

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

ООО «Медногорский медно-серный комбинат»



На правах рукописи

Булатов Константин Валерьевич

**ПЛАВКА-КОНВЕРТИРОВАНИЕ МЕДНО-СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор
технических наук Скопов
Геннадий Вениаминович

Екатеринбург – 2015

Оглавление	
Введение	4
Глава 1. Способы переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых концентратов	9
1.1 Характеристика медно-свинцово-цинковых руд и концентрата Рубцовской обогатительной фабрики	9
1.2 Гидрометаллургические технологии	11
1.3 Комбинированные способы	18
1.4 Пирометаллургические способы переработки	21
1.5 Теоретические основы переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых материалов в металлургических агрегатах барботажного типа	25
1.6 Стойкость футеровки фурменной зоны металлургических агрегатов	30
1.7 Выводы и постановка задачи исследований	32
Глава 2. Исследование закономерностей возгонки свинца из медно-свинцово-цинкового концентрата	34
2.1 Термодинамический анализ возможных взаимодействий в сульфидно-оксидных медь-, цинк-, и свинецсодержащих системах	34
2.2 Термодинамическое моделирование возгонки свинца из полиметаллического концентрата	42
2.3 Выводы по главе	53
Глава 3. Изучение кинетики возгонки сульфида свинца из полиметаллического концентрата и полученного из него полиметаллического штейна	54
3.1. Методика экспериментов	55
3.2. Возгонка сульфида свинца из полиметаллического концентрата	56
3.3. Возгонка сульфида свинца из полиметаллического штейна	61
3.4 Выводы по главе	67
Глава 4. Промышленные испытания по переработке медно-цинкового концентрата в агрегате совмещенной плавки-конвертирования	68

4.1 Методика проведения испытаний и их результаты	68
4.2 Выводы по главе	84
5 Стойкость фурменной стенки при воздействии высоких температур и способы увеличения кампании металлургического агрегата	85
5.1 Состояние вопроса по стойкости фурменной стенки и способам увеличения кампании печей	85
5.2 Выбор конструкции элементов, футеровки и параметров системы охлаждения	88
5.3 Методика проведения исследования	90
5.4 Результаты исследований.....	94
5.5 Результаты промышленных испытаний системы ВОПР.....	114
5.6 Выводы по главе	120
6 Заключение	122
Список литературы	124
Приложение 1 Экономическая оценка эффективности внедрения системы ВОПР.....	140

Введение

Актуальность работы

Производство цветных металлов, в основном, основано на переработке монометаллических руд по классическим схемам. Их запасы истощаются и, в настоящее время, значительно ограничены, вследствие чего начинает уделяться внимание переработке более сложных, полиметаллических руд [1].

Флотационное обогащение труднообогатимых полиметаллических руд не дает полного выделения меди, свинца, цинка в одноименные концентраты. При селективном обогащении таких руд велики потери цинка, свинца, меди и драгметаллов с хвостами обогащения, а также значителен переход цинка и свинца в медные концентраты. При обогащении потери металлов составляют, %: 20-40 цинка; 40-50 свинца; 25-35 меди; ~ 50 редкие и благородные металлы [2]. Содержание металлов в концентратах увеличивают за счет измельчения в сочетании с флотацией на каждой стадии переработки руды и первичных концентратов. Усилия обогатительных фабрик по модернизации технологических схем с увеличением многостадийности флотации, применения разветвленных схем и дополнительного измельчения приводят к повышению себестоимости производства. Как следствие, с получением медных, цинковых и свинцовых концентратов образуются коллективные продукты обогащения.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время отечественные металлургические предприятия, в основном, имеют «классические» пирометаллургические технологические схемы получения меди, цинка и свинца из монометаллических концентратов, при этом переработка коллективных концентратов сильно осложнена. Например, в пирометаллургии меди, увеличение содержания цинка осложняет переработку медных концентратов с получением цинковистых тугоплавких шлаков и требует улавливания его возгонов. Свинец ухудшает показатели пирометаллургической

переработки медного концентрата снижением качества черновой меди. Поэтому отсутствие комплексной переработки полиметаллических концентратов приводит к значительным потерям цветных металлов. Решением проблем при переработке труднообогатимых полиметаллических руд может быть рациональное сочетание обогащения с получением полиметаллических концентратов и их переработка на металлургических переделах с использованием комбинированных способов [2].

Целью настоящей работы является изучение особенностей возгонки свинца и цинка при пирометаллургической переработке медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов с целью перевода свинца и частично цинка в возгоны для последующей переработки, меди и драгметаллов – в штейновый расплав, и далее, в черновую медь, а остатки цинка и свинца – в шлак, пригодный для фьюмингования.

Задачи исследования:

Для достижения поставленной цели необходимо:

1 Выявить кинетические особенности протекания процессов возгонки соединений свинца и цинка при пирометаллургической переработке медно-свинцово-цинковых концентратов.

2 Установить оптимальные параметры извлечения свинца и цинка в возгоны при пирометаллургической селекции медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов.

3 Предложить технологию комплексной переработки медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов применительно к процессу совмещенной плавки-конвертирования (СПК).

4 Изыскать способ увеличения стойкости огнеупорной кладки фурменного пояса агрегата СПК.

Научная новизна: термодинамическим моделированием в системе «концентрат – O_2 – SiO_2 – C» при 1523 К определен равновесный состав возгонов свинца, цинка и их соединений в газовой фазе. При постоянном окислительном

потенциале системы (P_{O_2}) в присутствии диоксида кремния снижается переход в газовую фазу свинца и его соединений. При увеличении доли углерода свинец присутствует в газовой фазе преимущественно в виде сульфида. Возгонка цинка только в виде металла объясняется диссоциацией ZnS . Степень возгонки свинца достигает 80-90%, цинка – до 50%.

Удельная скорость возгонки сульфида свинца из медно-свинцово-цинкового концентрата при 1373-1423 К выше, чем из расплава штейна, полученного из этого концентрата. Коэффициент активности сульфида свинца в полиметаллическом штейне при 1373 К равен 0,36, а его активность – 0,05, что свидетельствует о сильной связи PbS с компонентами штейна.

Впервые измерен тепловой поток на охлаждаемые элементы при работе плавильного агрегата: на воздушном дутье он составил 28 кВт/м², при обогащении дутья кислородом до 27,4 % об. – 63 кВт/м².

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы:

1 С использованием методов математического планирования эксперимента подобраны оптимальные параметры ведения процесса пиromеталлургической селекции, при которых обеспечивается максимальное отделение свинца в возгоны, цинка – в шлак, а меди и драгметаллов – в штейновый расплав.

2 На основании результатов лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний выполнен рабочий проект и проведено техническое перевооружение медеплавильного цеха ООО «ММСК», позволившее перерабатывать медно-свинцово-цинковые сульфидные концентраты с использованием процесса совмещенной плавки и конвертирования. В результате переработки свинец и цинк на 88 % и 44 % извлекаются в возгоны, которые удовлетворяют требованиям последующей переработки по стандартным технологиям на цинковых и свинцово-цинковых предприятиях.

3 На агрегате совмещенной плавки и конвертирования установлена и введена в эксплуатацию система водно-вакуумного охлаждения, которая

позволила увеличить срок службы огнеупорной футеровки в два раза. Рассчитан дополнительный экономический эффект от внедрения системы ВОПР, который составил 8 млн рублей в расчете на год.

4 Результаты проведенных исследований могут быть использованы при переработке коллективных низкосортных концентратов и промпродуктов, получаемых на обогатительных предприятиях Алтая и Казахстана в процессе флотации трудноразделяемых медно-свинцово-цинковых руд.

Методология и методы диссертационного исследования

При написании диссертационной работы использованы стандартные компьютерные пакеты программ, методы математической статистики, физико-химические методы исследований и анализа сырья, промежуточных и товарных продуктов, отходов производства: спектрофотометрический (спектрограф ИСП-30 с анализатором многоканальным атомно-эмиссионных спектров), рентгенофазовый анализ (Bruker D8 Advance), атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционный спектрофотометр nov AA 400), электронно-микроскопический (электронный микроскоп JEM 2100 с приставкой для микроанализа Oxford Inca) и др.

Для определения тепловых потоков на охлаждаемых элементах использовали калориметрический метод.

Полупромышленные и промышленные испытания проводили методом балансовых плавков.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обеспечиваются воспроизводимостью результатов лабораторных экспериментов, применением математического планирования, аттестованных физико-химических методик анализа при проведении технологических исследований в аккредитованной лаборатории ООО «Медногорский медно-серный комбинат» (ООО «ММСК») с использованием сертифицированного аналитического оборудования.

Основные результаты работы доложены на четырех всероссийских и международных научно-технических конференциях. По теме диссертации опубликованы пять научных работ в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК.

Основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1 Результаты термодинамической оценки реакций, протекающих при пиromеталлургической селекции медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов.

2 Кинетические закономерности возгонки свинца и цинка из медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов и полиметаллических штейнов.

3 Оптимальные параметры пиromеталлургической переработки медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов.

4 Результаты расчетов и показатели работы системы водяного охлаждения под разрежением теплонапряженных участков металлургического агрегата.

5 Показатели промышленной переработки медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов с использованием процесса совмещенной плавки и конвертирования.

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов», «Технологии электрохимических производств» ФГАО ВПО УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, в ООО «Медногорский медно-серный комбинат» г. Медногорск.

Автор выражает благодарность коллективам кафедр «Металлургия тяжелых цветных металлов», «Технологии электрохимических производств» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», а также сотрудникам ООО «Медногорский медно-серный комбинат» за помощь в проведении экспериментов и работе над диссертацией.

Глава 1. Способы переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых концентратов

1.1 Характеристика медно-свинцово-цинковых руд и концентрата Рубцовской обогатительной фабрики

Рубцовское месторождение было выделено в самостоятельную металлогеническую единицу в 1951 году, после выявления Алтайской полиметаллической экспедицией перспективного участка. Затем было оконтурено Степное месторождение. Руды этих месторождений содержали промышленные запасы меди, свинца и цинка. Суммарное содержание этих металлов (более 23%) делает Рубцовское месторождение уникальным [3].

Особенностью данных руд является тонкое взаимное проращение минералов меди, свинца и цинка, что влечет за собой трудности при получении монометаллических концентратов.

Руды месторождения являются вкрапленными. Они представляют оруденелые гидротермалиты кварц-серицита, серицит-хлорита, кварца и реже серицит-каолина, и характеризуются крайне неравномерным распределением рудных минералов, суммарное содержание которых изменяется от 5-6 до 50%. В рудах практически равномерно распределены сфалерит, халькопирит, галенит и пирит.

Результаты микроскопических исследований свидетельствуют о разнообразии морфогенетических типов (отложения, замещения, катакластическими распадами твердых растворов и др.), а также классов минералов: самородные элементы, сульфиды, сульфосоли, сульфаты, карбонаты,

окислы и гидроокислы.

Руды Рубцовского месторождения имеют различную степень окисленности медьсодержащих минералов. Наличие окислов и вторичных сульфидов меди снижает технологические показатели переработки данных руд.

Основными металлами, представляющими ценность, в рудах Рубцовского месторождения являются медь, свинец и цинк, золото, серебро. К промышленным запасам можно отнести содержание висмута, кадмия, селена, галлия и теллура.

Исследование минерального состава руд Рубцовского месторождения показало, что в них содержатся вторичные сульфиды меди, пирит, блёкляя руда, глинистые и подобные минералы (гидрослюды, каолинит, серицит и др.). Они оказывают негативное воздействие на режимы измельчения руды, поведение минералов при флотации и распределение вредных примесей по концентратам.

Практика переработки данных руд показала, что эффективность их обогащения по селективной схеме остаётся низкой: извлечение цинка, свинца и меди в одноименные концентраты по результатам работы Рубцовской обогатительной фабрики в 2008 г. соответственно составило 49%, 48% и 69% при относительно высоком их содержании в руде (7,6%, 3,8% и 3,7% соответственно) (Таблица 1). Неприемлемо велики потери металлов с разноименными концентратами и хвостами.

Таблица 1 - Показатели работы Рубцовской обогатительной фабрики по результатам работы за 1 полугодие 2008 г.

Материалы	Содержание, % (г/т)					Извлечение, %				
	Cu	Pb	Zn	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Au	Ag
Руда	3,7	3,8	7,6	0,5	108	100	100	100	100	100
Cu концентрат	20,2	9,5	11,5	0,9	326	69	32	19	25	38
Pb концентрат	7,2	25,7	22,1	1,2	469	14	48	20	19	30
Zn концентрат	2,5	1,8	50,6	0,5	158	5	4	49	8	11
Отв. хвосты	0,6	0,9	1,3	0,3	30,9	12	17	12	48	21

Свинцовый концентрат представляет собой полиметаллический

концентрат (26 % свинца, 7 % меди и 22 % цинка). Он практически не имел сбыта и вынужденно складировался в отвал. В отвале было накоплено 30 тыс. тонн промпродукта. Текущие отвальные хвосты по содержанию ценных металлов сравнимы с рудой среднего качества, а заскладированные в прошлые годы, значительно богаче металлами и требуют повторной переработки.

Аналогичную минералогию и характер имели руды Таловского и Корбалихинского месторождений, планируемых к разработке. Вследствие наличия достаточных запасов руды «Рубцовского» рудника и перспективы открытия аналогичных месторождений, при отсутствии эффективных технологий, позволяющих получать селективные концентраты, ожидается продолжение выпуска полиметаллического коллективного медно-свинцово-цинкового концентрата. Таким образом возникает необходимость поиска эффективного способа их переработки.

Анализ имеющихся технологических решений показал, что их можно условно разделить на гидрометаллургические, пирометаллургические и комбинированные [4-21].

1.2 Гидрометаллургические технологии

В основе гидрометаллургических технологий лежит избирательный перевод ценных металлов из сырья при использовании растворителей и окислителей. Обычно, при выщелачивании сульфидных материалов ценные металлы переводят в жидкую фазу (редко растворение компонентов пустой породы [22, 23]), а железосодержащих соединений и примесей – в нерастворимый остаток или отдельные продукты.

Предварительная сульфатизация коллективных концентратов концентрированной серной кислотой впервые предложена в работе [24]. После распульповки водой и фильтрации из растворов, в которых концентрировалось до 97 % цинка и меди, удаляли мышьяк и железо (оксигидролитически), а затем извлекали цементацией медь и карбонизацией цинк. Кеки выщелачивали раствором хлорида кальция; свинец из растворов извлекали кристаллизацией в форме оксихлорида. Содержание свинца в полученном продукте достигало 78 %, извлечение – 95-97 %.

Авторами [25] предложен способ выщелачивания коллективных концентратов в концентрированной серной кислоте (443-463 К) с использованием 3-х каскадного реактора. Извлечение цинка в раствор при выщелачивании составляло не менее 99 %, содержание элементной серы в остатках – 80 %. Недостатки способа: повышенное извлечение железа в растворы (приводило к накоплению кислоты на стадии гидролитической очистки, повышенному расходу извести и выходу гипсодержащего кека).

При азотнокислом выщелачивании (373 К) медно-свинцово-цинковых концентратов с последующим водным выщелачиванием остатка, в растворы извлекали практически весь цинк и медь [26]. После удаления из растворов железа оксигидролитическим методом, последовательно извлекали медь и кадмий (цементация на цинковой пыли), цинк – в виде цинкового купороса (выпарка). Однако при высоком извлечении ценных металлов не обеспечивается их селективность, имеется повышенный расход нейтрализатора, увеличиваются затраты на обезвреживание токсичных, коррозионноактивных газов (оксиды азота и серы, сероводород) и утилизацию твердых продуктов (соединения железа, гипс), исключается возможность регенерации растворителей.

Наиболее технологичны процессы, основанные на использовании растворов азотной кислоты и нитратов железа (III). Они обладают высокой интенсивностью и селективностью выщелачивания металлов, возможностью регенерации растворителя. Использование азотнокислых растворов для

окислительного выщелачивания сульфидных минералов обусловлено более высокими (по отношению к солянокислым и сернокислым растворам) значениями окислительного потенциала в широком диапазоне варьирования рН среды [27].

Имеется технология двухстадийного противоточного выщелачивания медно-свинцово-цинкового коллективного концентрата. На первой стадии проводят нейтральное выщелачивание концентрата подкисленными растворами (от второй стадии выщелачивания), содержащих ионы меди (II) и железа (III) [2]. Извлечение в раствор составляет 75-80 % меди, цинка и свинца. Из нейтрального раствора при температуре 278 К выкристаллизовывают сульфаты меди (II) и железа (II), затем извлекают свинец цементацией на цинковой пыли. Цинк из растворов извлекают экстракцией трибутилфосфатом с последующей его электроэкстракцией. С операции экстракции рафинат направляют на вторую стадию выщелачивания. Сульфаты меди и железа растворяют в воде, раствор подвергают высокотемпературному оксигидролизу с получением осадка гематита. После фильтрации пульпы медь из растворов выделяют электроэкстракцией, извлечение ее в катодный осадок – не менее 96%. Кек от первой стадии направляют для выщелачивания металлов на вторую стадию в растворе азотной кислоты; ее расход составляет 0,5 кг/кг кека.

«Вниицветмет» предложено селективное выщелачивание коллективных концентратов (20-25 % Pb; 12-15 % Cu) растворами нитрата железа (III), которое включает двухстадийную обработку, с карбонизацией растворов кальцинированной содой [28]. Медь и цинк на 85-90 % переходят в кек, который подвергают флотации с получением селективных концентратов. Свинец из растворов осаждают серной кислотой. Извлечение в сульфатный продукт, %: свинец 76 %, медь и цинк 82-90 %.

Также азотнокислые соединения применяют в качестве активирующих добавок при сульфатном выщелачивании [29]. Предложен способ трехстадийного выщелачивания медно-свинцово-цинкового концентрата при

378 К в смеси серной и азотной кислот, с получением товарных продуктов (медь, свинец, цинк и благородные металлы). Образующиеся оксиды азота окисляют в отдельном тракте и конденсируют в форме азотной кислоты. Медь из растворов извлекают электроэкстракцией, железо в виде ярозитов (использование аммиака).

Недостатки нитратных технологий: сложности с переработкой растворов, низкая эффективность утилизации серы (окисляется до сульфатов), отсутствие регенерации растворителей.

Технологические способы гидрохимической переработки коллективных сульфидных концентратов с использованием окисления в сернокислых средах показали низкую технологичность вследствие низких значений растворимости и значений рН гидратообразования водных растворов этих солей, кинетических затруднений (формирование пассивирующих пленок – вторичные сульфиды меди, гидратированные соединения железа), сложностей на стадии регенерации растворителей, обработки разбавленных растворов, извлечения из кеков свинца и благородных металлов [30-36].

