Наряду с другими физико-химическими свойствами межфазное натяжение на границе раздела шлак — штейн определяет характер протекания процесса флотации газовыми пузырьками капель штейна и, таким образом, влияет на величину механических потерь ценных металлов со шлаками.

Межфазное натяжение системы сульфид меди — шлак изучалось В.И. Смирновым, В.А. Ванюковым и А.В. Ванюковым [3]. Сульфид меди содержал, %: 77,71 Cu; 20,47 S; 1,82 Fe; состав шлака был следующим, %: 72 (FeO + SiO<sub>2</sub>), 12 CaO и 16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исследования проводили в интервале температур 1473—1523 К. Замена кремнезема окисью железа в шлаке ведет к значительному

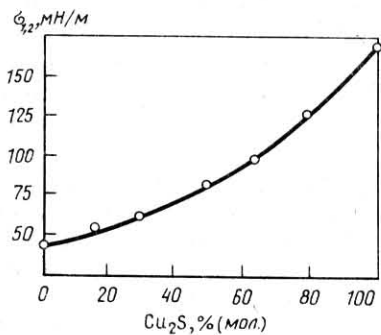


Рис. 90. Зависимость межфазного натяжения  $\sigma$  в системе FeS—Cu<sub>2</sub>S — шлак от состава сульфидов

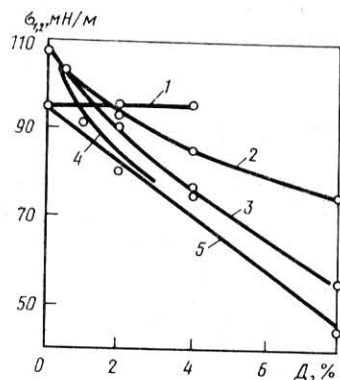


Рис. 91. Зависимость межфазного натяжения медного штейна от влияния добавок  $D$  различных оксидов в шлак:  
1 — MnO; 2 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3 — Na<sub>2</sub>O; 4 — V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 5 — ZnO

снижению величины межфазного натяжения. Так, при отсутствии в шлаке закиси железа  $\sigma_{1,2} = 340$  мН/м: при 50 % FeO в шлаке межфазное натяжение падает до 150 мН/м. Аналогичная зависимость получена и для сульфида никеля.

Увеличение содержания Cu<sub>2</sub>S в штейне ведет к росту межфазного натяжения (рис. 90).

Снижение  $\sigma_{1,2}$  при увеличении концентрации сернистого железа в штейне может быть вызвано увеличением взаимной растворимости фаз и повышением концентрации на границе раздела фаз такого поверхностно-активного компонента, как сера, вытесняемого в поверхностные слои как из штейновой, так и из шлаковой фаз.

Таблица 36. Влияние состава шлака на  $\sigma_{1,2}$  при 1573 К

Состав шлака, % (мол.)			$\sigma_{1,2}$ , мН/м
FeO	SiO	CaO	
67	33	—	88,5
60	33	7	45,1
51	33	16	31,0
40,5	33	26,5	53,0
43,5	43	13,5	90
40	47,9	12,1	108,5

Большое внимание уделено изучению влияния состава шлака на изменение межфазного натяжения медного штейна на границе со шлаком. По данным [3] рост концентрации кремнезема в шлаке приводит к увеличению  $\sigma_{1,2}$  (табл. 36), что связано с уменьшением взаимной растворимости фаз и ослаблением энергии взаимодействия между ними.

В работе [173] при исследовании межфазного натяжения в системе FeS—Cu<sub>2</sub>S — шлак обнаружена обратная зависимость. По данным авторов этой работы, при возрастании отношения FeO : SiO<sub>2</sub> в шлаке (содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находилось в пределах 7—12 %) и постоянном количестве меди в штейне, равном 46,4±0,8 %, межфазное натяжение при 1473 К растет. Возможно, что причина расхождений состоит в более низкой (1473 К) температуре расплавов [173]. Отсутствие достаточного количества надежных экспериментальных данных не позволяет в настоящий момент однозначно объяснить полученные различия.

Как следует из табл. 36, при замене в шлаке закиси железа оксидом кальция межфазное натяжение сначала падает, а при содержании в шлаке более 16 % (мол.) CaO —растет. Аналогичная закономерность для тех же составов шлаков обнаружена и для никелевого штейна. Качественно близкие результаты получены в работе [173].

Зависимость межфазного натяжения от концентрации ряда других компонентов, присутствующих в промышленных расплавах, показано на рис. 91 [3]. Штейн содержал 20 % Cu; состав шлака, % (мол.): 40 FeO; 47,9 SiO<sub>2</sub>; 12,1 CaO. Введение в расплав окиси марганца практически не вызывает изменения межфазного натяжения системы.

Значительной капиллярной активностью обладают магнетит, оксиды цинка, натрия и ванадия [3].

С повышением температуры расплава межфазное натяжение меняется неоднозначно. В ряде систем (рис. 92) в интервале температур 1523—1623 К значение  $\sigma_{1,2}$  растет [3], что можно объяснить усилением процессов десорбции капиллярно активных компонентов с поверхности раздела и снижением межчастичного взаимодействия на границе раздела фаз при возрастании температуры. Для шлака с добавкой окиси натрия (см. рис. 92) температурный коэффициент межфазного натяжения отрицателен так же, как и на границе раздела богатый медный штейн — высококремнистый шлак [179]. Результаты исследований, в которых изучали влияние состава многокомпонентных шлаков, близких по составу к шлакам медной электроплавки Пирдопского завода (НРБ), на  $\sigma_{1,2}$  в основном согласуются с закономерностями (табл. 37), полученными ранее для шлаков с меньшим числом компонентов [3]. Повышение в шлаке концентрации кремнезема (опыт № 1), а также замена закиси железа на окись кальция (опыт № 2) увеличивают межфазное натяжение, а

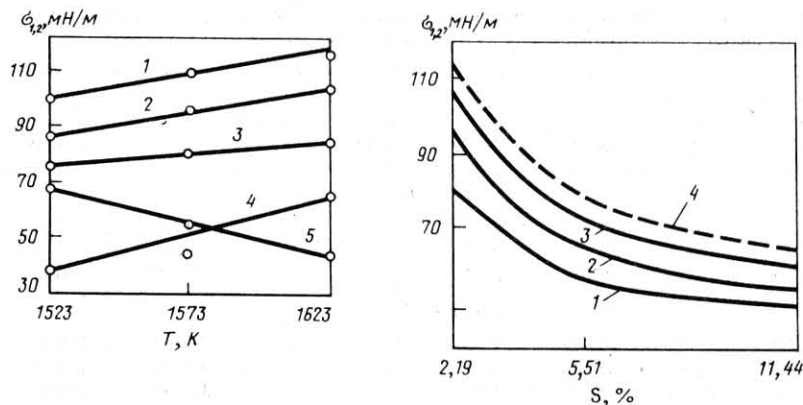


Рис. 92. Зависимость межфазного натяжения  $\sigma$  в системе медный штейн – тройной шлак от температуры и добавки некоторых оксидов:

1 – без добавок; 2 – 4 % MnO; 3 – 8 % ZnO; 4 – 3% – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 5 – 8 % Na<sub>2</sub>O

Рис. 93. Зависимость межфазного натяжения медно-никелевого штейна на границе с железистым шлаком от концентрации серы  $C_S$  и температуры. Состав шлака, %: 44,2 % FeO; 44,9 SiO<sub>2</sub>; 10,9 CaO (молярное отношение Cu : Ni в штейне равно 1 : 1); значения T, K:

1 – 1523; 2 – 1573; 3 – 1623; 4 – 1653

повышение содержания окиси цинка снижает его (опыт № 4). Увеличение содержания глинозема (опыт № 3) и окиси магния (опыт № 5) ведет к росту межфазного натяжения на границе раздела штейн – шлак.

Для медно-никелевых и никелевых штейнов, как и в случае контакта шлака с медным штейном, увеличение содержания FeS в штейне ведет к резкому снижению  $\sigma_{1,2}$ . На величину межфазного натяжения значительно влияет содержание серы в расплавах (рис. 93, табл. 38), что характерно для медных штейнов и обусловлено высокой капиллярной активностью серы как в штейновой, так и в шлаковой фазах.

Как следует из табл. 38, температурный коэффициент межфазного натяжения в исследуемой системе так же, как и в ряде систем с медным штейном, положительный. Причины подобной закономерности, вероятно, те же, что и при взаимодействии расплавов медный штейн – шлак.

Так же, как в системах с медным штейном, присутствие кремнезема в шлаке влияет на межфазное натяжение на границе шлака с

Таблица 37. Влияние состава шлака на работу адгезии  $A_{адг}$  и межфазное натяжение  $\sigma_{1,2}$  на границе с медным штейном при 1573 К

Состав шлака, % (мол.)						$\sigma_{1,2}$	$A_{адг}$
FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZnO	мН/м	Дж/м <sup>2</sup>
<i>Опыт № 1</i>							
53,5	38	76	0,9	—	—	48,8	0,74
48,2	42,72	6,13	2,94	—	—	52,1	0,722
39,77	53,3	4,76	2,21	—	—	101,4	0,646
<i>Опыт № 2</i>							
35,21	49,75	13,03	1,98	—	—	102,2	0,662
34,35	47,25	15,29	3,21	—	—	112,5	0,653
30,75	47,9	19,88	1,48	—	—	135,8	0,640
25,8	46,0	25,0	3,2	—	—	160,6	0,624
<i>Опыт № 3</i>							
39,0	52,2	4,7	4,1	—	—	112,5	0,643
38,2	51,3	4,6	5,9	—	—	138,7	0,591
37,5	50,0	4,5	8,0	—	—	141,0	0,585
<i>Опыт № 4</i>							
39,0	52,4	4,8	2,16	—	1,64	114,0	0,639
38,52	51,5	4,62	2,12	—	3,24	111,0	0,654
37,95	50,60	4,58	2,07	—	4,9	78,5	0,698
37,10	49,75	4,5	2,05	—	6,5	51,6	0,759
<i>Опыт № 5</i>							
36,45	48,8	4,37	2,02	8,36	—	113,1	0,647
34,10	45,65	4,09	1,86	14,3	—	130,2	0,650
31,55	42,80	3,95	1,70	20,0	—	180,4	0,652
31,2	41,15	3,66	1,64	22,34	—	219,7	—

Таблица 38. Влияние содержания серы в никелевом штейне на межфазное натяжение (состав шлака, %: 56,1 FeO; 30,3 SiO<sub>2</sub>; 13,6 CaO)

Содержание в штейне после опыта, %				$\sigma_{1,2}$ , мН/м, при T, К			
Ni	Co	S		1523	1573	1623	1653
23,77	0,94	2,19		82,5	96,5	107,0	116,0
21,16	1,19	5,51		55,0	67,5	72,0	—
23,68	1,2	11,44		52,0	55,8	64,5	65,0

никелевым штейном (%: 16,11 Ni; 1,05 Co; 17,17 S). С ростом концентрации в силикатном расплаве  $\text{SiO}_2$   $\sigma_{1,2}$  увеличивается.