Специалисты «Technicas Reunidas» [37, 38] разработали технологию «Comprex» окислительного автоклавного выщелачивания медно-свинцово-цинкового концентрата (7 % Cu; 31 % Zn; 9,5 % Pb; 20 % Fe; 300 г/т Ag) с использованием кислорода. Для концентрирования свинца и железа в кеках в виде $PbSO_4$ и $FeCl_2$, остаточную кислотность в растворах необходимо поддерживать 30-50 г/дм³. Степень выщелачивания цинка и меди составляет не менее 97 %. После нейтрализации (известняком) и отделения осадка, растворы направляли на извлечение меди жидкостной экстракцией. Рафинат предложено перерабатывать на цинковых заводах по технологии «Zincex». Кеки от автоклавного выщелачивания (выход 50%), подвергают хлоридному выщелачиванию. Извлечение в раствор свинца и серебра не менее 96 %, которые выделяли в товарный продукт цементацией на цинковой пыли.

Предложен способ автоклавно-восстановительной щелочного

выщелачивания сульфидного свинецсодержащего концентрата, который сочетает высокотемпературное безокислительное растворение галенита и сфалерита в растворах щелочи и водородного восстановления свинца [39-44]. Он позволяет вывести из растворов сульфидную серу и получить вторичный цинковый концентрат, который пригоден для переработки по существующей схеме электролитического производства цинка.

Предложен процесс «Arbiter» (разработчик «Anaconda Co.»), предусматривающий выщелачивание аммиачными растворами при атмосферном давлении (337-353 К), в аппаратах с аэрацией пульпы. Применение жидкостной экстракции позволяет селективно извлекать медь из растворов экстрагентом «LIX 64». Реэкстракция меди проводится серной кислотой. Цементацию свинца из растворов проводят на порошке меди. Затем растворы нейтрализуют известью для удаления сульфат-ионов из оборотного электролита с регенерацией до 95% аммиака. Извлечение меди в катодную медь составляет 97 % [2].

Компания «Electrolytic Zinc Co.» разработала двухстадийный способ переработки медно-свинцово-цинковых концентратов с повышенным содержанием свинца. Концентрат подвергают окислительному выщелачиванию в нейтральной среде на первой стадии для перевода в раствор цинка, меди и кадмия. Свинец полностью переходит в остаток в виде сульфата. Медь и кадмий из растворов выделяют цементацией на цинковой пыли. Затем из растворов извлекают цинк с использованием жидкостной экстракции с последующим получением катодного цинка электроэкстракцией. Как первой стадии выщелачивают в аммиачно-сульфатном растворе с получением свинецсодержащих растворов (100 г/дм³) с последующим осаждением комплексной соли $Pb(NH_4)_2(SO_4)_2$. Большую часть раствора направляют в «голову» технологии, другую – на извлечение цинка и меди сероводородом для исключения накопления примесей в оборотных растворах. Свинецсодержащий осадок разлагают острым паром с получением сульфата свинца и аммиачного

конденсата (используют для промывки осадков). Осадок подвергают углетермическому восстановлению с получением металлического свинца.

Аммиачные способы переработки медно-свинцово-цинковых концентратов обладают высокой комплексностью использования сырья, однако не получили развития по причине низкой производительности стадии выщелачивания, высокой стоимости аммиака и его токсичности, громоздкости стадии его регенерации, низкого спроса на сульфат аммония и многостадийности.

Для низкосортных медно-свинцово-цинковых концентратов исследованы технологии, где в головных операциях используются солянокислое, феррихлоридное и меднохлоридное выщелачивание. Также используются режимы автоклавной переработки с введением газообразных окислителей [45-51]. Данные способы не получили широкого применения вследствие применения коррозионноактивной соляной кислоты.

Использование сернокислых растворов получило широкое распространение в автоклавной гидрометаллургии для выщелачивания полиметаллических сульфидных концентратов. Выщелачивание протекает при использовании растворов при pH меньше 1, при этом сульфидная сера окисляется до элементной. Цветные металлы переходят в раствор в виде сульфатов; большая часть железа переходит в осадок из-за гидролиза сульфата Fe(III). Компоненты пустой породы, свинец и благородные металлы концентрируются в нерастворенном остатке [52].

Наиболее приемлемыми для селективного выщелачивания медно-свинцово-цинковых концентратов являются двухстадийные схемы автоклавной обработки. На первой стадии проводят низкотемпературное окислительное выщелачивание оборотным цинковым электролитом, на второй – автоклавное осаждение меди при 423 К в отсутствие кислорода. Извлечение цинка раствор не менее 90%, свинец, железо и медь практически полностью концентрируются в твердых остатках. Растворы стадии выщелачивания пригодны для переработки

по технологии цинкэлектролитного производства [4]. Твердые остатки от выщелачивания, содержащие серу сульфидную (халькопирит, пирит, сфалерит, вторичные сульфиды меди, галенит) и гидратную (гидроксосульфаты железа, меди, свинца, гидратированные сульфаты кальция, силикаты и компоненты пустой породы) фазы, в зависимости от содержания свинца и меди, направляют сразу на медную плавку или флотацию для отделения гидратной фазы с последующей медной плавкой.

Рассмотренные технологии позволяют извлекать медь, цинк в товарные продукты не менее чем на 90-98 %, а также исключить, по сравнению с традиционными способами переработки сульфидного сырья, операции обжига с выделением сернистого ангидрида, реализовать замкнутую по растворителю схему. Эффективность низкотемпературной автоклавной переработки медно-свинцово-цинковых концентратов и промпродуктов подтверждалась работами институтов «Кавказгипроцветмет», «ВНИИцветмет» [53]. Однако такие схемы имеют недостатки по отношению к свинецсодержащему сырью: не решены вопросы утилизации гидратированных фаз, в которых преимущественно концентрируются свинец и железо, золото, серебро, а также утилизации ярозитных соединений.

К преимуществам гидрометаллургических способов переработки относятся: относительное высокое извлечение меди и цинка в растворы, существенное снижение выделения диоксида серы, возможность переработки более бедных материалов. К недостаткам гидрометаллургических способов следует отнести большие объемы капитальных вложений, низкую производительность, использование или продуцирование опасных газов, значительное водопотребление и необходимость утилизации больших объемов твердых остатков, неэффективную утилизацию серы, которая выводится из схемы, в основном, в форме гипса, сложность извлечения благородных и редких металлов, недостаточная аппаратурная проработанность схем и их громоздкость.

1.3 Комбинированные способы

Комбинированные способы переработки сочетают различные варианты обжига (окислительный, восстановительный, хлорирующий) с последующим выщелачиванием огарков (возгонов).

Способ «грануляция-сульфатизирующий обжиг-сернокислотное выщелачивание» применен для переработки коллективных промпродуктов [56]. Обжиг проводят при температуре 873-923 К в течение 2 часов с концентрированной серной кислотой и последующим выщелачиванием в сернокислом растворе с концентрацией 5-10 г/дм³. Извлечение в раствор цинка и меди составляет не более 72 % и 83 % соответственно. Свинец и благородные металлы концентрируются в остатках от выщелачивания, которые подвергают хлоридному выщелачиванию. Недостатки технологии: повышенный расход нейтрализатора (сода) на стадии выщелачивания, цинковой пыли для очистки медьсодержащих растворов (до 12 г/дм³ Cu), агрессивность среды при сульфатизации кеков [57, 58].

Способ «окислительный обжиг-сернокислотное выщелачивание» испытан для переработки медно-свинцово-цинковых концентратов и коллективных промпродуктов. При переработке концентратов с повышенным содержанием железа невозможно предотвратить процесса ферритизации [54, 55]. При выщелачивании это приводит к значительным потерям с кеками цинка, свинца (не менее 40 %). Доизвлечение металлов из кеков вельцеванием или гидрометаллургическими способами усложняли технологию (многостадийность, громоздкость дополнительных операций) и не приводило к повышению показателей эффективности переработки.

Способ «сульфатизирующий обжиг-автоклавное серноокислотное выщелачивание» позволяет извлекать в раствор до 97 % Zn и до 95 % Cu за 2-4 часа при одностадийной автоклавной серноокислотной обработке медно-свинцово-цинкового огарка. При этом концентрация железа в растворе не превышала 3 г/дм³. Медь из растворов извлекают цементацией на цинковой пыли, а цинк содержащий раствор направляют на нейтральное выщелачивание цинкэлектролитного производства. Свинецсодержащие кеки направляют на переработку в свинцовое производство [59].

Факторами, сдерживающими применение схем «сульфатизирующий обжиг-выщелачивание», применительно к медно-свинцово-цинковым концентратам, являются низкая концентрация металлов в растворах, сложности при очистке растворов и электролитическом выделении цинка и меди [60].

Способ «окислительный обжиг-выщелачивание» использует различные варианты обжига: умеренно окислительный (до 40% шихты) и сульфатизирующий (до 70 % шихты) обжиг коллективных промпродуктов, что обеспечивает высокое извлечение металлов (до 97% Cu и Zn), высокую производительность печей кипящего слоя и баланс технологической схемы по сульфатной сере [61].

Предложен способ [62] сульфатизирующего обжига свинцово-цинкового концентрата в присутствии извести при температуре 873-973 К, с последующим выщелачиванием огарка растворами хлорида железа (III). Отработанный электролит, после электролитического выделения меди, подвергают продувке воздухом для регенерации FeCl₃. Способ позволяет практически полностью извлекать медь и цинк в раствор, а свинец концентрировать в нерастворимом остатке.

Сульфатизирующий обжиг свинцово-цинковых концентратов осуществляют в более мягких условиях: температура процесса 773-823 К, продолжительность 1,5-3 часа, расход кислорода 100-140% от теоретического. Это достигается за счет введения в шихту катализирующих добавок. Огарок

выщелачивают при 293-303 К разбавленными растворами серной кислоты. В раствор извлекают до 90% цинка; свинец, драгметаллы и железо практически полностью остаются в кеке [63].

Технология переработки медно-свинцово-цинкового промпродукта [64] основана на последовательном окислительном (при 1223-1233 К), хлорирующем и восстановительном обжиге. При мокром улавливании газов хлоридовозгонного обжига, пульпу нейтрализуют известью при 353-363 К для удаления железа. Затем из растворов последовательно извлекают медь цементацией на цинковой пыли, цинк – с использованием жидкостной экстракции и свинец – осаждением известью. Хлорид кальция после выпарки растворов возвращают на стадию хлоридного обжига. Сквозные извлечения в товарные продукты составляют, %: 94 Cu; 87 Zn; 83 Pb.

Предложен способ совмещенного окислительно-хлоридовозгонного обжига с использованием различных хлорирующих материалов (NaCl, CaCl₂, HCl) для переработки полиметаллического сульфидного сырья [65]. Это позволяет исключить многостадийность, интенсифицировать процессы хлорирования и, по сравнению со способом отдельного обжига, снизить более чем в 2 раза капитальные и эксплуатационные затраты. Улавливаемые оксихлориды, хлориды свинца и цинка выщелачивают обратными растворами хлорида кальция с концентрацией 200 г/дм³. Извлечение ценных металлов и регенерация хлоринатора аналогичны вышеописанному способу [66]. Извлечение меди и цинка в товарные продукты составляет не менее 95 % и 98 % соответственно [67].

Способ восстановительного обжига при температуре 873 К в атмосфере азота, с использованием в качестве восстановителя железных опилок, позволяет получать медно-свинцово-цинковый огарок, в котором медь на 80% представлена дигенитом (Cu₂S) [68]. На стадии солянокислого выщелачивания огарка достигают полное извлечение в раствор цинка, меди и свинца.

Комбинированные способы, в сравнении с гидрометаллургическими, обеспечивают высокую комплексность использования сырья, получение высокосортной товарной продукции, но характеризуются громоздкостью и многостадийностью технологических схем, имеют повышенные трудозатраты, энергоемкость и «чувствительны» к изменению состава сырья. Способы с предварительной высокотемпературной хлоринацией обеспечивают при выщелачивании высокое извлечение свинца и цинка в раствор, однако обладают проблемами на этапах очистки растворов (жидкостная экстракция, ионный обмен), при получении товарных металлов (электролиз расплавленных солей) и утилизации серы (гипс), а также требуют антикоррозионной защиты оборудования. Способы с предварительным активирующим обжигом и последующим хлоридным выщелачиванием, пригодны для переработки коллективных медно-свинцово-цинковых концентратов с повышенным содержанием халькопирита.

1.4 Пирометаллургические способы переработки

В настоящее время для переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых материалов получили широкое применение автогенные процессы [69-72].

Известны разновидности плавки медно-свинцово-цинковых концентратов в агрегате с вертикальной погружной фурмой: процесс «Sirosmelt», «Isasmelt». Однако, наибольшее распространение получил процесс «Ausmelt» (разработка фирмы «Ausmelt», Австралия). Анализ применения этих процессов показал, что они используются для переработки больших объемов концентратов.

Технологические схемы на их базе многостадийны, громоздки, а их внедрение требует значительных капитальных вложений.

Компанией «Boliden Metal Corporation» предложена технология «TBRC», которая использует плавку офлюсованного медно-цинкового концентрата в вертикальном конвертере на дутье, обогащенном кислородом. В результате получают штейн, содержащий 40-52 % Cu, 4-5 % Zn и шлак, содержащий 0,9 % Cu, 32,9 % Fe, 9-10 % Zn, 1,0-1,5 % S. Шлаки направляют на фьюмингование, штейны конвертируют до белого матта (75 % Cu). Извлечение цинка в шлак не превышает 70 %, свинец на 65-68 % концентрируется в пылях. Неудовлетворительные показатели распределения цинка и свинца по полупродуктам ограничивают применение технологии для переработки медно-свинцово-цинковых концентратов.

Обжиг-плавка на штейн и конвертирование является относительно простым способом переработки Cu-Pb-Zn концентратов, который осуществляется введением данного концентрата в шихту. Она перерабатывается по классической пирометаллургической схеме с получением черной меди. Недостатки данного способа: низкая производительность и извлечение в конечный продукт только меди. Цинк и свинец распределяются между шлаками и возгонами. Требуются пылеулавливание и последующая переработка получаемых возгонов. Свинец значительно снижает качество получаемой черновой меди.

Общими недостатками существующих автогенных процессов являются:

- отсутствие универсальной технологии, пригодной для плавки любого вида сульфидного сырья;
- высокая стоимость оборудования;
- при изменении теплотворной способности шихты значительно меняется температурный режим плавки;
- низкая степень использования тепла отходящих газов и расплава.

Для извлечения цинка и свинца могут быть использованы процесс КИВЦЭТ и плавка в жидкой ванне [73-75]. При наличии ряда положительных сторон технологий, извлечение цинка в лучшем случае достигает 70 процентов, невысоко и извлечение свинца в возгоны. Шлаки содержат до 3-6 % цинка, 0,45 % меди, что определяет необходимость их доработки.

Проведенные опытно-промышленные испытания по изучению условий извлечения ценных металлов коллективного медно-свинцово-цинкового концентрата в процессе плавки во взвешенном состоянии на подогретом дутье позволили достичь извлечение цинка в возгоны 78-87 %. Шлаки плавки содержали 0,9-1,0 % Cu, 2,0-4,0 % Zn и 0,7 % Pb [76].

На предприятии Avonmount (Англия) использовали процесс Imperial Smelting для переработки концентратов, содержащих 40 % Zn, 3-5 % Cu, 15 % Pb. При этом извлечение меди достигало 85-90 %. Богатые шлаки (до 9 % Zn и до 12 % Cu) определяют необходимость их дополнительной переработки. Процесс требует предварительного окускования материалов и высокого содержания в них свинца и цинка.

Способ вакуумной пироселекции основан на возгонке легколетучих металлов в печах с вакуумкипящим слоем, с последующей фракционной конденсацией их паров [96]. При испытаниях на коллективных медно-свинцовых концентратах состава, %: 27 Cu, 24 Pb, 5 Zn, 15 S; за 1,5 часа в возгонах концентрировали 85-92 % цинка, 95-98 % свинца, а медь распределялась между остатками вакууммирования и обратными пылями. Содержание свинца и цинка в остатке не превышает 1 %. Способ требует представительной проверки в непрерывном режиме и укрупненных масштабах. Практическое применение вакуумной пироселекции для переработки медно-свинцово-цинковых концентратов ограничивается сложностью аппаратуры, а также требованиями к качеству концентратов [108].

К числу процессов, использующих освоенное оборудование, относится пироселекция гранулированных медно-свинцово-цинковых концентратов в

конвертере [77]. Согласно практике работы, пироселекцию можно применять для переработки медно-цинковых и медно-свинцово-цинковых промпродуктов и концентратов с извлечением из них до 90 % Zn, до 95 % Pb и не ниже 95 % Cu. Благородные металлы практически полностью извлекаются вместе с медью. Богатые по SO₂ конвертерные газы можно использовать для производства серной кислоты. Однако способ является периодическим, что несколько снижает его достоинства. Ввиду высоких температур процесса большое значение имеет стойкость футеровки конвертера, для увеличения которой необходимо образование и накопление магнетитового гарнисажа или её защита за счет охлаждения футеровки и создания гарнисажного слоя.

Основываясь на сложившейся практике, предпочтительными следует считать способы переработки медно-свинцово-цинковых концентратов, которые могут быть реализованы без значительных капитальных затрат с использованием оборудования, хорошо вписывающимся современное производство меди. Этим требованиям наибольшей степени удовлетворяет способ пироселекции. Головным агрегатом данного способа может выступить усовершенствованный конвертер – агрегат совмещенной плавки конвертирования по типу «Noranda» или «El Teniente». Это позволит:

- перерабатывать различные по составу медно-свинцово-цинковые концентраты, в том числе и низкокачественные, без их предварительной подготовки;
- повысить комплексность использования сырья за счет перевода части сопутствующих элементов концентрата в шлак и возгоны, с последующим их выделением в самостоятельные продукты;
- минимизировать затраты на реконструкцию производства с учетом существующей схемы медеплавильного производства;
- улучшить экологическую ситуацию в районе деятельности предприятия.

1.5 Теоретические основы переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых материалов в металлургических агрегатах барботажного типа

Основной задачей пирометаллургического способа производства меди из сульфидных руд и концентратов является перевод исходной шихты в расплавленное состояние с получением гомогенных расплавов двух или более разделяющихся фаз. Перед плавлением или параллельно с ним проходят твердофазные процессы удаления влаги, диссоциации, полиморфные превращения, возгонка металлов и их соединений, имеющих относительно низкие температуры испарения.

Обычно считается, что период времени, от попадания частиц концентрата в расплав до их расплавления, весьма небольшой и не принимается во внимание при рассмотрении физико-химических закономерностей процесса переработки концентрата.

Между тем, расчеты продолжительности плавления одиночных сульфидных частиц показали, что этот период может составлять 15-17 секунд для частицы диаметром 6 мкм при температуре шлака 1300°C [78]. При этом в расчетах не учитывалась влажность частицы, которая в реальных условиях может достигать 8%.

Кроме того, в промышленную печь барботажного типа шихту обычно грузят через загрузочную воронку массивным потоком и требуется определенное время для его прогрева и ассимиляции шлаковой ванной. Рассмотренные факторы увеличивают время нахождения сульфидного материала шихты в твердом состоянии и вероятность протекания разнообразных гетерогенных реакций (твердофазных, топохимических) в массе шихты.