Ниже приведены данные об изменении межфазного натяжения на границе никелевого штейна со шлаками, содержащими магнетит при 1623 К [3]. Ниже приведен исходный состав шлака, %:

	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Шлак № 1. . . . .	18,0	40,5	21,0	11,0	9,5
Шлак № 2. . . . .	71,0	29,0	—	—	—

При добавке в шлак  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  получены следующие значения  $\sigma_{1,2}$ , мН/м:

	312	238	189	153
Шлак № 1. . . . .	312	238	189	153
Шлак № 2. . . . .	87,0	85,5	84,0	82,5
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ . . . . .	0	2	4	5

Наиболее ярко влияние этого поверхностно-активного компонента проявляется на примере шлака № 1, содержащего в исходном состоянии незначительное количество оксида железа.

Поверхностно-активным компонентом в системе силикатный расплав — никелевый штейн является также окись хрома [3].

Результаты исследования межфазного натяжения на границе раздела свинец — шлак и медно-свинцовый штейн — шлак приведены в работе [3].

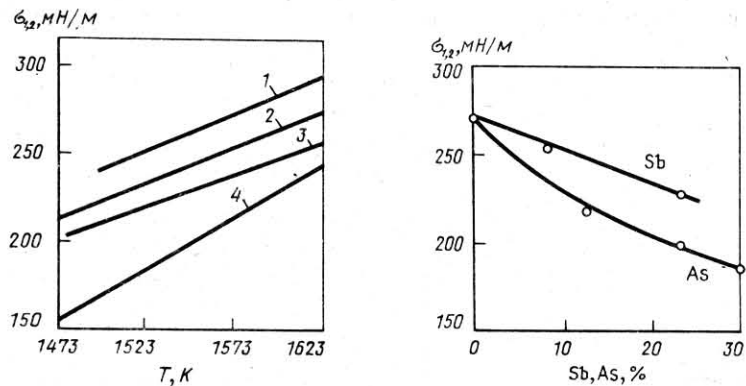


Рис. 94. Зависимость межфазного натяжения  $\sigma$  на границе раздела со свинцом от состава шлака и температуры. Состав шлака, %:  
1 — 70 FeO; 30 SiO<sub>2</sub>; 2 — 57,2 FeO, 29,1 SiO<sub>2</sub>; 4,1 CaO, 9,58 ZnO; 3 — 49,2 FeO, 28,9 SiO<sub>2</sub>, 2,09 CaO, 17,81 ZnO; 4 — 43,7 FeO; 28,7 SiO<sub>2</sub>, 4,06 CaO, 23,6 ZnO

Рис. 95. Зависимость межфазного натяжения  $\sigma$  от влияния добавок к свинцу сурьмы и мышьяка

С ростом температуры межфазное натяжение на границе свинца с силикатным расплавом растет (рис. 94). Вероятно, закономерностью управляют десорбционные процессы, интенсивно развивающиеся при повышении температуры.

Такие капиллярно активные компоненты, как мышьяк и сурьма, снижают не только поверхностное натяжение свинца [3], но и межфазное натяжение на границе раздела свинец — шлак (рис.95).

Основу медно-свинцового штейна составляют сульфиды железа, свинца, меди и цинка. В работе [3] изложены результаты исследования межфазного натяжения простейших бинарных сульфидных расплавов свинца, железа и меди на границе со шлаком, содержащим, %: 47,5 FeO; 31,2 SiO<sub>2</sub>; 13,3 CaO и 8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты определений, проведенных при 1573 К, представлены на рис. 96, 97. Межфазное натяжение в системе PbS—FeS — шлак растет почти прямолинейно от 47 мН/м для чистого FeS до 109 мН/м для PbS, несмотря на то, что с ростом содержания PbS энергия межчастичного взаимодействия в штейне снижается (о чем свидетельствует уменьшение поверхностного натяжения [3]). Определяющим фактором в этом случае является значительная растворимость сульфида железа в оксидной фазе, сильно увеличивающая взаимодействие между фазами и, следовательно, величину работы адгезии, что приводит к снижению  $\sigma_{1,2}$ .

В системе Cu<sub>2</sub>S—PbS — шлак определяющим является усиление межчастичного взаимодействия в штейне с ростом содержания Cu<sub>2</sub>S (о чем свидетельствует возрастание поверхностного натяжения), в

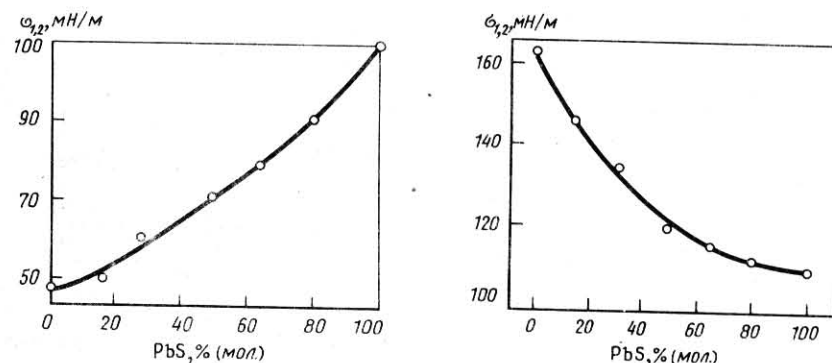


Рис. 96. Зависимость межфазного натяжения на границе со шлаком от изменения состава сульфидной фазы FeS—PbS

Рис. 97. Зависимость межфазного натяжения в системе Cu<sub>2</sub>S—PbS — шлак от состава сульфидов

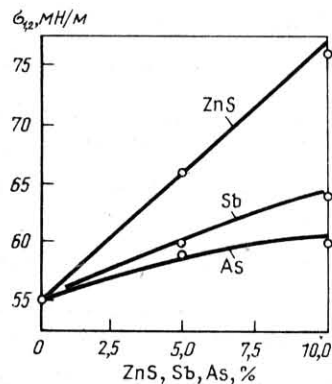


Рис. 98. Зависимость межфазного натяжения на границе со шлаком от добавок ZnS, Sb и As, вводимых в медно-свинцовый штейн

результате чего межфазное натяжение в этой системе растет (см. рис. 97).

При контакте шлака со штейном  $\text{FeS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$  межфазное натяжение повышается с ростом содержания  $\text{Cu}_2\text{S}$ , что аналогично полученным результатам для бинарных расплавов  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$ , находящихся в контакте с силикатными расплавами.

Производственные медно-свинцовые штейны содержат, кроме  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  и  $\text{PbS}$ , также сульфид цинка, мышьяк и сурьму. Влияние этих компонентов на изменение межфазного натяжения расплавов представлено на рис. 98. Введение указанных компонентов несколько увеличивает межфазное натяжение, хотя абсолютная величина его остается низкой.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Ч. I. — Алма-Ата: Наука, 1979. — 210 с.
2. А.с. 80507 СССР/Ванюков А.В.//Способ переработки сульфидных медных и медно-никелевых руд и концентратов. Открытия. Изобретения. 1964. № 21. С. 105.
3. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. — М.: Металлургия, 1969. — 425 с.
4. А.с. 473886 СССР/Ванюков А.В., Кунаев А.М., Такежанов С.Т. и др. Печь для непрерывной плавки сульфидных материалов в жидкой ванне//Открытия. Изобретения. 1975. № 22. С. 82.
5. А.с. 812832 СССР/Жалелев Р.З., Цесарский В.С., Кириллин И.И. и др.//Водоохлаждаемая фурма для продувки жидкого расплава. Открытия. Изобретения. 1981. № 10. С. 104.
6. А.с. 929981 СССР/Ванюков А.В., Васильев М.Г., Калюта В.В. и др.//Способ загрузки шихтовых материалов в печь и устройство для его осуществления//Открытия. Изобретения. 1982. № 19. С. 148.
7. А.с. 996834 СССР/Ванюков А.В., Грицай В.П., Строителев И.А. и др. Способ загрузки шихты//Открытия. Изобретения. 1983. № 6. С. 197.
8. А.с. 998823 СССР/Ванюков А.В., Грицай В.П., Строителев И.А. и др. Печь для непрерывной плавки сульфидных материалов в жидкой ванне//Открытия. Изобретения. 1983. № 7. С. 219.
9. А.с. 998838 СССР/Ванюков А.В., Птицын А.М., Добряков А.П. и др. Печь с гарнисажным слоем//Открытия. Изобретения. 1983. № 7. С. 222.
10. А.с. 1008600 СССР/Ванюков А.В., Строителев И.А., Грицай В.П. и др. Печь для непрерывной плавки сульфидных материалов в жидкой ванне//Открытия. Изобретения. 1983. № 12. С. 206.
11. Быстров В.П., Ванюков А.В., Васкевич А.Д. и др.//Цветные металлы. 1980. № 10. С. 56—59.
12. Строителев И.А., Ванюков А.В., Грицай В.П. и др.//Комплексное использование минерального сырья. 1984. № 2. С. 61—64.
13. Окунев А.И., Галимов М.Д. Окисление железа и серы в окисно-сульфидных расплавах. — М.: Наука. 1983. — 126 с.
14. Раимбеков Н.Е., Быстров В.П., Ванюков А.В.//Цветные металлы. 1983. № 8. С. 19—21.
15. Быстров В.П., Раимбеков Н.Е.//Цветные металлы. 1983. № 9. С. 16—19.
16. Хестанов Т.Х., Ежов В.М., Камьянов В.К., Быстров В.П.//Цветные металлы. 1985. № 1. С. 17—20.
17. Гречко А.В., Нестеренко О.Д., Кудинов Ю.А. Практика физического моделирования на металлургическом заводе. — М.: Металлургия. 1976. — 224 с.
18. Гречко А.В.//Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 5. С. 32—39.
19. Спесивцев А.В., Мечев В.В., Стрекаловский Г.Б., Ванюков А.В.//Цветные металлы. 1973. № 2. С. 12—14.
20. Спесивцев А.В., Мечев В.В., Ванюков А.В.//Цветные металлы. 1973. № 7. С. 16—18.
21. Спесивцев А.В., Мечев В.В., Лапинов В.М.//Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1973. № 5. С. 101—104.
22. Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. — М.: Наука, 1984. — 716 с.
23. Mcnallen M.J., King T.B.//Met. Trans. 1982. V. 13. B. P. 165—173.
24. Васильев А.С., Талачев В.С., Павлов В.И. и др.//ТОХТ. 1970. т. 4. № 5. С. 727—735.
25. Редько А.Н. и др.//Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 5. С. 42—50.
26. Фролов В.А.//Изв. вузов. Черная металлургия. 1967. № 3. С. 37—40.