Например, процессы диссоциации высших сульфидов, возгонки легко летучих соединений свинца, мышьяка, сурьмы и других элементов могут происходить как из твердых фаз, так и из расплава. При этом представляет интерес соотношение степеней протекания этих процессов до и после расплавления шихты с точки зрения возможного ими управления.

Последующее окисление расплавленных сульфидов осуществляется как за счет непосредственного их взаимодействия с кислородсодержащими газами, так и с кислородом шлакового расплава. Окислительные процессы при этом могут протекать в жидких сульфидах, в окисдно-сульфидных расплавах и в штейно-шлаковой эмульсии.

Авторы [97] выделяют следующие особенности окислительных процессов с участием расплавов: наличие значительной взаимной растворимости жидких сульфидов в жидких оксидах; существование широких областей расслаивания в системе Me-S-O на две жидкости; высокие скорости окисления жидких сульфидов; более высокие значения коэффициентов диффузии компонентов в расплавах; меньшие, по сравнению с твердофазным окислением, затруднения в удалении газообразных продуктов реакций. Соответственно различаются термодинамические и кинетические параметры взаимодействий между компонентами расплавов и газами в рассматриваемых системах.

Окисление сульфидов кислородом высших оксидов железа приобретает особое значение в технологиях, использующих барботажные процессы, а также в решении проблемы снижения потерь меди со шлаками в медеплавильных процессах. Окисление сульфидов железа происходит в шлако-штейновой эмульсии и состоит из параллельно протекающих процессов [81, 98]: непосредственное окисление газообразным кислородом корольков сульфидов, взвешенных в шлаке (по реакциям 3, 4), окисление кислородом растворенного в шлаке сульфида железа, находящегося в составе капель шлако-штейновой эмульсии, вовлеченной в факел по реакциям (1), (2), взаимодействие сульфида

железа и цветных металлов с магнетитом шлака, образующимся в качестве промежуточного продукта или накопившегося в расплаве.



Согласно расчетам [99], оценить количество серы, окисляемой по каждой из вышеупомянутых стадий процесса, представляется сложной задачей. Авторы работы [81] считают, что процесс десульфуризации протекает за счет взаимодействия сульфидов, растворенных в шлаке, а роль оксидов шлака заключается в транспортных функциях, обеспечивающих массоперенос кислорода и серы. Результаты расчетов для процесса ПВ свидетельствуют о значительном избытке сульфида железа по отношению к одновременно находящемуся в факеле кислороду дутья. Показано, что количество кислорода, подаваемого в фурмы, достаточно для окисления не более 10% FeS шлакоштейновой эмульсии, вовлеченной в факел. Таким образом, FeS предотвращает переокисление Fe²⁺ шлака до Fe³⁺, причем в факеле имеется определенный резерв сульфида железа для протекания реакции (4). Вместе с тем образование магнетита возможно при плавке на богатые штейны (> 70 % Cu).



Данная реакция получает свое развитие при температуре выше 1580 К, при этом активность магнетита уменьшается с увеличением концентрации кремнезема и активности FeS в шлаке. Из промышленной практики работы печей ПВ следует четкая взаимосвязь между концентрацией магнетита в шлаке, содержанием кремнезема и меди в штейне. Термодинамический анализ равновесия этой реакции свидетельствует о том, что определяющими условиями для разрушения магнетита в печи являются высокая температура (> 1600 К) и достаточное содержание SiO₂ в шлаке (до 35 %).

Равновесное содержание магнетита при прочих равных условиях (состав шлака, штейна) зависит от состава газовой фазы и определяется парциальным

давлением кислорода, серы и сернистого ангидрида согласно уравнению реакции:



Увеличение парциального давления кислорода, при постоянном давлении сернистого ангидрида, уменьшает парциальное давление серы и наоборот. Вследствие протекания реакций (5), (6) парциальное давление кислорода связано с активностью Fe_3O_4 в системе, а активность сульфида железа – с парциальным давлением серы. Таким образом, увеличение парциального давления серы способствует восстановлению магнетита по реакции (5).



Источником элементной серы в шлаковой ванне барботажных процессов являются высшие сульфиды (FeS_2 , CuFeS_2), химическая диссоциация которых протекает с образованием низших сульфидов и элементной серы.

Поведение компонентов полиметаллического сульфидного концентрата в условиях барботажного процесса пироселекции в конвертере достаточно подробно исследовано в работе [78]. Поскольку задача пироселекции состоит в том, чтобы преимущественно извлечь свинец в газовую фазу, большую часть цинка и все железо перевести в шлак, а медь и драгоценные металлы – в богатый штейн или черновую медь, то наибольший интерес представляют исследования по поведению свинца и цинка.

Сульфид и оксид свинца являются весьма летучими соединениями при повышенных температурах. Например, давление пара PbS при 1100°C составляет 13,9 кПа [114], а PbO 2,0 кПа [79], в то время как давление пара чистого свинца в этих условиях не превышает 1,3 кПа [80].

Давление пара сульфида цинка при 1100°C по данным [114] равно 0,28 кПа, а оксида цинка исчезающе мало [81]. При этом давление пара чистого цинка составляет 101,3 кПа уже при 906°C .

Поэтому при температурах, характерных для процессов плавки сульфидного полиметаллического сырья, следует ожидать возгонки в газовую фазу свинца, преимущественно, в форме сульфида, а цинка в виде его паров.

С другой стороны, пары сульфидов свинца и цинка подвержены диссоциации. В частности, для PbS масс-спектрометрическими исследованиями найдена степень диссоциации 10% при 1000 °С, а ZnS оказался диссоциирован практически полностью в интервале температур 600-950 °С [82].

С учетом этого, газовая фаза при нагреве полиметаллического концентрата в нейтральной атмосфере может содержать пары цинка, сульфида свинца, серы, свинца, сернистого цинка.

В условиях окислительной продувки воздухом при содержании цинка в сульфидном расплаве 10 % и меди от 6 % до 18 % возгонка цинка при 1300 °С ускоряется с повышением концентрации меди примерно вдвое [78] вследствие образования металлической меди по реакции:



Также положительно на отгонку цинка влияет повышение его массовой доли в сульфидном расплаве с 4 до 18%, однако предел растворимости сернистого цинка в нем составлял 6%, что приводило к пересыщению расплава и образованию твердой фазы сульфида цинка.

Увеличение температуры с 1200 °С до 1300 °С приблизительно в 5 раз ускоряет возгонку цинка.

К сожалению, в рассмотренной работе отсутствуют данные об удельных скоростях возгонки цинка и свинца на единицу поверхности из сульфидного расплава.

Тот же недостаток присутствует и в работе [83]. Отмечается, что кажущаяся энергия активации процесса возгонки PbS равна 46 кДж/моль. Скорость испарения ZnS на порядок меньше, чем PbS и энергия активации ~ 110 кДж/моль.

Скорость улетучивания сульфида свинца в атмосфере различных газов при 1173-1673 К исследовали в работе [113]. В токе аргона при 1273 К она составила $38,9-40,6 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с). Отмечено, что в слабоокислительной атмосфере сульфид свинца улетучивается несколько интенсивнее, чем в атмосфере аргона и окиси углерода.

1.6 Стойкость футеровки фурменной зоны металлургических агрегатов

Промышленное освоение технологии переработки полиметаллического сырья не может рассматриваться в отрыве от ее аппаратного оформления [117]. Увеличение энергетики процесса при обогащении дутья кислородом или путем введения дополнительного топлива отрицательно сказывается на стойкости футеровки агрегата [118, 119].

Последняя определяется целым рядом факторов: химическими, термическими, механическими и др., которые приводят к ускоренному износу огнеупора, особенно, в области фурменного пояса [120]. Образование дополнительного тепла в области фурменного пояса отрицательно сказывается на стойкости огнеупора в этой зоне. Основная часть ремонтов плавильного агрегата вызвана износом футеровки фурменного пояса.

Эффективным способом защиты футеровки плавильного агрегата является охлаждение фурменного пояса. Однако проведенные работы [117] показали, что без изменения конструкции фурм обеспечить надежную работу водоохлаждаемых гарнисажных элементов в фурменной области затруднительно вследствие возникновения локальных тепловых ударов на отдельных участках элементов, которые приводят к их прогару. Возникновение

локальных тепловых ударов на поверхности гарнисажного элемента присуще всем агрегатам, где ведется продувка сульфидного или шлако-штейнового расплава воздушным или обогащенным кислородом дутьем [117-119].

Процесс продувки всегда характеризуется переменными тепловыми воздействиями на элементы, особенно в фурменной зоне. Среднестатистический уровень этих воздействий зависит от множества факторов: химического состава расплава, характера завихренности дутья [120, 121], гидродинамики ванны расплава, содержания кислорода в дутье, положения гарнисажного элемента относительно фурм, стабильности расхода дутья, температуры факела дутья и других параметров.

Из указанных факторов трудно выделить основной, но конечным результатом является «прогар» гарнисажного элемента. Уровень локализации теплового воздействия составляет 0,1% от всей тепловоспринимающей поверхности охлаждаемого элемента, а скорость нагрева стенки элемента достигает 36,5 град./с [122]. В этих условиях трудно обеспечить сохранение целостности гарнисажного элемента при традиционной конструкции дутьевого узла.

Работы по увеличению стойкости футеровки в области фурменной стенки проводились в различных направлениях [123-127]. В 1978 году в Японии на заводе «Саганосеки» [128] в фурменном поясе агрегата стали использовать водяное охлаждение под давлением за слоем футеровки. По имеющимся сведениям, использование системы прекращено по причине взрывоопасности. Такие же работы и с тем же результатом проводились и в нашей стране [129].

Анализ способов охлаждения показал, что тепловая работа фурменного пояса агрегатов совмещенной плавки-конвертирования, перерабатывающих полиметаллическое сырье, не изучена. Также отсутствуют данные о тепловой работе охлаждаемых элементов в фурменном поясе конвертеров, перерабатывающих медные штейны.

Отсутствие этих данных относится не только к элементам на границе расплав-футеровка, но и к работе охлаждаемых элементов за слоем футеровки. Основной причиной не изученности данного вопроса является взрывоопасность использования традиционных систем охлаждения при возможном попадании воды в массу сульфидного расплава.

1.7 Выводы и постановка задачи исследований

1 Выявить кинетические особенности протекания процессов возгонки соединений свинца и цинка при пиromеталлургической переработке медно-свинцово-цинковых концентратов.

2 Установить оптимальные параметры извлечения свинца и цинка в возгоны при пиromеталлургической селекции медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов.

3 Предложить технологию комплексной переработки медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов применительно к процессу совмещенной плавки-конвертирования (СПК).

4 Изыскать способ увеличения стойкости огнеупорной кладки фурменного пояса агрегата СПК.

Это определило необходимость решения следующих задач:

1 Исследовать особенности протекания процессов возгонки соединений свинца и цинка при пиromеталлургической переработке медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов;

2 Выявить технологические особенности и подобрать оптимальные параметры извлечения свинца и цинка в возгоны при переработке медно-

свинцово-цинковых сульфидных концентратов в условиях процесса совмещенной плавки - конвертирования;

3 Получить в результате переработки возгоны свинца и цинка, удовлетворяющие требованиям дальнейшей переработки;

4 Увеличить срок службы огнеупорной кладки фурменного пояса при переработке медно-свинцово-цинковых сульфидных концентратов.

Глава 2. Исследование закономерностей возгонки свинца из медно-цинково-цинкового концентрата

2.1 Термодинамический анализ возможных взаимодействий в сульфидно-оксидных медь-, цинк-, и свинецсодержащих системах

После диссоциации сульфидов и их расплавления медь, цинк, свинец и железо находятся в виде расплава их сульфидов. Эта система является многокомпонентной и сложной. Поэтому на первом этапе в изучении данной системы был выполнен термодинамический анализ возможных реакций для равновесных условий, из которых можно сделать предварительные выводы о характере и последовательности происходящих взаимодействий.

Изменение энергии Гиббса химических реакций в зависимости от температуры рассчитывали с использованием программного комплекса HSC. В связи с отсутствием достаточных данных по образованию растворов в указанных системах, активности компонентов в конденсированных фазах во всех случаях принимались равными единице.

При термодинамическом анализе предполагалось:

- 1 Оценить сравнительную термодинамическую вероятность процессов, возможных при восстановлении ферритов и силикатов меди, свинца и цинка;
- 2 Высказать соображения о возможной, с точки зрения термодинамики, последовательности химических превращений и равновесном составе продуктов.

Для оценки вероятности протекания реакций в системе выполнены расчеты термодинамических функций 66 взаимодействий (Таблица 2). Реакции

окисления сульфидов железа, цинка, свинца и меди имеют достаточно высокую вероятность протекания (реакции 1, 7, 8, 9, 37) за счет образования диоксида серы. Окисление FeS возможно до Fe₃O₄ по реакции 2. Имеется относительно высокая вероятность образования феррита цинка по реакции 21 и невозможно по реакции 22. Образование феррита закиси меди может происходить по реакции 23. Разложение феррита цинка возможно за счет сульфида меди (I) уже при температуре 1373 К (реакция 24), за счет сульфида железа (реакция 25), цинка (реакция 26), свинца (реакция 65) и монооксида углерода (реакция 51) – во всем рассматриваемом интервале температур. Ферриты меди (II) крайне неустойчивы при данных температурах.

Исходя из данных (Таблица 2), наибольшее отрицательное значение энергии Гиббса имеют реакции окисления сульфида железа до магнетита, несколько меньше для окисления сульфидов свинца и еще меньше для окисления сульфида меди, особенно до металла. Следовательно, в расплаве при одинаковой температуре и концентрации сульфидов, расходе дутья во время продувки, преимущественно будет окисляться сульфид железа, вероятнее до магнетита. Далее будут окисляться сульфиды цинка и свинца и, наконец, меди. Труднее окисляется до меди сульфид меди (I). На практике, образующиеся при окислении сульфидов окислы, могут вступать во взаимодействие с исходными сульфидами, что может изменить порядок окисления последних.

В расплаве возможны также изменения концентрации сульфидов, когда преимущественно будет окисляться сульфид более благородного металла. Это может быть в том случае, когда концентрация в сульфидном расплаве более благородного металла значительно превышает концентрацию менее благородного. Совместное окисление сульфидов обоих металлов возможно тогда, когда активности их в расплаве будут равны. Совместное окисление FeS и других сульфидов при разных их концентрациях в расплаве возможно при равных величинах ΔG° по реакциям (1, 7, 8, 9).

Таблица 2 – Термодинамические данные реакций в системе *Me-Fe-S-Si-O-C* (ΔG° , кДж/моль – первое число; $\lg K_p$ – второе число), где *Me* – Cu, Zn и Pb

№	Уравнение реакции	Температура, К													
		1273		1373		1473		1573		1673		1773		1873	
1	$2\text{FeS} + 3\text{O}_2 = 2\text{FeO} + 2\text{SO}_2$	-736	30.2	-720	27.4	-706	25.0	-685	22.8	-666	20.8	-648	19.1	-631	17.6
2	$3\text{FeS} + 5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	-1269	52.1	-1235	47.0	-1203	42.7	-1163	38.6	-1122	35.0	-1081	31.9	-1041	29.0
3	$2\text{FeS} + \text{O}_2 = 2\text{FeO} + \text{S}_2$	-198	8.1	-196	7.5	-196	7.0	-190	6.3	-185	5.8	-182	5.4	-179	5.0
4	$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	-1731	71.0	-1676	63.8	-1624	57.6	-1560	51.8	-1496	46.7	-1433	42.2	-1369	38.2
5	$6\text{FeS} + 4\text{SO}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{S}_2$	153	-6.3	149	-5.7	140	-5.0	150	-5.0	160	-5.0	170	-5.0	179	-5.0
6	$4\text{FeS} + 2\text{SO}_2 = 4\text{FeO} + 3\text{S}_2$	143	-5.9	131	-5.0	117	-4.2	115	-3.8	111	-3.5	103	-3.0	94	-2.6
7	$2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$	-499	20.5	-475	18.1	-450	16.0	-430	14.3	-414	12.9	-398	11.7	-382	10.7
8	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu} + \text{SO}_2$	-173	7.1	-169	6.4	-165	5.9	-162	5.4	-158	4.9	-154	4.5	-151	4.2
9	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	-692	28.4	-676	25.7	-661	23.4	-645	21.4	-630	19.7	-614	18.1	-599	16.7
10	$\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 10\text{FeO} + \text{SO}_2$	128	-5.2	106	-4.0	82	-2.9	62	-2.1	38	-1.2	2	-0.1	-33	0.9
11	$\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{SiO}_2 = 5\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2$	25	-1.0	10	-0.4	-6	0.2	-45	1.5	-90	2.8	-136	4.0	-182	5.1
12	$2\text{FeS} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 8\text{FeO} + \text{S}_2$	133	-5.4	114	-4.3	94	-3.3	80	-2.6	62	-1.9	36	-1.1	9	-0.3
13	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6\text{FeO} + 2\text{Cu} + \text{SO}_2$	157	-6.4	142	-5.4	125	-4.4	108	-3.6	89	-2.8	63	-1.9	38	-1.1
14	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Cu} + 3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2$	95	-3.9	84	-3.2	72	-2.5	44	-1.5	12	-0.4	-20	0.6	-51	1.4
15	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	-692	28.4	-676	25.7	-661	23.4	-645	21.4	-630	19.7	-614	18.1	-599	16.7
16	$\text{ZnS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 9\text{FeO} + \text{ZnO} + \text{SO}_2$	150	-6.1	127	-4.8	105	-3.7	82	-2.7	56	-1.7	19	-0.6	-17	0.5
17	$\text{ZnS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4,5\text{SiO}_2 = \text{ZnO} + 4,5\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2$	57	-2.4	42	-1.6	25	-0.9	-14	0.5	-60	1.9	-105	3.1	-151	4.2
18	$\text{ZnS} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Zn}_{(r)} + 6\text{FeO} + \text{SO}_2$	194	-7.9	161	-6.1	128	-4.5	95	-3.2	61	-1.9	19	-0.6	-22	0.6
19	$\text{ZnS} + 2\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Zn}_{(r)}$	37	-1.5	19	-0.7	3	-0.1	-13	0.4	-29	0.9	-45	1.3	-60	1.7