27. *Themelis N.J., Tarassoff P., Szekely J.*//Trans. AIME. 1969. V. 245. P. 2425–2433.
28. *Сурин В.А., Евченко В.Н., Рубин В.М.*//ИФЖ. 1983. Т. 45. № 4. С. 542–554.
29. *Лебединская Н.А., Живов М.З., Ендлер Б.С.* и др.//Металлургия в никель-кобальтовой промышленности: Сб. науч.тр./Гипроникель. — Л.: 1973. Вып. 57. С. 213–219.
30. *Глинков М.А., Сборщиков Г.С., Неведомская И.Н.*//Изв. вузов. Черная металлургия. 1974. № 1. С. 158–160.
31. *Сборщиков Г.С., Неведомская И.Н.*//Цветные металлы. 1974. № 4. С. 16–19.
32. *Белов И.В., Белов Б.Т., Носков А.С., Смирнов Л.А.*//Изв. вузов. Черная металлургия. 1983. № 2. С. 119–123.
33. *Белов И.В., Белов Б.Т., Носков А.С.* и др.//Изв. вузов. Черная металлургия. 1983. № 4. С. 90–92.
34. *Engh T.A., Bertheussen H.*//Scand. J. Met. 1975. N 4. P. 241–249.
35. *Oryall G.N., Brimacombe J.K.*//Met. Trans. 1976. V. 7B. P. 391–403.
36. *Hoefele E.O., Brimacombe J.K.*//Met. Trans. 1979. V. 10B. P. 631–648.
37. *Fruehan R.J., Matonic L.J.*//Proc. 3-rd Int. Iron and Steel Congr. — Chicago. III. 1978. Metal Park. Ohio. 1979. P. 229–238.
38. *Ozawa Y., Mori K.*//J. Iron Steel Inst. Japan. 1982. V. 68. N 1. P. 90–97.
39. *Ozawa Y., Mori K.*//J. Iron Steel Ints. Japan. 1982. V. 68. N 1. P. 98–104.
40. *Mori K., Ozawa Y., Sano M.*//Trans. Iron Steel Inst. Japan. 1982. V. 22. P. 377–384.
41. *Sano M., Mori K.*//Trans. Iron Steel Inst. Jap. 1980. V. 20. P. 675–681.
42. *Лебединская Н.А., Живов М.З., Ежов Е.И.* и др.//Сб. Теория и практика сжигания газа. — Л.: Недра. т. VI. С. 121–128.
43. *Гиммельфарб А.А., Бондарь В.М., Иващенко В.П.*//Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 4. С. 156–160.
44. *Шалыгин Л.М., Гулевич А.Г.*//Цветные металлы. 1976. № 12. С. 16–20.
45. *Sano M., Fuita Y., Mori K.*//Met. Trans. 1976. V. 7B. P. 300–301.
46. *Туркдоган Е.Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов. — М.: Металлургия, 1985. 344 с.
47. *Kumar R.*//Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. N 2. P. 177–184.
48. *Маленков И.Г.*//Журн. прикладн. мех. и технич. физики. 1968. № 6. С.130–134.
49. *Davidson L., Amick J.R.*//AIChE Journ. 1956. V. 2. N 3. P. 337–342.
50. *Davidson J.F., Shuler B.O.G.*//Trans. Inst. Chem. Eng. 1960. V. 38. P. 144–154, 335–342.
51. *Irons G.A., Guthrie R.I.L.*//Can. Met. Quart. 1981. V. 19. N 4. P. 381–387.
52. *Sano M., Mori K.*//Trans. Jap. Inst. Met. 1976. V. 17. N 6. P. 344–352.
53. *Grace J.R., Wairegi T., Brophy J.*//Can. J. Chem. Eng. 1978. V. 56. P. 3–9.
54. *Wraith A.E.*//Chem. Eng. Sci., 1971. V. 26. P. 1659–1671.
55. *Sano M., Mori K.*//Trans. Iron Steel Inst. Jap. 1980. V. 20. P. 668–674.
56. *Sahai Y., Guthrie R.I.L.*//Met. Trans. 1982. V. 13B. P. 193–202.
57. *Fruehan R.J.*//Ironmaking and Steelmaking. 1976. V. 3. N 1. P. 33–37.
58. *Азбель Д.С.*//ТОХТ. 1971. Т. 5. № 3. С. 373–376.
59. *Азбель Д.С., Зельдин А.Н.*//ТОХТ. 1971. Т. 5. № 6. С. 863–870.
60. *Редько А.Н., Фролов В.А., Фролова И.Б.*//Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 6. С. 28–31.
61. *Kawakami M., Kitazawa Y., Nakamura T.* а.о.//Trans. Iron and Steel Inst. Jap. 1985. V. 25. P. 394–402.
62. *Воробьев В.А.*//Цветные металлы. 1965. № 4. С. 39–40.
63. *Мечев В.В., Чеджемов М.М., Шустичкий В.Д.*//Цветные металлы. 1968. № 1. С. 24–26.
64. *Ванюков А.В., Васкевич А.Д., Федоров А.Н.*//Комплексное использование минерального сырья. 1980. № 10. С. 21–25.
65. *Колмогоров А.Н.*//ДАН СССР. 1949. Т. 66. № 5. С. 825–828.
66. *Васкевич А.Д., Ванюков А.В., Быстров В.П.* и др.//Теория и практика процессов получения цветных и благородных металлов: Науч. тр./МИСиС. — М.: Металлургия. 1978. № 111. С. 118–122.
67. *Справочник химика/Ред. коллегия: акад. Б.П. Никольский (главный ред.) и др. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.—Л.: Химия. 1966. Т. 5 — 974 с.*
68. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. — М.: Физматгиз. — 1959. — 698 с.
69. *Железняк А.С., Иоффе И.И.* Методы расчета многофазных жидкостных реакторов. — Л.: Химия. 1974. — 320 с.
70. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1973. — 750 с.
71. *Themelis N.J.*//Met. Trans. 1972. V. 3. P. 2021–2029.
72. *Bazaniak Z., Chamer R., Stec J.* а.о.//Rudy Metall. 1981. V. 26. N 8. P. 420–422.
73. *Спесивцев А.В., Галушко О.Я., Ревин В.П.* и др.//Цветные металлы. 1978. № 3. С. 3.
74. *Джеффрис Г.В., Дэвис Г.А.*//Коалесценция капель и дисперсий. — Последние достижения в области жидкостной экстракции. — М.: 1974. С. 255–322.
75. *Schuhmann R., Powell R.G., Michal E.J.*//Trans AIME. 1953. V. 197. P. 1097–1104.
76. *Schuhmann R., Ensio P.J.*//Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 723–728.
77. *Muan A.*//Trans. AIME. 1955. V. 203. P. 965–976.
78. *Ванюков А.В., Цесарский В.С., Зайцев В.Я.*//Труды МИСиС № 91. 1976. С.35–44.
79. *Васкевич А.Д., Ванюков А.В., Дитятковский А.И.* и др.//Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 2. С. 67–71.
80. *Багрова Т.А., Васкевич А.Д., Зайцев В.Я.*//Изв. вузов. Цветная металлургия. 1985. № 6. С. 40–45.
81. *Schuhmann R.*//Acta Metall. 1955. V. 3. P. 219–229.
82. *Turkdogan E.T.*//Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 294–298.
83. *Distin P., Whiteway S.G., Masson C.R.*//Can. Met. Quart. 1971. V. 10. N 1. P. 13–18.
84. *Багрова Т.А., Васкевич А.Д., Зайцев В.Я., Кукоев В.А.*//Цветные металлы. 1985. № 2. С. 27–29.
85. *Goel R.P., Kellogg H.H., Larrain J.*//Met. Trans. 1980. V. 11B. N1. P. 107–117.
86. *Васкевич А.Д., Каплан В.А., Зайцев В.Я., Тарасов А.В.*//Изв. СССР. Металлы. 1983. № 3. С. 9–12.
87. *Васкевич А.Д., Сорокин М.Л., Каплан В.А.*//Цветные металлы. 1982. № 10. С. 22–26.
88. *Эллиотт Дж., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия. 1969. — 252 с.
89. *Васкевич А.Д., Сорокин М.Л.*//Цветные металлы. 1982. № 7. С. 25–28.
90. *Каплан В.А., Васкевич А.Д., Зайцев В.Я., Рабичева Л.М.*//Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 2. С. 31–34.
91. *Васкевич А.Д., Володченко С.Н., Сорокин М.Л., Ванюков А.В.*//Цветные металлы. 1983. № 8. С. 31–35.
92. *Шубский А.Г., Васкевич А.Д.*//Цветные металлы. 1986. № 5. С. 27–29.
93. *Richards A.W., Thorne D.F.J.*//Phys. Chem. of Process Met. 1961. P. 1. P. 277–291.
94. *Azuma K., Goro S., Ogawa O.*//J. Min. Met. Inst. Japan. 1965. V. 81. P. 686–690.
95. *Krivsky W.A., Shuhmann R.*//Trans. AIME. 1957. V. 209. P. 981–988.
96. *Bale C.W., Toguri J.M.*//Can. Met. Quart. 1976. V. 15. N 4. P. 305–318.
97. *Yazawa A.*//Can. Met. Quart. 1974. V. 13. N 4. P. 443–453.
98. *Lurashi A., Elliott J.*//Trans. IMM 1980. V. 89C. P. 14–25.
99. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С.* Основы вакуумной пиротермической селекционной металлургии. — Алма-Ата: Наука, 1973. — 255 с.
100. *Johansen E.B., Rosenqvist T., Torgensen P.T.*//J. of Metals, 1970. V. 22. P. 39–47.
101. *Sehnalek F., Imrís J.* — Adv. in Extr. Met., L., 1972. P. 39–62.



102. Nagatori M., Mackey P. //Met. Trans. B. 1978. P. 255–265, 567–579.
103. Манцевич Н.М., Васкевич А.Д., Ванюков А.В. //Цветные металлы. 1987. № 3. С. 31–33.
104. Spira P., Themelis N.J. //J. of Metals. 1969. N 4. P. 35–42.
105. Васкевич А.Д., Ванюков А.В., Брузк В.Н. и др. //Комплексное использование минерального сырья. 1981. № 8. С. 36–39.
106. Шалыгин Л.М. Конвертерный передел в цветной металлургии. — М.: Металлургия. 1964. — 150 с.
107. Mackey P.J. //Can. Met. Quart. 1981. V. 21. N 3. P. 221–260.
108. Imrís I. Rüğometalurgicka Vyroba Medi. — Bratislava: 1977. 170 S.
109. Nagatori M. //Met. Trans. 1974. V. 5. P. 531–535.  
Багрова Т.А., Каплан В.А., Тарасов А.В. и др. //Цветные металлы. 1985. № 11. С. 14–17.
110. Кукоев В.А., Бершак В.И., Гусельникова Н.Ю. Изучение растворимости меди и серы в шлаках медеплавильного производства //Цветные металлы. 1980. № 8. С. 61–63.
111. Зайцев В.Я., Цесарский В.С., Васкевич А.Д. и др. //Исследование процессов получения цветных и благородных металлов. Науч. тр. //МИСиС. М.: Металлургия. — 1976. — С. 17–28.
112. Монтильо И.А., Елкина О.А., Пайкина Р.И. //Труды/Унипромедь. — Свердловск: 1967. № 10. С. 229–334.
113. Yazawa A., Oida M., Hishikawa. JIMM. Japan. 1982. V. 98. N 1135. P. 363–368.
114. Сорокин М.П., Васкевич А.Д., Ванюков А.В. //Цветные металлы. — 1983. № 9. — С. 14–16.
115. Evans A.L. Copper in smelting furnace slag. //Min. Mag. 1953. V. 88. P. 9–16, 85–93, 145–151, 206–218.
116. Bell R.C., Turner G.H., Peters E.A. //Trans. AIME. 1955. V. 203. P. 472–477.
117. Kellogg H.H. //Trans AIME. 1967. V. 239. P. 1439–1448.
118. Окунев А.И., Бовыкин Б.С. //ДАН СССР. 1957. Т. 112. № 1. С. 77–78.
119. Grant R.H. //Symp. Ser. Austral. Inst. Min. Met. 1980. P. 75–93. (Chem. Abstr., 1980. V. 93. N 208076).
120. Евдокименко А.И., Костерин В.В. Природный газ в цветной металлургии. — М.: Металлургия. 1972. — 240 с.
121. Новоселов С.С., Кухарев А.К., Якушин М.В. //Бюл. ЦНИИЦМ. 1969. № 17. С. 24–29.
122. Шабалина Р.И., Алексеев Н.В., Рабинович И.М. и др. //Совершенствование техники и технологии металлургической переработки полиметаллического сырья: Науч. тр. //Гинцветмет. — М.: 1982. — С. 48–61.
123. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. — М.: Металлургия. 1975. — 416 с.
124. Кубашевский О., Оллок С.Б. Металлургическая термохимия. — М.: Металлургия. 1982. — 392 с.
125. Гнатовский Е.С., Евдокименко А.И., Быховский Ю.А. и др. //Применение кипящего слоя в цветной металлургии: Науч.тр. //Гинцветмет. М.: 1975. № 40. С. 148–157.
126. Димитров Р., Боянов Б., Хаджиставрев Д. //Научни трудове на Пловдивския университет. 1978. Т. 16. Кн. 3. С. 301–308.
127. Лакерник М.М., Пахомова Г.И. Металлургия цинка и кадмия. — М.: Металлургия, 1969. — 488 с.
128. Такежанов С.Т., Абдиев М.А., Юсупов А.И. и др. Комплексная переработка твердых шлаков свинцовой шахтной плавки. //Цветметинформация. 1975.— 41 с.
129. Талев Д., Шопов Н., Талева С. и др. Использование полезных компонентов