№	Уравнение реакции	Температура, К													
		1273		1373		1473		1573		1673		1773		1873	
20	$2\text{ZnO} + \text{FeS} = 2\text{Zn}_{(r)} + \text{Fe} + \text{SO}_2$	231	-9.5	192	-7.3	152	-5.4	115	-3.8	79	-2.5	43	-1.3	6	-0.2
21	$2\text{ZnO} + 4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$	-315	12.9	-294	11.2	-273	9.7	-252	8.4	-230	7.2	-203	6.0	-176	4.9
22	$2\text{ZnO} + 2\text{FeO} = \text{Fe}_2\text{ZnO}_4 + \text{Zn}_{(r)}$	66	-2,7	57	-2,2	48	-1,7	40	-1,3	31	-1,0	25	-0,7	19	-0,5
23	$2\text{Cu}_2\text{O} + 8\text{FeO} + 3\text{O}_2 = 4\text{CuFe}_2\text{O}_4$	-602	24.7	-550	20.9	-501	17.8	-448	14.9	-389	12.2	-322	9.5	-255	7.1
24	$6\text{Fe}_2\text{ZnO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} = 2\text{Cu} + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{ZnO} + \text{SO}_2$	21	-0.9	-2	0.1	-26	0.9	-49	1.6	-71	2.2	-92	2.7	-113	3.1
25	$10\text{Fe}_2\text{ZnO}_4 + \text{FeS} = 10\text{ZnO} + 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	-99	4.0	-134	5.1	-169	6.0	-199	6.6	-228	7.1	-256	7.5	-284	7.9
26	$9\text{Fe}_2\text{ZnO}_4 + \text{ZnS} = 10\text{ZnO} + 6\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	-54	2.2	-88	3.3	-121	4.3	-153	5.1	-184	5.7	-213	6.3	-243	6.8
27	$3\text{CuFe}_2\text{O}_4 + 2\text{Cu}_2\text{S} = 7\text{Cu} + 6\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	-56	2.3	-66	2.5	-78	2.8	-88	2.9	-99	3.1	-109	3.2	-119	3.3
28	$5\text{CuFe}_2\text{O}_4 + 2\text{FeS} = 5\text{Cu} + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{SO}_2$	-454	18.6	-482	18.3	-510	18.1	-531	17.6	-551	17.2	-569	16.8	-588	16.4
29	$9\text{CuFe}_2\text{O}_4 + 4\text{ZnS} = 9\text{Cu} + 6\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{ZnO} + 4\text{SO}_2$	-677	27.8	-737	28.1	-795	28.2	-851	28.3	-904	28.2	-956	28.2	-1007	28.1
30	$2\text{Cu} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}$	-14	0.6	-17	0.6	-20	0.7	-20	0.7	-20	0.6	-20	0.6	-20	0.6
31	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$	-21	0.9	-31	1.2	-46	1.6	-55	1.8	-60	1.9	-65	1.9	-70	1.9
32	$3\text{FeO} + \text{Cu}_2\text{O} = 2\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	-89	3.7	-86	3.3	-85	3.0	-81	2.7	-75	2.3	-64	1.9	-54	1.5
33	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$	-118	4.9	-122	4.7	-128	4.5	-128	4.2	-126	3.9	-125	3.7	-125	3.5
34	$\text{SO}_2 + \text{C} = \text{CO}_2 + 0,5\text{S}_2$	-127	5.2	-134	5.1	-142	5.0	-149	4.9	-156	4.9	-163	4.8	-170	4.7
35	$\text{SO}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + 0,5\text{S}_2$	-75	3.1	-65	2.5	-55	1.9	-45	1.5	-35	1.1	-25	0.7	-16	0.4

№	Уравнение реакции	Температура, К													
		1273		1373		1473		1573		1673		1773		1873	
36	$\text{PbS} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6\text{FeO} + \text{Pb} + \text{SO}_2$	112	-4.6	91	-3.5	72	-2.6	54	-1.8	34	-1.1	7	-0.2	-19	0.5
37	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4$	-383	15.7	-352	13.4	-320	11.3	-289	9.6	-259	8.1	-229	6.7	-199	5.6
38	$2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$	-627	25.7	-615	23.4	-597	21.2	-579	19.2	-560	17.5	-541	15.9	-523	14.6
39	$3\text{PbS} + 5\text{O}_2 = 2\text{PbO} + \text{PbSO}_4 + 2\text{SO}_2$	-1010	41.4	-967	36.8	-917	32.5	-868	28.8	-819	25.6	-770	22.7	-722	20.1
40	$\text{PbS} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Pb} + \text{SO}_2$	51	-2.1	34	-1.3	19	-0.7	-10	0.3	-43	1.3	-76	2.2	-109	3.0
41	$\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$	-106	4.3	-174	6.6	-235	8.4	-290	9.6	-343	10.7	-396	11.7	-448	12.5
42	$\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$	-54	2.2	-87	3.3	-116	4.1	-142	4.7	-167	5.2	-192	5.7	-216	6.0
43	$\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$	-28	1.1	-44	1.7	-56	2.0	-68	2.3	-79	2.5	-90	2.7	-101	2.8
44	$\text{Pb} + \text{PbSO}_4 = 2\text{PbO} + \text{SO}_2$	-26	1.1	-43	1.7	-60	2.1	-74	2.5	-88	2.8	-102	3.0	-116	3.2
45	$2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$	-190	7.8	-176	6.7	-162	5.7	-148	4.9	-134	4.2	-120	3.5	-107	3.0
46	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	-7	0.3	-8	0.3	-10	0.3	-11	0.4	-14	0.4	-20	0.6	-27	0.7
47	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	9	-0.4	11	-0.4	13	-0.5	15	-0.5	17	-0.5	21	-0.6	24	-0.7
48	$\text{ZnO} + \text{Fe} = \text{Zn} + \text{FeO}$	28	-1.2	14	-0.5	1	0.0	-13	0.4	-27	0.8	-42	1.2	-56	1.6
49	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$	-16	0.6	-19	0.7	-23	0.8	-26	0.9	-32	1.0	-41	1.2	-50	1.4
50	$\text{ZnO} + 2\text{Cu} = \text{Zn}_{(r)} + \text{Cu}_2\text{O}$	133	-5.5	120	-4.6	109	-3.8	95	-3.2	79	-2.5	64	-1.9	48	-1.3
51	$\text{Fe}_2\text{ZnO}_4 + 2\text{CO} = \text{Zn}_{(r)} + 2\text{FeO} + 2\text{CO}_2$	8	-0.3	-7	0.3	-21	0.8	-35	1.2	-50	1.6	-67	2.0	-84	2.3
52	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + 2\text{CO} = \text{Cu} + 2\text{FeO} + 2\text{CO}_2$	-155	6.4	-155	5.9	-154	5.5	-154	5.1	-154	4.8	-156	4.6	-158	4.4
53	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$	-96	3.9	-95	3.6	-95	3.4	-93	3.1	-89	2.8	-85	2.5	-80	2.2
54	$3\text{ZnS} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 3\text{Zn}_{(r)} + 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$	89	-3.6	27	-1.0	-35	1.3	-93	3.1	-146	4.6	-198	5.8	-250	7.0
55	$\text{ZnS} + 2\text{Cu}_2\text{O} = \text{Zn}_{(r)} + 4\text{Cu} + \text{SO}_2$	15	-0.6	-12	0.5	-42	1.5	-67	2.2	-89	2.8	-109	3.2	-130	3.6

№	Уравнение реакции	Температура, К													
		1273		1373		1473		1573		1673		1773		1873	
56	$3\text{ZnS} + 2\text{FeO} = 3\text{Zn}_{(r)} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$	325	-13.4	272	-10.3	220	-7.8	162	-5.4	106	-3.3	52	-1.5	-1	0.0
57	$3\text{ZnO} + \text{FeS} = 3\text{Zn}_{(r)} + \text{FeO} + \text{SO}_2$	259	-10.6	206	-7.8	153	-5.4	102	-3.4	52	-1.6	1	0.0	-50	1.4
58	$3\text{ZnO} + \text{Cu}_2\text{S} = 3\text{Zn}_{(r)} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	378	-15.5	328	-12.5	280	-9.9	230	-7.6	178	-5.6	126	-3.7	75	-2.1
59	$\text{ZnO} + \text{CO}_{(r)} = \text{Zn}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)}$	37	-1.5	25	-1.0	14	-0.5	2	-0.1	-10	0.3	-21	0.6	-32	0.9
60	$\text{ZnS} + 2\text{ZnO} = 3\text{Zn}_{(r)} + \text{SO}_2$	281	-11.5	228	-8.7	175	-6.2	122	-4.1	70	-2.2	18	-0.5	-34	0.9
61	$2\text{ZnO} + \text{Cu}_2\text{S} = 2\text{Zn}_{(r)} + 2\text{Cu} + \text{SO}_2$	245	-10.0	209	-7.9	172	-6.1	135	-4.5	99	-3.1	62	-1.8	27	-0.7
62	$\text{ZnS} + \text{Fe} = \text{Zn}_{(r)} + \text{FeS}$	50	-2.1	36	-1.4	23	-0.8	7	-0.2	-9	0.3	-25	0.7	-40	1.1
63	$\text{PbO} + \text{CO}_{(r)} = \text{Pb} + \text{CO}_{2(r)}$	-77	3.1	-75	2.9	-74	2.6	-72	2.4	-71	2.2	-69	2.0	-67	1.9
64	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_{(r)} = 3\text{FeO} + \text{CO}_{2(r)}$	-7	0.3	-8	0.3	-10	0.3	-11	0.4	-14	0.4	-20	0.6	-27	0.7
65	$9\text{Fe}_2\text{ZnO}_4 + \text{PbS} = \text{PbO} + 6\text{Fe}_3\text{O}_4 + 9\text{ZnO} + \text{SO}_2$	-21	0.9	-57	2.2	-89	3.2	-120	4.0	-149	4.6	-177	5.2	-205	5.7
66	$9\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{PbS} = 9\text{Cu} + \text{PbO} + 6\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	-137	5.6	-154	5.9	-167	5.9	-179	6.0	-191	6.0	-203	6.0	-214	6.0

Расчеты совместного окисления сульфида железа с сульфидами других металлов выполнены в работе [107]. Если принять вероятность протекания этих реакций одинаковыми, то можно получить следующее выражение:

$$\lg \frac{a_{[FeO]} \cdot a_{[MeS]}}{a_{[FeS]} \cdot a_{[MeO]}} = \frac{\Delta G^{\circ}_{FeS} + \Delta G^{\circ}_{MeO} - \Delta G^{\circ}_{MeS} - \Delta G^{\circ}_{FeO}}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (8)$$

При конвертировании полиметаллических штейнов сульфидный расплав насыщен окислами, их избыток образует отдельную шлаковую фазу, активности закиси железа и окиси металлов можно принять равными единице. Тогда по уравнению (8) можно рассчитать предельные концентрации сульфидов железа, цинка, свинца и меди в штейне при их совместном окислении. Результаты расчетов представлены в (Таблица 3).

Таблица 3 – Соотношение долей сульфидов металлов в штейновом расплаве при конвертировании полиметаллических штейнов

Температура, К	Соотношение, % мол.		
	ZnS:FeS	PbS:FeS	Cu ₂ S:FeS
1273	32:68	97,6:2,4	2,5 · 10 ⁴ :1
1373	41:59	97,1:2,9	1,6 · 10 ⁴ :1
1473	51:49	96,6:3,4	1,1 · 10 ⁴ :1
1573	60:40	96,0:4,0	7,8 · 10 ³ :1

Расчеты показывают, что при конвертировании полиметаллических штейнов должно идти совместно окисление FeS и ZnS примерно при равных их концентрациях; PbS может окисляться, когда в штейновом расплаве его будет больше в 30 раз, чем сульфидов цинка и железа. Сульфид меди будет окисляться после удаления сульфида железа и других сульфидов штейнового расплава.

При конвертировании образуются большие количества магнетита, который взаимодействует с сульфидами штейна. Однако его восстановление за счёт сульфидов меди, железа, свинца и цинка невозможно при температурах, обычных для конвертирования (реакции 10, 13, 16, 18, 36). Однако в присутствии кварца оно возможно со всеми сульфидами, кроме Cu₂S (реакции 11, 14, 17, 40).

При продувке полиметаллических штейнов возможно выделение жидких свинца и меди; железо свободным выделиться не может. Цинк в конвертере может удерживаться только в составе окисла в шлаке или сульфида в штейне. Относительно перехода цинка в возгоны В.И. Смирнов считает, что цинк в возгоны

переходит в результате как улетучивания в виде сульфида, так и вытеснения цинка из его сульфида медью (реакция 19). Данная реакция становится вероятной при 1573 К и может развиваться в области, близкой к факелу дутья.

Восстановление оксида цинка за счёт взаимодействия с Cu_2S и FeS с образованием металлических железа и меди невозможно (реакция 20, 61). Согласно расчетам А.И. Окунева [108, 109], условия в конвертере неблагоприятны для реакции между окисью и сульфидом цинка (шлаком и штейном), однако реакция (20) может иметь место на границе трех фаз: шлак-штейн-газ. При продувке медных штейнов по реакции при 1423 К улетучивается всего 3% Zn, а при 1500 К 12 % исходного количества цинка в штейне. При температурах около 1673 К можно ожидать отгонки не менее 25-30 % Zn:



Согласно технологии пироселекции на третьей стадии процесса используют в качестве восстановителя пылеугольную смесь. Сгорая, углерод продуцирует окись углерода, которая является восстановителем. Так восстановление магнетита до оксида железа за счёт взаимодействия с монооксидом углерода имеет вероятность (реакция 64). Дальнейшее восстановление до металлического железа возможно, но при более низких температурах (реакция 47). Восстановление цинка из его окиси (реакция 59) также возможно. Сопоставляя величины $\lg K_p$ для реакций 47 и 59 можно сделать вывод, что с ростом температуры значение K_p для реакции 47 уменьшается, а реакции 59 – возрастает. При температуре 1463 К равновесное соотношение между CO и CO_2 в газовой смеси достигнет значения, при котором восстановление цинка из его окиси станет возможным, а железа – нет. Выше этой температуры содержание окиси углерода в дутье является достаточным для восстановления и отгонки цинка, но недостаточно для восстановления железа. На практике обычно используют дутье с соотношением $\text{CO}:\text{CO}_2=60:40$. В случае образования железа, вследствие локального переизбытка восстановителя, оно будет взаимодействовать с окисью цинка, восстанавливая его до элементного состояния. Магнетит также будет восстанавливаться за счёт взаимодействия с монооксидом углерода, причём с увеличением температуры вероятность

протекания реакции увеличивается (реакция 64). В случае наличия в расплаве элементной меди, вероятность протекания реакции 50 до элементного цинка отсутствует. Ферриты цинка могут восстанавливаться за счёт взаимодействия с сульфидами меди, цинка, железа и свинца, а также монооксидом углерода, причём для сульфидов меди и монооксида углерода вероятность протекания реакций возникает при температуре свыше 1373 К. Ферриты меди имеют высокую вероятность восстановления за счёт вышеназванных восстановителей в рассматриваемом интервале температур. Цинк может восстанавливаться из сульфида и оксида за счёт элементной меди, ее закиси, а также сульфида и оксида железа (реакции 54, 55, 56, 57, 58). Расчёты показали наличие вероятности протекания этих реакций, для реакции 19 вероятность имеется, начиная с температуры 1573 К.

2.2 Термодинамическое моделирование возгонки свинца из полиметаллического концентрата

Моделирование осуществляли в пакете программ «HSC» с использованием модуля для расчета многокомпонентных равновесных составов с последовательным усложнением исходной системы добавками диоксида кремния и углерода в инертной и окислительной средах при различных температурах и при общем давлении, равном 1 бар.

В качестве исходных компонентов концентрата приняты халькопирит, пирит, диоксид кремния, галенита и сфалерит при следующем количестве, моль: 33,21 CuFeS_2 ; 13,05 FeS_2 ; 23,08 PbS ; 16,08 ZnS ; 4,00 SiO_2 .

Указанные количества компонентов отвечают следующему химическому составу концентрата, %: 11,50 Cu; 16,18 Fe; 20,61 Pb; 27,06 S; 10,79 Zn; 4,00 SiO₂; 9,86 прочие.

Система «концентрат – инертный газ»

С ростом температуры (Рисунок 1) свинец переходит в газовую фазу преимущественно в виде PbS и незначительно в виде паров металла. Масса сфалерита в твердой фазе также уменьшается, однако цинк в газ переходит только в элементном виде. Халькопирит частично диссоциирует до борнита, который, в свою очередь, разлагается до низших сульфидов железа и меди с выделением элементной серы. Равновесное распределение свинца и цинка в газовую фазу (Рисунок 2) позволяет ожидать высокого извлечения свинца в газовую фазу в технологических экспериментах при температурах выше 1473 К.

Система «концентрат – O₂» при 1523 К (рис. 3а и б).

Исходное количество кислорода в системе изменяли в пределах 7,14-42,8 моль.

С ростом окислительного потенциала системы увеличивается полнота окисления сульфидов с выделением диоксида серы. Халькопирит разлагается с одновременным окислением низших сульфидов меди и железа соответственно до оксида меди и магнетита с небольшим количеством феррита меди и фаялита. Масса магнетита растет, достигает максимума, а затем снижается по причине развития процессов окисления сфалерита и связывания оксидов железа в феррит цинка.

Сульфид свинца окисляется до оксида, который частично возгоняется, а частично связывается в силикат свинца диоксидом кремния, имеющимся в составе концентрата (Таблица 4).

Таблица 4 – Равновесное распределение свинца по его соединениям

Наименование	Распределение, % (моль)					
O _{2(г)}	7.14	14.30	21.40	28.60	35.70	42.80
PbS _(г)	85.54	87.06	36.70	0.00	0.00	0.00

Наименование	Распределение, % (моль)					
Pb _(r)	4.20	7.06	53.28	2.60	1.00	0.80
PbSiO ₃	0.11	0.26	6.73	44.38	45.02	44.86
PbO _(r)	0.01	0.04	2.46	34.78	37.16	38.26
PbO	0.00	0.00	0.00	17.79	15.79	14.81
PbS	10.14	5.59	0.82	0.00	0.00	0.00
PbSO ₄	0.00	0.00	0.00	0.44	1.03	1.26

При высоком окислительном потенциале сфалерит преимущественно окисляется до феррита и оксида цинка, а при низком – с образованием паров цинка (Таблица 5).

Таблица 5 – Равновесное распределение цинка по его соединениям

Наименование	Распределение, % (моль)					
O ₂ (g)	7.14	14.30	21.40	28.60	35.70	42.80
ZnFe ₂ O ₄	0.15	3.02	35.73	77.68	80.88	81.77
ZnS	81.46	57.10	1.49	0.00	0.00	0.00
Zn(g)	17.33	36.98	48.91	0.09	0.09	0.00
ZnSiO ₃	1.03	2.87	13.83	4.93	4.67	4.67
ZnO	0.00	0.00	0.00	17.28	14.36	13.56
ZnS(g)	0.03	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00

Степень равновесного перехода свинца и цинка в газовую фазу с ростом окислительного потенциала системы для обоих металлов носит экстремальный характер в связи с развитием процессов образования не летучих ферритов и силикатов этих металлов (Рисунок 4).

Система «концентрат – O₂ – SiO₂» при 1523 К (Рисунок 5 а и б)

В реальных условиях окислительной плавки медно-свинцово-цинкового концентрата необходимо введение в шихту кварцевого флюса для ошлакования железа. В связи с этим представляет интерес поведение соединений свинца и цинка, которые могут образовывать силикаты и переходить в шлак.

Расчеты проводили при исходном количестве кислорода в системе 21,4 моль, исходное количество диоксида кремния изменяли в пределах 4-29 моль.