- клинкера, получаемого при вельцевании цинковых кеков //Цветные металлы, 1980. № 4. С. 30–32.
130. Зак М.С., Чехова Е.Ф. //Науч.тр. //Гинцветмет. — М., 1982. С. 32–40.
131. Кисляков Л.Д., Козлов Г.В., Натурняк Ф.П. и др. Флотация медно-цинковых и медных руд Урала. — М.: Недра. 1966. 386 с.
132. Плаксин И.Н. Опробование и пробирный анализ. — М.: Металлургиздат, 1947. 267 с.
133. Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. //Геохимия. 1978. № 11. С. 1639–1651.
134. Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. Геохимия серы в процессах эволюции основных магм. — М.: Наука. 1982. — 148 с.
135. Nermes E.O., Talonen T. //Metall (W. Berlin), 1982, 36 Jg., N 9, S. 1007–1009.
136. White L. //Eng. and Mining J., 1982, V. 183. N 8. P. 72–75.
137. Choudhuri K.B., Melcher G. //Eng. and Mining J., 1978, April. P. 88–91. 118.
138. Hoffman J.E. //J. of Met., 1984, V. 36. N 9. P. 29–35.
139. Pazour D.A. //World Mining, 1982. V. 35. N 9. P. 63–65.
140. Peterson S., Rudling B. //Erzmetall, 1984, Jg. 37, N 4. S. 169–173.
141. King T.B. //Physical chemistry of Melts. IMM. 1953. P. 35–41.
142. Ванюков А.В., Уткин Н.И. //Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1958. № 2. С.39–44.
143. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. — М.: Металлургия. 1973. 504 с.
144. Атлас шлаков. — М.: Металлургия. 1985. 208 с.
145. Hino M., Ejima T., Kameda M. //Journ. Jap. Inst. Met. 1967. V. 31. N 2. P. 113–119.
146. King T.B. //J. of the Soc. Glass Technol. 1951. V. 35. N 166. P. 241–259.
147. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть вторая. — М.: Металлургия. 1966. — 703 с.
148. Попель С.И. //Вопросы шлакопереработки. 1960. С. 125–163.
149. Попель С.И., Есин О.А. //ЖФХ. 1956. Т. 30. Вып. 6. С. 1193–1201.
150. Voni R.E., Derge G. //J. of Metals. 1956. V. 8. N 1. P. 59–64.
151. Монтильо И.А., Бутузова Л.В. //Труды/Унипромедь. — Свердловск. Ср.-Урал. кн. изд-во. 1969. Вып. II. С. 250–255.
152. Комков А.А., Колосов А.Г., Васкевич А.Д., Ванюков А.В. //Материалы III Респ. конф. Физико-химия и технология свинца. — Алма-Ата: Наука Каз.ССР. 1984. Т. I. С. 140–142.
153. Ванюков А.В., Комков А.А., Васкевич А.Д. и др. //Комплексное использование минерального сырья. 1984. № 8. С. 26–29.
154. Tilton L.W. //J. Reseach. Nat. Bur. Stand., 1957. V. 59. P. 143–150.
155. Попель С.И., Есин О.А. //ЖПХ. 1956. Т. 29. Вып. 5. С. 651–655.
156. Henderson J. //Trans. AIME. 1964. V. 230. P. 501–504.
157. Henderson J., Hudson R.G., Ward R.G., Derge G. //Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 807–811.
158. Gaskell D.R., Ward R.G. //Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 249–252.
159. Ogino K., Hirano M., Adachi A. //Technol. Rep. Osaka Univ. 1974. V. 24. P. 49–55.
160. Adachi A., Ogino K. //Technol. Rep. Osaka Univ. 1962. V. 12. P. 147–152.
161. Lee Y.E., Gaskell D.R. //Met. Trans., 1974. V. 5. P. 853–860.
162. Kaiura G.H., Toguri J.M. //Can. Met. Quart. 1979. V. 18. P. 155–164.
163. Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G. //Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1456–1462.
164. Grau A.E., Masson C.R. //Can. Met. Quart. 1976. V. 15. N 4. P. 367–374.
165. Бобылев И.Б., Анфилозов В.Н. //Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 4. С. 37–44.
166. Bodnar L. a.o. //Hútn. listy. 1978. č. 7. S. 497–501.
167. Shiraishi Y., Ikeda K., Tamura A., Saito T. //Trans. Jap. Inst. Metals, 1978. V. 19. N 5. P. 264–274.