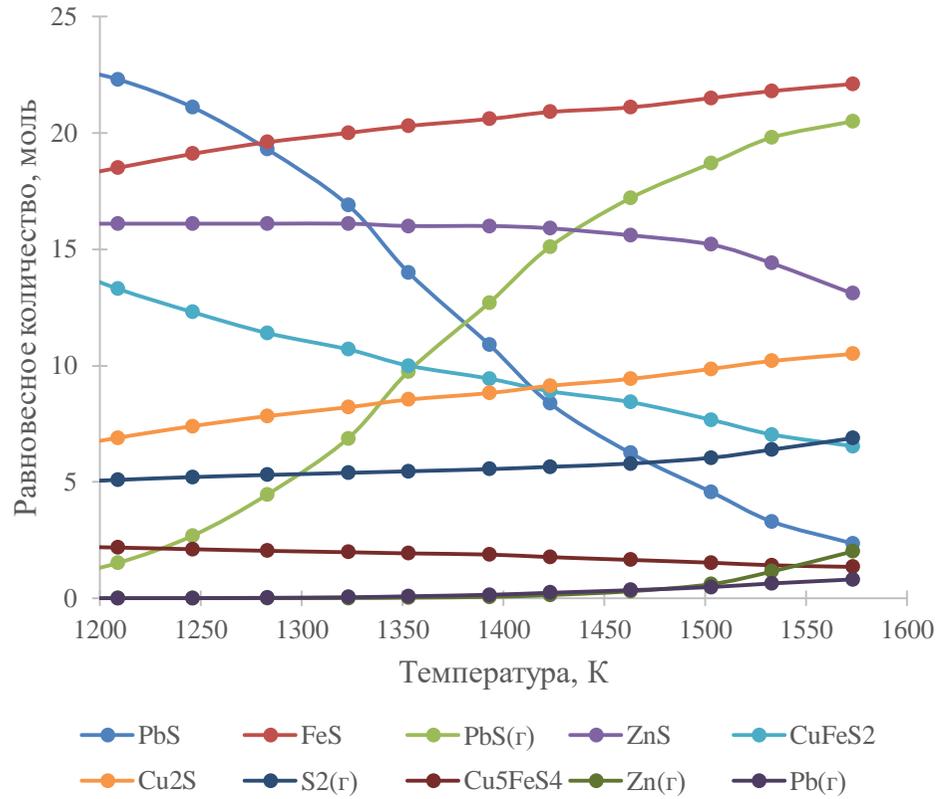


Рисунок 1 - Равновесные количества компонентов в системе «концентрат – инертный газ»

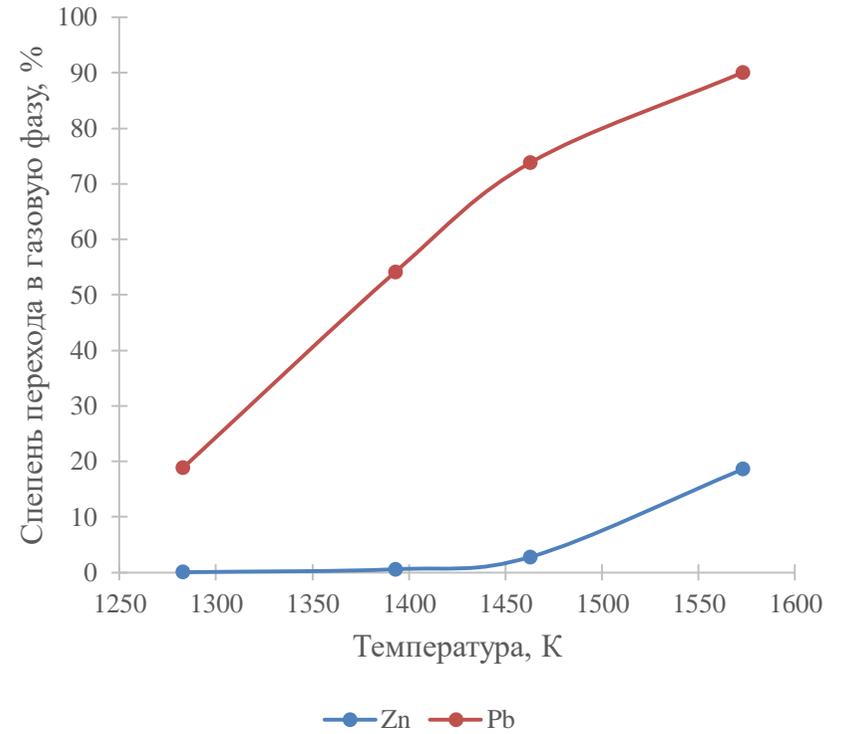
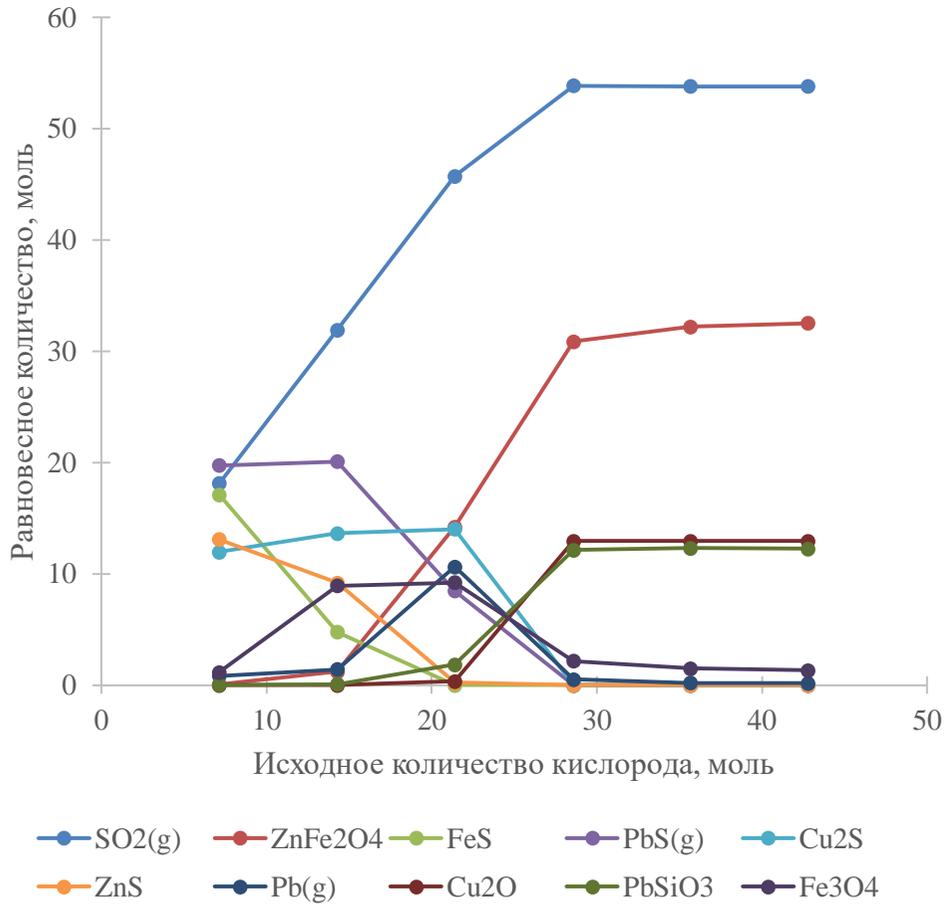
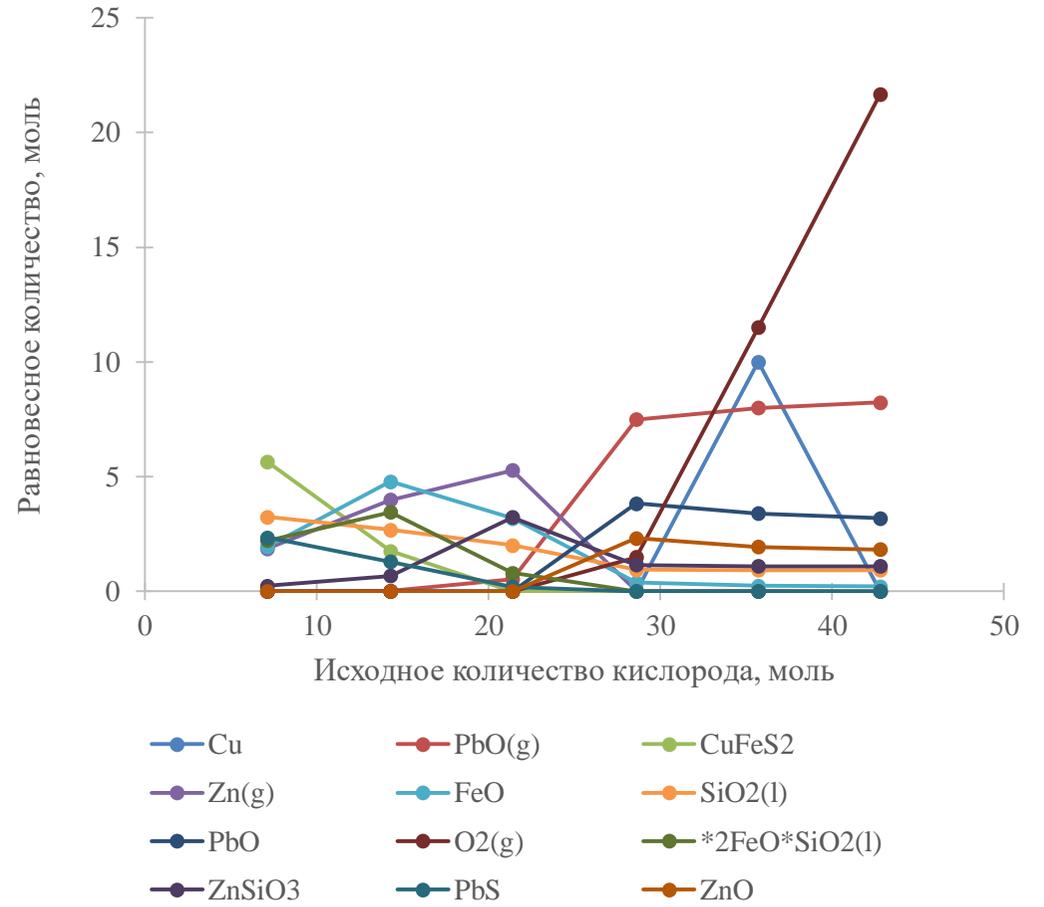


Рисунок 2 - Равновесное распределение в газовую фазу свинца и цинка в зависимости от температуры



а)



б)

Рисунок 3 - Равновесные количества компонентов в системе «концентрат – O₂» при 1523 К

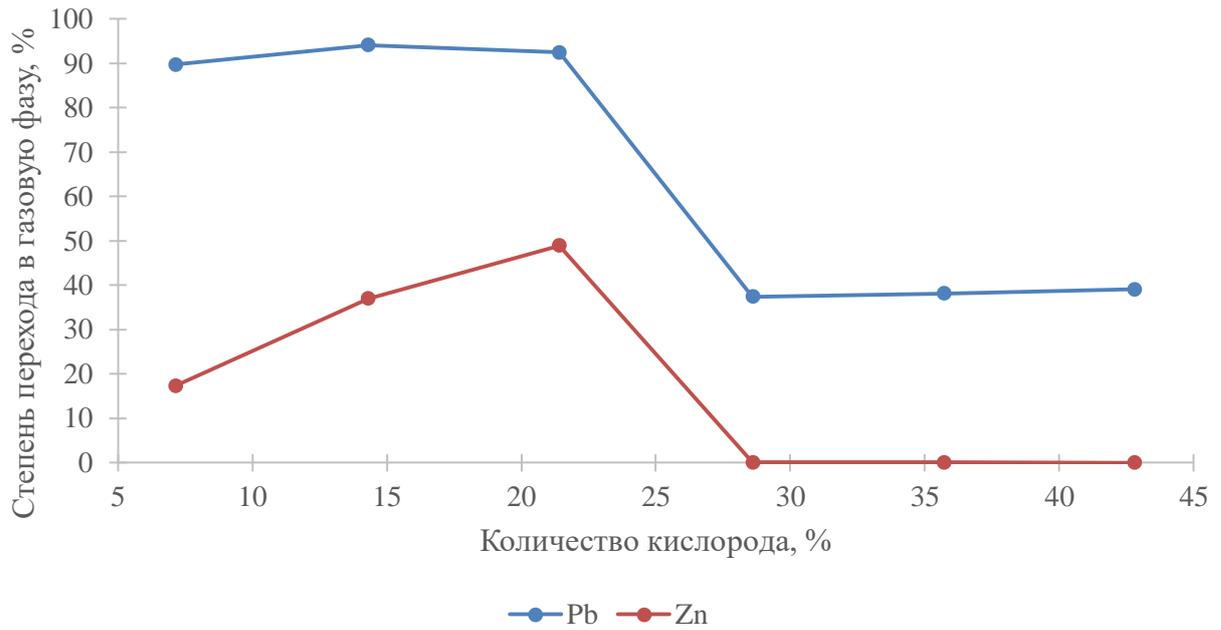
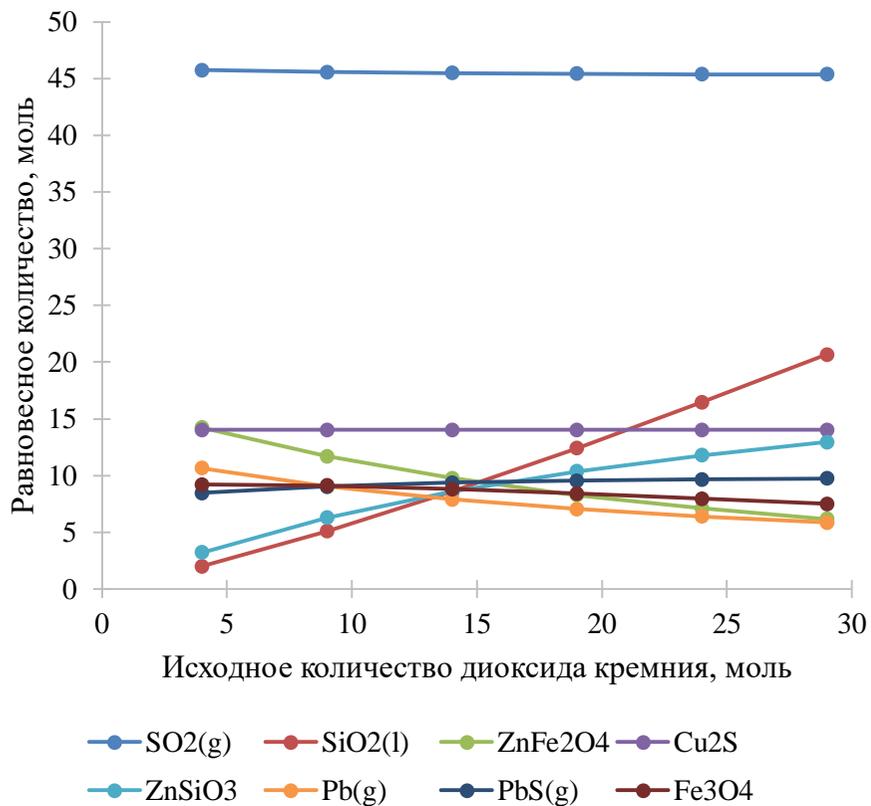


Рисунок 4 - Степень равновесного перехода свинца и цинка в газовую фазу в зависимости от исходного количества кислорода в системе при 1523 К

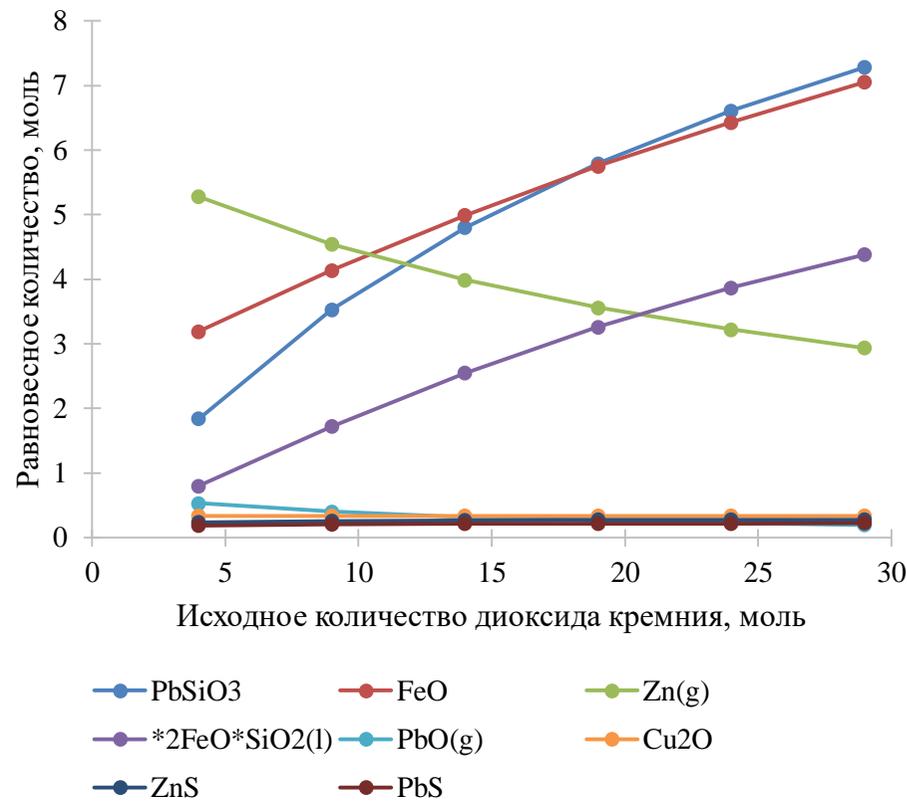
Согласно (Рисунок 5) и (Таблица 6), (Таблица 7) с ростом исходного количества SiO_2 закономерно растут равновесные количества силикатов цинка, свинца, железа и снижаются феррита цинка, паров цинка и свинца.

Таблица 6 – Равновесное распределение свинца по его соединениям в зависимости от исходного количества диоксида кремния

Наименование	Распределение, % (моль)					
SiO_2	4.00	9.00	14.00	19.00	24.00	29.00
PbSiO_3	6.73	12.91	17.56	21.19	24.19	26.63
$\text{PbO}_{(r)}$	2.46	1.86	1.49	1.25	1.07	0.93
$\text{Pb}_{(r)}$	53.28	45.16	39.46	35.22	31.92	29.31
$\text{PbS}_{(r)}$	36.70	39.16	40.54	41.38	41.86	42.14
PbS	0.82	0.91	0.95	0.95	0.95	1.00



а)



б)

Рисунок 5 - Равновесные количества компонентов в системе «концентрат – O₂ – SiO₂» при 1523 К и исходном количестве кислорода 21,4 моль

Таблица 7 – Равновесное распределение цинка по его соединениям в зависимости от исходного количества диоксида кремния

Наименование	Распределение, % (моль)					
	4.00	9.00	14.00	19.00	24.00	29.00
SiO ₂	4.00	9.00	14.00	19.00	24.00	29.00
ZnFe ₂ O ₄	35.74	29.39	24.55	20.82	17.88	15.52
ZnSiO ₃	13.83	26.91	36.77	44.43	50.52	55.47
Zn _(г)	48.93	42.09	37.00	33.00	29.86	27.27
ZnS	1.49	1.62	1.68	1.74	1.74	1.74

Возгонка свинца происходит примерно в равной степени в виде паров металла и в сульфидной форме, а цинка – только в виде паров металла.