168. *Bodnar L.* a.o.//Chem. zvesti. 1978. V. 32. P. 798—809.
169. *Sumita S., Mimori T., Morinaga K., Yanagase T.*//Nippon Kink. Gakkai. 1980. V. 44. P. 94—99.
170. *Иохансен Ф., Визе В.*//Проблемы современной металлургии, 1958. № 4. С. 40—49.
171. *Koshida T.* a.o.//Tetsu to hagane. J. Iron Steel Inst. Japan. 1981. V. 67. N 9. P. 1491—1497.
172. *Паздников И.П., Смирнов В.И., Деев В.И., Дорошкевич А.П.*//Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 5. С. 62—65.
173. *Монтильо И.А., Ямщиков Е.А., Назарова Т.А.*//Труды/Унипромедь. — Свердловск: Ср.—Урал. кн. изд-во. 1972. Вып. 15. с. 129—134.
174. Поверхностные явления в пирометаллургии//Труды/УПИ. — Metallurgizdat. 1954. № 49.
175. *Elliott J.F., Mounier M.*//Can. Met. Quart. 1982. V. 21. N 4. P. 415—428.
176. *Зайцев В.Я., Ванюков А.В., Колосова В.С.*//Изв. АН СССР. Металлы. 1958. № 5. С. 39—45.
177. *Bourgon M., Derge G., Pound G.M.*//Trans. AIME. 1958. V. 212. N 3. P. 338—340.
178. *Nagatori M.*//Trans. AIME. 1969. V. 245. N 9. P. 1897—1902.
179. *Добровинский И.Е., Есин О.А., Бармин Л.Н.* и др.//Ж. неорг. химии. 1969. Т. 14. № 5. С. 1390—1396.
180. *Добровинский И.Е., Есин О.А., Бармин Л.Н.* и др.//ЖФХ. 1969. Т. 43. № 12. С. 3151—3155.
181. *Квятковский А.Н., Павлов А.В., Чепцов В.Н.* и идр. //Комплексное использование минерального сырья. 1980. № 5. С. 42—46.
182. *Bodnar L., Sempa S., Tomasck K., Bobok L.*//Advances in extractive metallurgy. Int. Symp., London, 1977. P. 35—38.

70 к.



• МЕТАЛЛУРГИЯ •