Степень равновесного перехода свинца и цинка в газовую фазу с ростом количества диоксида кремния уменьшается в связи с развитием процессов образования силикатов этих металлов (Рисунок б).

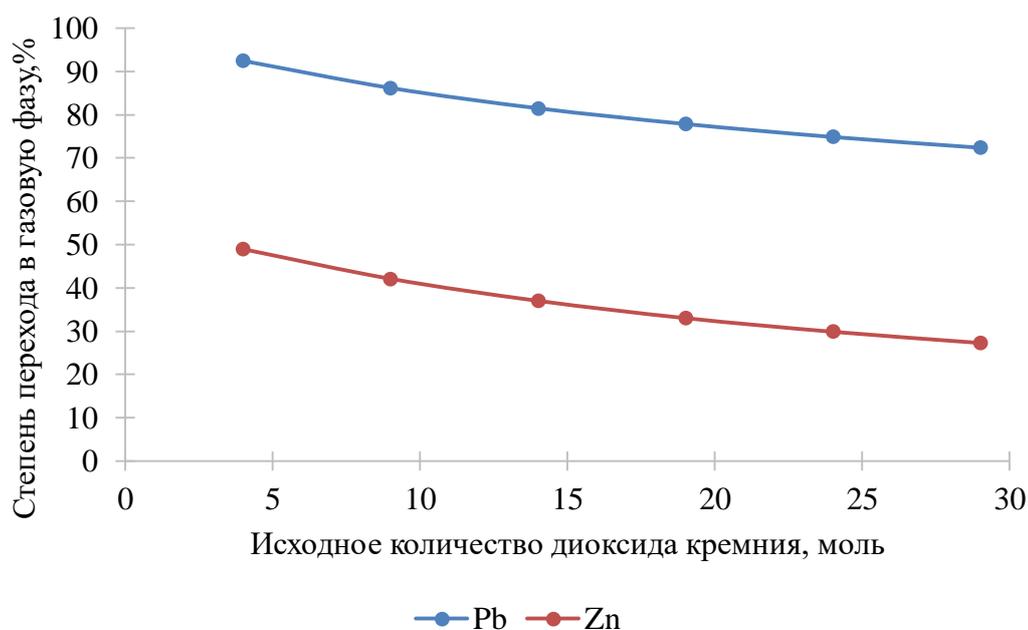


Рисунок б - Степень равновесного перехода свинца и цинка в газовую фазу в зависимости от исходного количества SiO₂ при 1523 К, исходного количества кислорода 21,4 моль

Система «концентрат – O₂ – SiO₂ – С» при 1523 К при исходных количествах O₂ и SiO₂ соответственно 21,4 и 14 моль (Рисунок 7, а и б)

Введение углерода в предыдущую систему может стать технологически необходимым по двум причинам: для покрытия возможного дефицита тепла и повышения степени восстановления и возгонки свинца и цинка.

Расчеты проводили при исходных количествах кислорода в системе 21,4 моль и диоксида кремния 14 моль. Исходное количество углерода изменяли в пределах 1-6 моль.

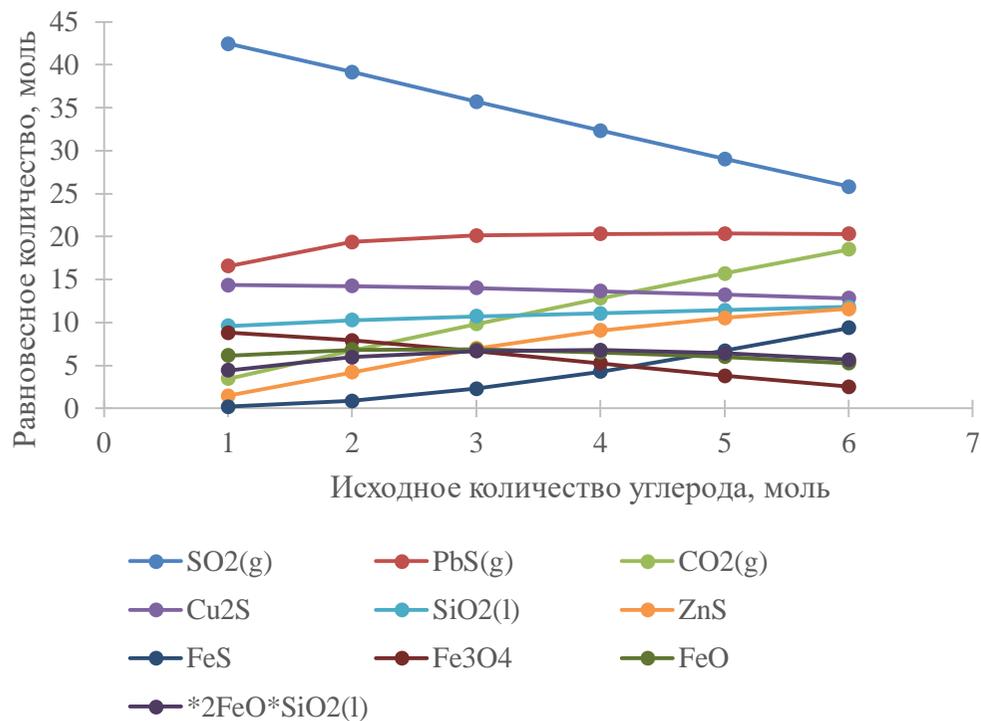
Согласно (Рисунок 7) и (Таблице 8-9) с ростом исходного количества углерода в системе снижаются равновесные количества диоксида серы, магнетита, паров цинка и свинца, силикатов цинка и свинца, а также феррита цинка. При этом закономерно растут равновесные количества оксидов углерода, паров PbS, конденсированных ZnS и PbS. Степень равновесного перехода свинца в газовую фазу с ростом количества углерода не изменяется, а цинка уменьшается в связи со снижением степени окисления сульфида цинка.

Таблица 8 – Равновесное распределение свинца по его соединениям в зависимости от исходного количества углерода, %

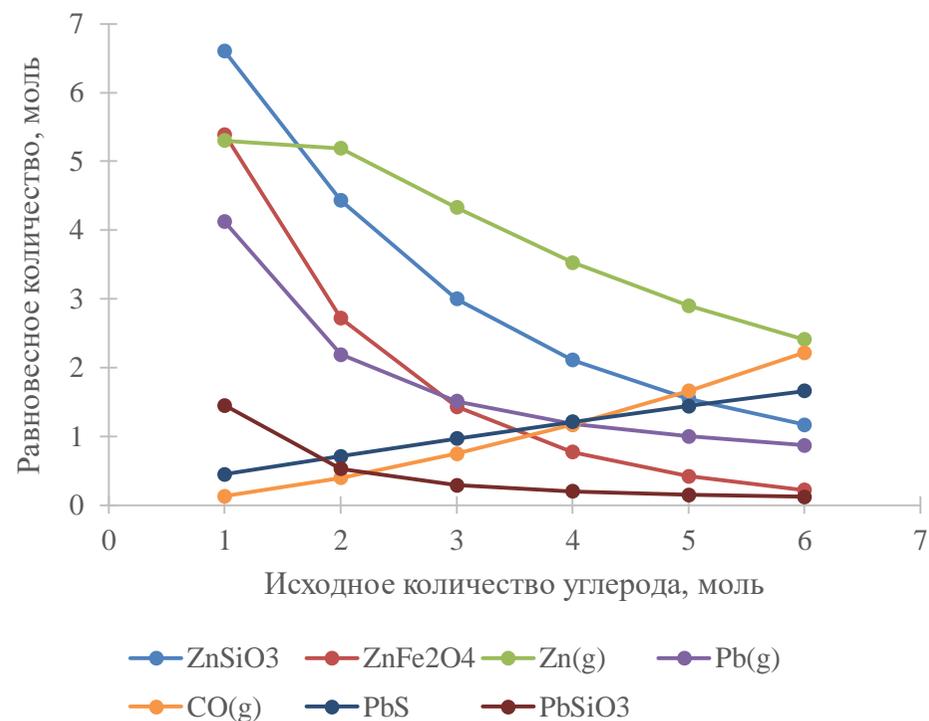
Наименование	Количество углерода, моль					
	1	2	3	4	5	6
PbS _(г)	71.72	83.89	87.09	88.07	88.16	87.98
Pb _(г)	20.61	10.95	7.55	5.91	5.00	4.35
PbS	1.95	3.08	4.20	5.24	6.24	7.19
PbSiO ₃	5.30	1.94	1.06	0.73	0.55	0.44
PbO _(г)	0.42	0.14	0.09	0.05	0.05	0.05

Таблица 9 - Равновесное распределение цинка по его соединениям в зависимости от исходного количества углерода, %

Наименование	Количество углерода, моль					
	1	2	3	4	5	6
ZnS	9.02	26.06	43.35	56.26	65.38	72.05
ZnSiO ₃	28.28	18.98	12.85	9.04	6.64	5.01
ZnFe ₂ O ₄	13.55	6.84	3.60	1.93	1.06	0.55
Zn _(г)	49.14	48.12	40.14	32.71	26.86	22.33
ZnS _(г)	0.00	0.00	0.06	0.06	0.06	0.06



a)



б)

Рисунок 7 - Равновесные количества компонентов в системе «концентрат – O₂ – C» при 1523 К и исходных количествах O₂ - 21,4 моль и SiO₂ - 14 моль

Таким образом, введение в систему углерода закономерно снижает степень окисления сульфидов и свинец возгоняется преимущественно в сульфидной форме, а цинк, как и во всех предыдущих рассмотренных системах – в виде металлического пара.

Степень равновесного перехода свинца в газовую фазу с ростом количества углерода не изменяется, а цинка уменьшается в связи со снижением степени окисления сульфида цинка (Рисунок 8).

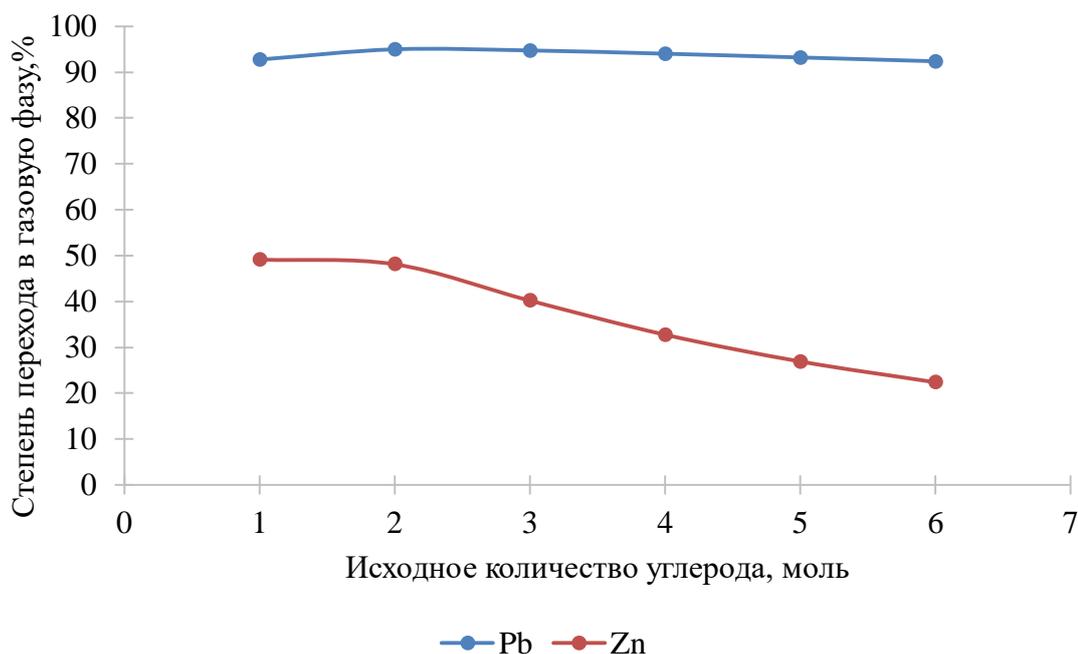


Рисунок 8 - Степень равновесного перехода свинца и цинка в газовую фазу в зависимости от исходного количества углерода при 1523 К, исходном количестве кислорода 21,4 моль

2.3 Выводы по главе

1 Возгонка свинца в рассмотренных системах осуществляется в сульфидной, окисленной и металлической формах, соотношение между которыми зависит от окислительного потенциала системы. Чем он выше, тем больше доля в газовой фазе оксида свинца.

2 При постоянном окислительном потенциале введение в систему диоксида кремния снижает выход в газовую фазу оксида свинца и общий переход свинца в газ.

3 Введение в систему углерода снижает ее окислительный потенциал и свинец возгоняется преимущественно в сульфидной форме.

4 Цинк возгоняется только в виде металла, появление которого в отсутствие восстановителя можно объяснить только диссоциацией сульфида цинка.

5 Расчеты показали возможность достижения степени возгонки свинца на уровне 80-90%, цинка до 50%.

Глава 3. Изучение кинетики возгонки сульфида свинца из полиметаллического концентрата и полученного из него полиметаллического штейна

Одним из возможных способов комплексной пирометаллургической переработки сульфидного медно-свинцово-цинкового концентрата является плавка его на поверхности расплавленной шлако-штейновой ванны, в которую подается содержащее кислород дутье.

Поскольку вблизи поверхности ванны, вследствие высокой степени (>95%) усвоения вдуваемого в нее кислорода, в свободном виде он практически отсутствует, то нагрев и плавление концентрата протекает при низком парциальном давлении кислорода.

По мере нагрева концентрата развиваются процессы диссоциации высших сульфидов (пирит, халькопирит) и возгонки летучих в этих условиях сульфидов мышьяка, свинца, сурьмы. Оставшиеся сульфиды меди, железа, свинца и цинка расплавляются и образуют штейновую фазу, которая погружаясь в шлаковый расплав, реагирует с ним и с внедренным в него кислородом дутья.

Если поведение меди, драгметаллов и цинка в этих условиях достаточно изучено и предсказуемо, то степень перехода свинца в возгоны менее стабильна в силу некоторых особенностей свойств свинца и его соединений. Выполненные в предыдущей главе термодинамические расчеты показали возможность высокого извлечения свинца в газовую фазу.

В условиях плавки на медный штейн летучи сульфид, оксид свинца и металлический свинец, в то же время оксид легко шлакуется в присутствии свободного кварца. Взаимодействие между оксидом и сульфидом приводит к образованию металлического свинца, который может растворяться в штейне и затем переходить в черновую медь.

Таким образом, для максимальной возгонки сульфида свинца нельзя допускать его окисления с одновременным ошлакованием, что достаточно сложно в условиях окислительной плавки. Необходимо стремиться отогнать его в виде сульфида или оксида, то есть до расплавления концентрата или после, но без добавки кварцевого флюса.

В связи с этим, представляет интерес сравнение скоростей возгонки сульфида свинца из полиметаллического сульфидного концентрата и полиметаллического штейна, полученного при расплавлении этого концентрата. Это позволит понять, следует ли концентрат быстрее расплавлять или лучше загружать его большими порциями на шлаковую ванну, чтобы создать условия для возгонки из твердого состояния.

3.1. Методика экспериментов

В первой серии опытов исследовали возгонку сульфида свинца из полиметаллического концентрата, во второй – из штейна (Таблица 10), который готовили сплавлением полиметаллического концентрата с медным штейном. Готовый штейн измельчали до крупности концентрата.

Навеску концентрата (штейна) в алундовой лодочке помещали в горячую зону алундовой трубки, расположенной в предварительно разогретой до необходимой температуры печи с карборундовыми нагревателями. Выдержку лодочки с навеской при определенной температуре осуществляли в нейтральной атмосфере в токе аргона. После опыта лодочку взвешивали, остаток анализировали на медь, свинец, цинк и серу.

Таблица 10 – Химические составы исходных материалов

Материал	Содержание, %					
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	O
Концентрат полиметаллический	12,57	19,86	12,93	17,62	29,43	
Штейн	19,33	12,85	9,76	30,95	22,50	4,6

Опыты проводили по методике вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [110] с двумя независимыми переменными: температура и время выдержки лодочки в печи, величины которых меняли на пяти заданных уровнях.

Время выдержки варьировали от 10 до 50 минут через 10 минут. Температуру в опытах с концентратом изменяли в пределах 1073-1373 К через 100 К, в опытах со штейном – 1273-1473 К через 50 К. Каждый опыт дублировали.

Медь в концентрате представлена преимущественно халькопиритом, цинк – сфалеритом, свинец – галенитом [111].

3.2. Возгонка сульфида свинца из полиметаллического концентрата

План экспериментов и их результаты представлены в (Таблица 11), частные зависимости, полученные выборкой из αPb (Таблица 11) и их коэффициенты корреляции – на (Рисунок 9).

Таблица 11 – План экспериментов с полиметаллическим концентратом и их результаты

№ опыта	Параметры опытов		Массовая доля в остатке, %				Извлечение в газовую фазу, %	
	T, К	τ , мин	Cu	Pb	Zn	S	αPb	αS
1	1073	10	13,84	22,65	13,10	18,22	0,96	37,7
2	1073	30	13,88	22,10	13,22	18,37	4,90	41,2
3	1073	20	13,78	21,44	13,40	18,65	3,62	42,6

№ опыта	Параметры опытов		Массовая доля в остатке, %				Извлечение в газовую фазу, %	
	T, К	τ, мин	Cu	Pb	Zn	S	αPb	αS
4	1073	40	13,91	20,43	13,56	19,03	5,56	37,4
5	1073	50	14,14	18,93	14,00	20,11	8,74	38,2
6	1273	10	14,71	16,76	14,42	20,72	23,96	43,7
7	1273	30	15,33	13,40	14,60	20,87	39,28	40,3
8	1273	20	14,98	14,10	14,15	20,26	28,43	36,4
9	1273	40	15,39	9,18	13,78	19,44	47,69	42,7
10	1273	50	13,34	8,65	11,34	16,97	62,09	46,7
16	1173	10	13,81	21,08	13,63	19,86	6,46	33,7
17	1173	30	13,91	19,93	13,77	19,97	13,41	36,0
18	1173	20	13,70	19,47	13,47	19,61	7,22	36,5
19	1173	40	13,49	17,54	13,35	18,95	14,40	35,4
20	1173	50	12,88	14,35	12,53	17,90	17,85	35,2
21	1373	10	11,72	9,92	10,43	15,26	40,38	37,9
22	1373	30	7,88	4,81	6,35	9,80	69,71	35,8
23	1373	20	15,76	9,62	12,70	19,60	48,10	34,7
24	1373	40	16,78	2,73	9,94	17,88	81,33	36,4
25	1373	50	12,26	1,50	5,66	11,97	86,81	35,2

Конечное уравнение Протождяконова имеет вид:

$$\alpha P b = 0,03274 \cdot (6,3457143 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 + 0,6346237 \cdot \tau + 10,80838) \cdot (4,466875 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0,6387597 \cdot T + 228,647825). \quad (10)$$

Множественный коэффициент корреляции, определенный по формуле, оказался равным 0,99:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1) \sum_{i=1}^n (\alpha P b_{эi} - \alpha P b_{Ti})^2}{(n-k-1) \sum_{i=1}^n (\alpha P b_{эi} - \alpha P b_{ср})^2}} \quad (11)$$

где n – число описываемых точек; k – число действующих факторов; $\alpha P b_{эi}$ – экспериментальное значение результата; $\alpha P b_{Ti}$ – теоретическое (расчетное) значение; $\alpha P b_{ср}$ – среднее экспериментальное значение.

Частные зависимости на (Рисунок 9) и уравнение (10) являются значимыми, поскольку значения коэффициентов корреляции их достаточно высоки. Необходимо отметить, что под степенью извлечения свинца следует понимать его извлечение в газовую фазу в виде сульфида свинца PbS .

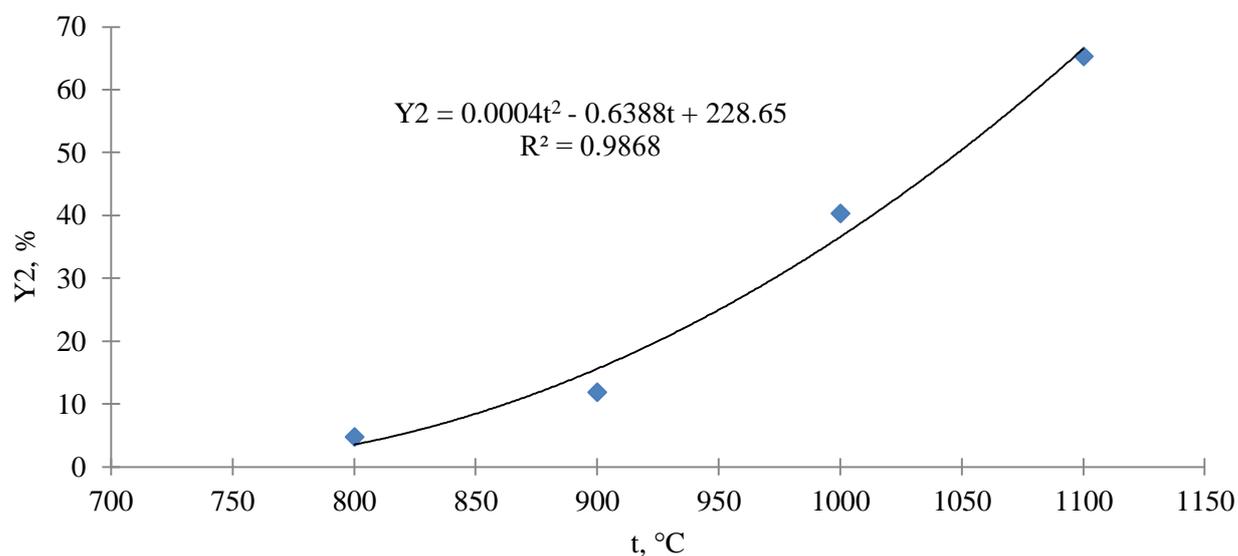
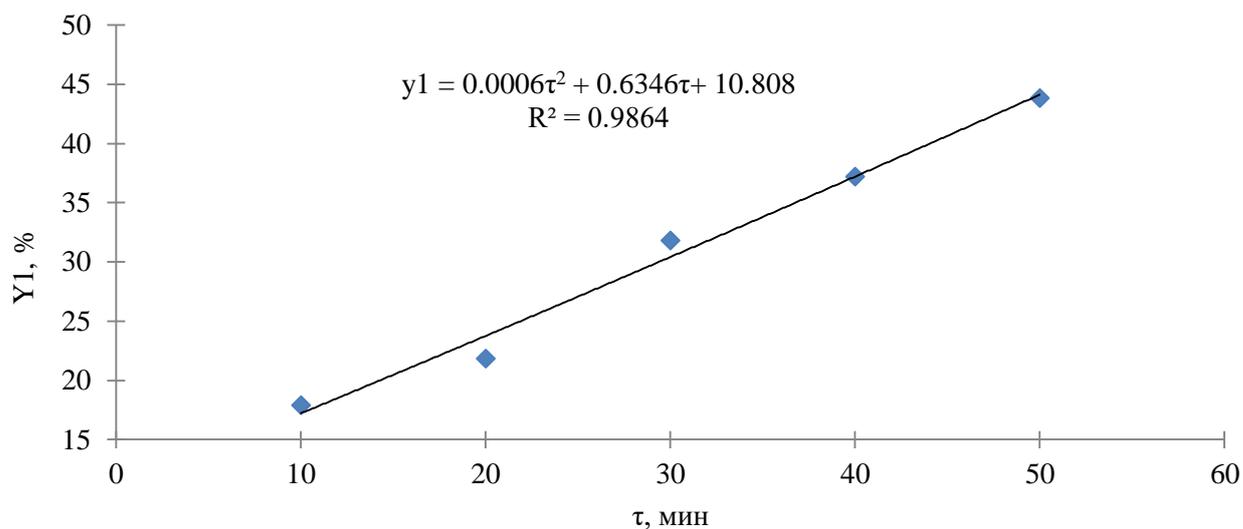


Рисунок 9 - Частные зависимости степени извлечения свинца в газовую фазу из концентрата.

Это подтверждается рентгенофазовым анализом возгонов, сконденсированных и уловленных в процессе обжига (Рисунок 10). Химический состав возгонов, %: 0,31 Cu; 56,09 Pb; 16,27 S; 18,94 Zn; 8,39 прочие.

Используя уравнение (10), рассчитаны удельные степени возгонки сульфида свинца (Рисунок 11) при различных температурах и продолжительности опыта, а также определена экспериментальная энергия активации процесса возгонки в координатах Аррениуса (Рисунок 13).

Удельную скорость возгонки сульфида свинца V , $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ рассчитывали из данных (Рисунок. 11) по формуле:

$$V = \frac{\Delta P}{\Delta \tau}, \quad (12)$$

где: ΔP – изменение удельной степени возгонки сульфида свинца за время $\Delta \tau$,

$$P = \frac{M}{S}, \quad (13)$$

где: M – масса PbS , испарившегося из навески за время опыта, кг ; S – площадь поверхности испарения, в данном случае площадь поверхности алундовой лодочки, на которой ровным слоем насыпана навеска концентрата, равная $13 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

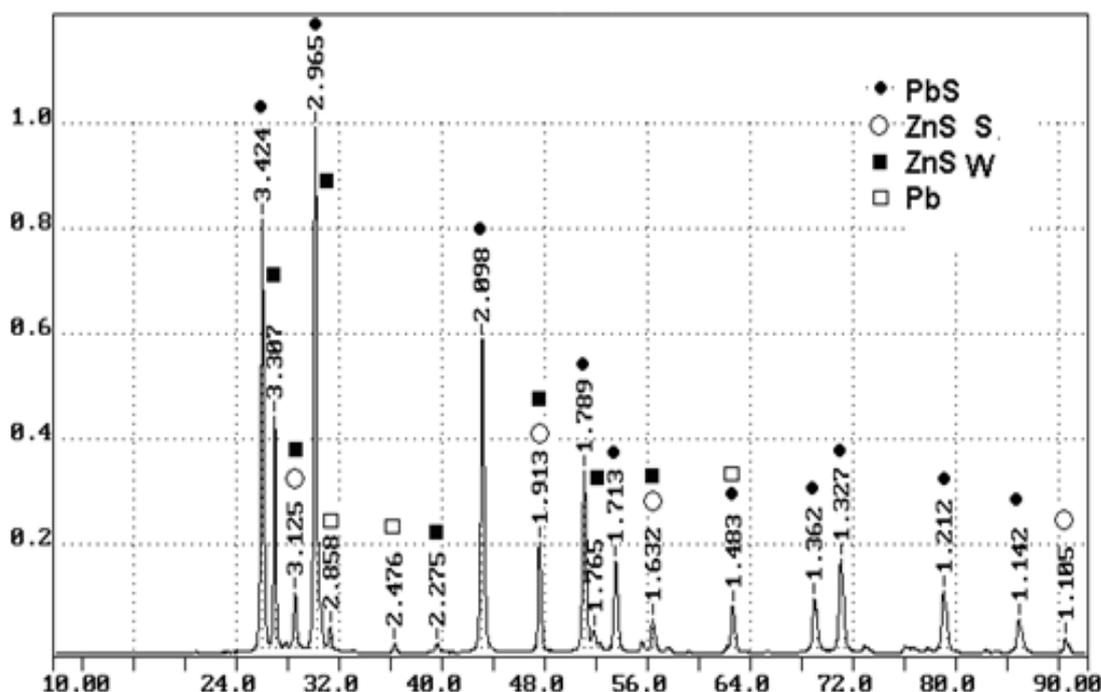


Рисунок 10 - Дифрактограмма образца возгона, полученного в результате обжига полиметаллического концентрата

На (Рисунок 12) представлена зависимость удельной скорости возгонки сульфида свинца от температуры.

Величина энергии активации оказалась равной 119,6 $\text{кДж}/\text{моль}$, что заметно ниже полученной в работе [112] – 181,8 $\text{кДж}/\text{моль}$, но она была определена при существенно меньших температурах – 848-973 К .

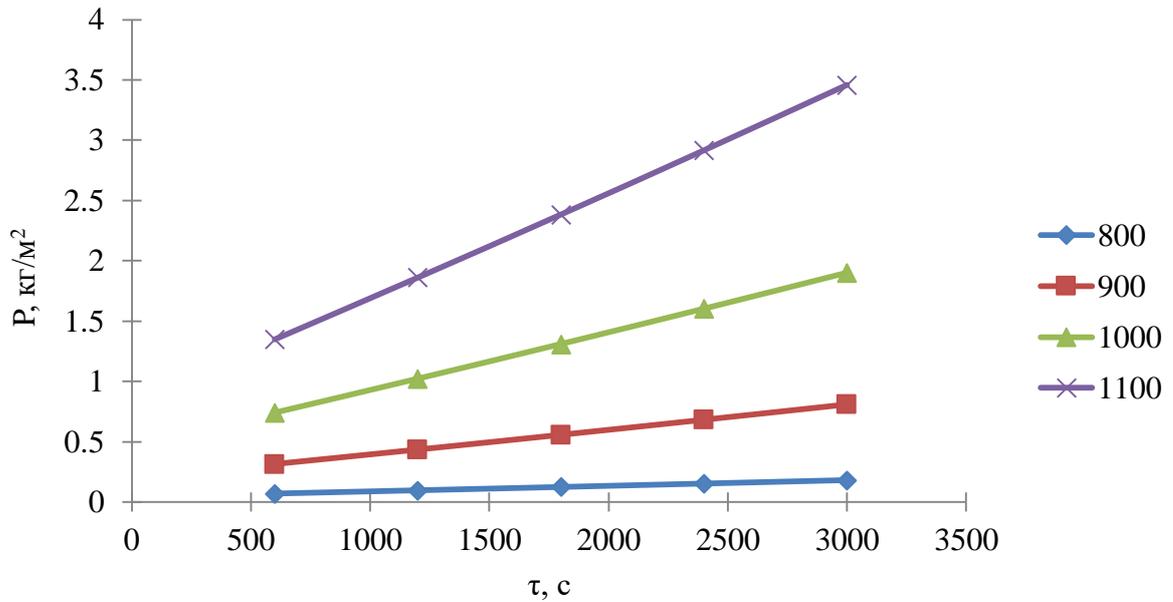


Рисунок 11 - Зависимость скорости возгонки сульфида свинца из концентрата от температуры и продолжительности эксперимента

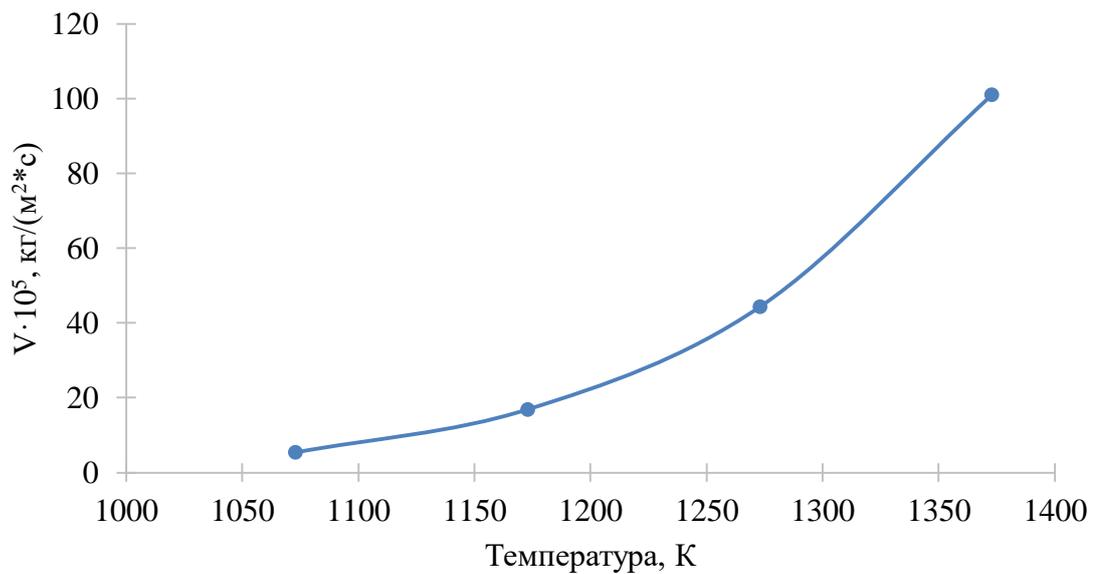


Рисунок 12 - Влияние температуры на скорость возгонки PbS из концентрата

Скорость возгонки сульфида свинца из полиметаллического концентрата при этом описывается уравнением:

$$V = 36,38 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.}}}{RT}\right), \quad (14)$$

где энергия активации $E = 119643$ Дж/моль.

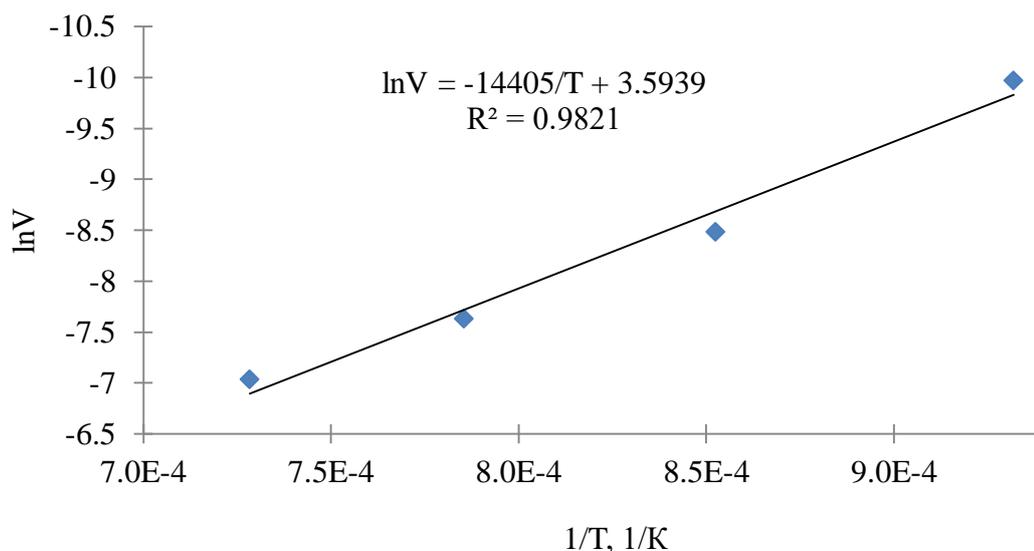


Рисунок 13 - Зависимость логарифма удельной скорости возгонки PbS из концентрата от обратной температуры

3.3. Возгонка сульфида свинца из полиметаллического штейна

План экспериментов и их результаты представлены в (Таблица 12), частные зависимости, полученные выборкой из αPb (Таблица 12) и их коэффициенты корреляции – на (Рисунок 14).

Конечное уравнение Протодьяконова имеет вид:

$$\alpha\text{Pb} = 0,0162 \cdot (-0,0151 \cdot \tau^2 + 2,042 \cdot \tau + 17,24) \cdot (-4,229 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,2289 \cdot T - 775,9614). \quad (15)$$

Множественный коэффициент корреляции, определенный по формуле (11) оказался равным 0,95, что в совокупности с высокими величинами R частных зависимостей (Рисунок 14) позволяет считать эти зависимости и уравнение (15) значимыми.

Таблица 12 – План экспериментов с полиметаллическим штейном и их результаты

№ опыта	Параметры опытов		Содержание, %				Извлечение в газовую фазу αPb, %
	T, К	τ, мин.	Cu	Pb	Zn	S	
1	1273	10	21,89	13,87	6,82	22,11	7,88
2	1273	20	20,77	12,49	6,71	25,18	18,30
3	1273	30	21,38	11,02	6,69	25,48	29,29
4	1273	40	21,87	10,22	6,81	25,78	34,94
5	1273	50	22,95	7,22	6,67	26,57	56,79
6	1323	10	21,18	12,08	7,44	25,28	21,96
7	1323	20	21,69	10,40	7,42	25,90	34,11
8	1323	30	22,66	8,19	7,07	26,45	50,56
9	1323	40	23,95	5,85	5,82	26,65	66,58
10	1323	50	24,40	4,64	5,51	27,15	73,86
11	1373	10	22,47	10,59	6,36	25,91	32,71
12	1373	20	23,09	7,59	6,66	26,82	54,67
13	1373	30	22,96	5,79	6,49	27,27	66,78
14	1373	40	24,62	4,17	4,84	27,58	76,80
15	1373	50	25,60	2,71	4,17	27,66	85,20
16	1423	10	23,02	8,81	6,72	26,40	47,20
17	1423	20	24,13	6,04	5,70	27,19	65,05
18	1423	30	25,68	2,93	3,71	27,91	84,32
19	1423	40	27,09	1,12	2,22	28,54	94,26
20	1423	50	27,61	0,52	1,08	28,46	97,39
21	1473	10	24,10	5,40	5,01	27,35	69,94
22	1473	20	25,94	2,00	2,92	28,01	89,47
23	1473	30	26,95	0,76	1,11	28,50	96,18
24	1473	40	27,77	0,63	0,56	27,91	96,93
25	1473	50	27,74	0,60	0,68	28,03	97,07

Скорость возгонки сульфида свинца из штейна при этом описывается уравнением:

$$V=1,32 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт.}}}{RT}\right), \quad (16)$$

где энергия активации $E = 102143$ Дж/моль.

Близость величин экспериментальных энергий активации возгонки сульфида свинца из полиметаллического концентрата и штейна (уравнения (14) и (16)) позволяет предположить одинаковый механизм возгонки.

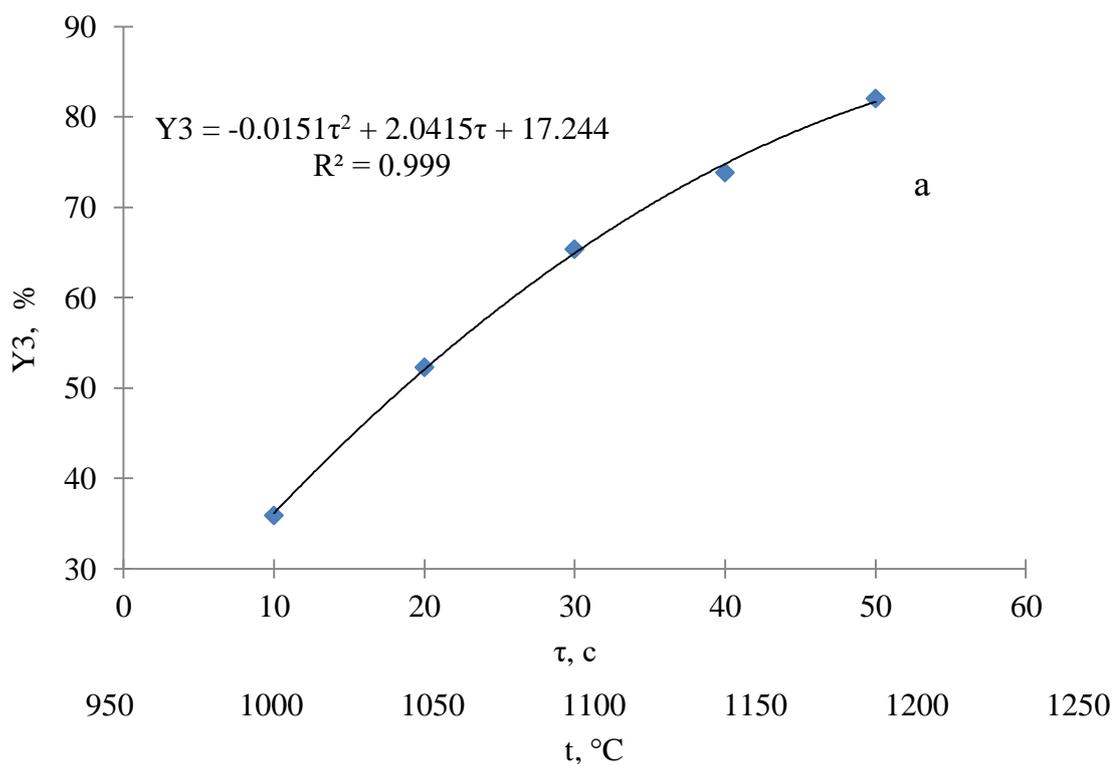


Рисунок 14 - Частные зависимости степени извлечения свинца в газовую фазу из штейна (а и б)

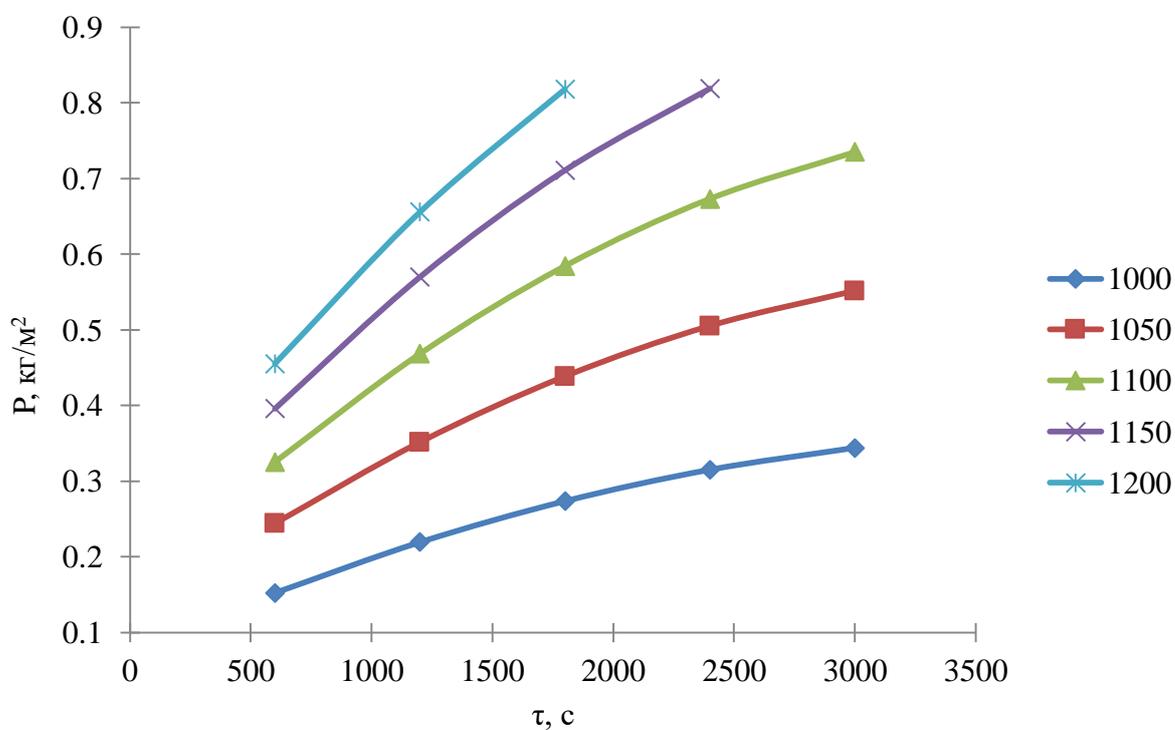


Рисунок 15 - Зависимость удельной степени возгонки сульфида свинца из штейна от температуры и продолжительности эксперимента

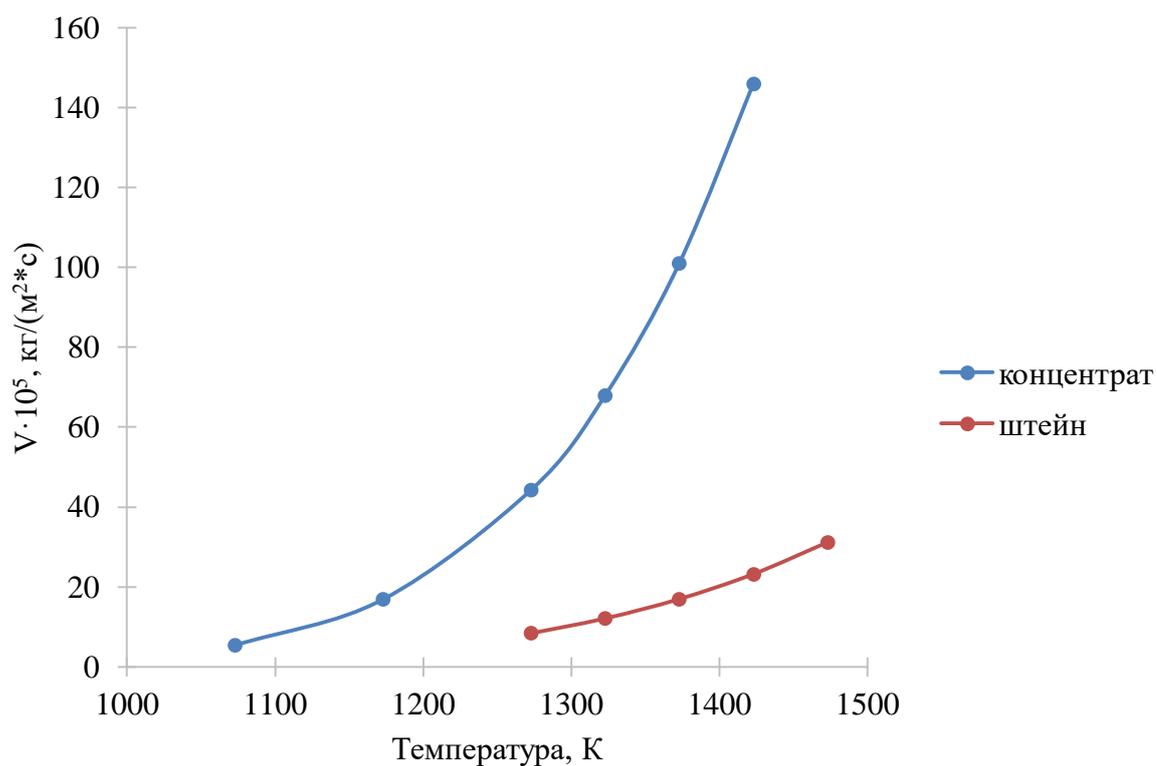


Рисунок 16 - Влияние температуры на скорости возгонки PbS из концентрата и штейна

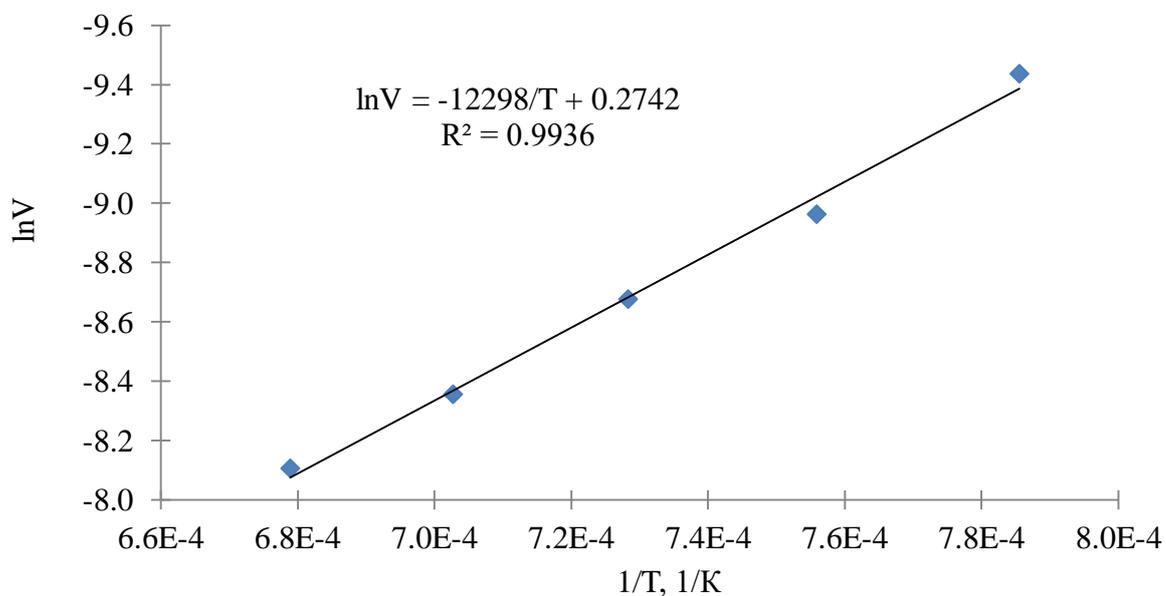


Рисунок 17 - Зависимость логарифма удельной скорости возгонки PbS из штейна от обратной температуры

С другой стороны, удельная скорость возгонки при 1423 К из концентрата ($14,75 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с)) в 6,3 раза превышает таковую из штейна ($2,34 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с)) (Рисунок 16).

Скорость улетучивания сульфида свинца в атмосфере различных газов при 1173-1673 К исследовали в работе [113]. В токе аргона при 1273 К она составила 5,6-5,8 мг/(см² мин.) или $(9,3-9,7) \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), что в 2,1 раза выше, чем из нашего концентрата и в 11 раз выше, чем из штейна. Объясняется это, вероятно, образованием растворов с участием PbS – твердых в случае концентрата и жидких в случае штейна.

Для оценки силы связи сульфида свинца с компонентами штейнового раствора исследовали динамическим методом переноса [114, 115] равновесие штейна с газовой фазой, насыщенной парами PbS.

С этой целью алуновую лодочку с навеской штейна (около 5 г) помещали в алуновую трубку в токе аргона, расположенную в нагретой до 1373 К печи. После выдержки лодочки в печи в течение 30 минут, ее вынимали, охлаждали, взвешивали и штейн анализировали на свинец и серу. Количества, перешедших в газовую фазу свинца и серы, рассчитывали по разнице между содержаниями их в навеске штейна до и после опыта. Расход аргона в различных опытах меняли от 0,2 до 1 дм³/мин. через 0,2 дм³/мин. Давление пара сульфида свинца рассчитывали по формуле [116]:

$$P = P_{\text{общ}} \frac{\left(\frac{G}{V}\right)V_0}{\left(\frac{G}{V}\right)V_0 + M}, \quad (17)$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление, Па; G/V – количество испарившегося сульфида, приходящееся на 1 дм³ газа, г; V_0 – объем 1 моля газа при нормальных условиях, дм³; M – молекулярная масса сульфида, г/моль.

С увеличением расхода аргона, давление пара сульфида свинца над штейном закономерно снижается (Рисунок 18) и полученная зависимость хорошо описывается линейным уравнением, экстраполяция которого на нулевые расходы аргона дает значения давления насыщенного пара сульфида свинца 1121,1 Па.

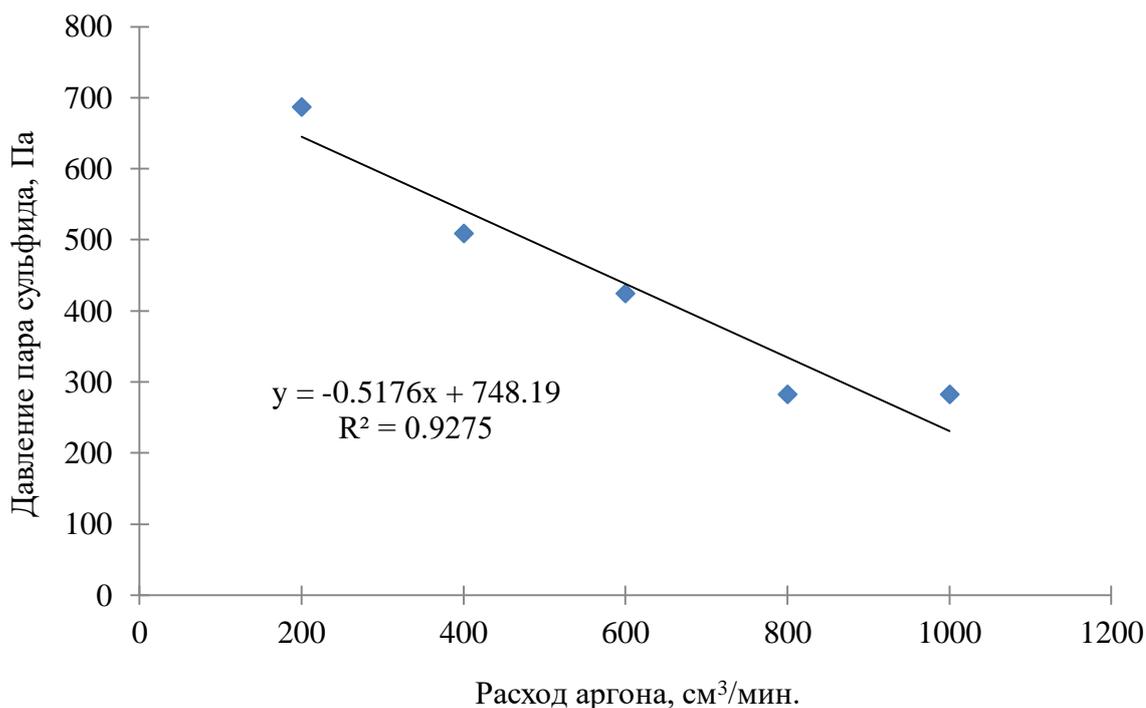


Рисунок 18 - Зависимость давления паров сульфида свинца от расхода аргона

При мольной доле в штейне $PbS=0,14$ активность его оказалась равной 0,05, а коэффициент активности 0,36. Для расчета последней использованы величина давления насыщенного пара чистого сульфида при 1373 К, рассчитанного по уравнению 8 из работы [115]. Для PbS зависимость имеет вид:

$$\lg P = -11050/T + 10,06. \quad (18)$$

Нами не обнаружены в литературе данные по давлению паров сульфида свинца над Cu-Pb-Zn штейнами. В работе [115] проанализированы результаты различных исследователей, изучавших давление пара PbS в системах PbS-FeS-Cu₂S, PbS-Cu₂S, PbS- FeS, PbS-FeS-Cu₂S, и приведены данные собственных исследований для этих же систем.

В частности, обнаружено, что в системе PbS-FeS-Cu₂S при 1373 К и 1573 К в зависимости от состава, коэффициент активности PbS в расплавах изменялся от 2,1 до 0,3 (для большинства сплавов 1,2-0,5) и мало зависел от отношения FeS/Cu₂S. Для этой же системы Адзума Киеси, экспериментальные

данные которого приведены Исаковой Р.А., нашел, что отклонение системы от идеальной неоднозначное, но очень незначительное.

Рассчитанные нами активность и коэффициент активности PbS с использованием построенной Исаковой Р.А. диаграммы PbS-FeS-Cu₂S при 1373 К и уравнения 8 [115], оказались равными 0,06 и 0,39 соответственно. Это практически совпадает с полученными нами значениями и указывает на отрицательное отклонение от идеальности поведения сернистого свинца в штейне.

3.4 Выводы по главе

1 Коэффициент активности сульфида свинца в медно-свинцово-цинковом штейне при 1373 К найден равным 0,36, а активность 0,05, что свидетельствует о сильной связи PbS с компонентами штейна.

2 Для увеличения степени возгонки свинца из медно-свинцово-цинкового концентрата следует создавать условия для его нагрева до максимально возможной температуры без расплавления.

Глава 4. Промышленные испытания по переработке медно-цинкового концентрата в агрегате совмещенной плавки-конвертирования

Целью испытаний являлось:

- нахождение оптимальных параметров пирометаллургической переработки медно-свинцово-цинкового концентрата с максимальным переводом меди в богатую массу, свинца в возгоны, цинка в шлак и частично в возгоны;
- расчет материального баланса технологии с определением норм расхода технологических материалов, количества и состава товарных продуктов, образующихся отходов;
- подготовка исходных данных для экономической оценки технологии пирометаллургической переработки медно-свинцово-цинкового концентрата.

4.1 Методика проведения испытаний и их результаты

Испытания проведены на плавильном агрегате «Победа» (ПАП) в медеплавильном цехе ООО «ММСК» (г. Медногорск). Технические характеристики плавильного агрегата представлены в (Таблица 13).

Таблица 13 - Технические характеристики ПАП

Наименование параметра	Ед. изм.	Значение
Диаметр корпуса	м	3,95
Длина корпуса	м	16,5
Диаметр загрузочного отверстия	м	0,4
Длина горловины	м	3

Наименование параметра	Ед. изм.	Значение
Ширина горловины	м	2
Емкость агрегата по расплаву	т	140
Расход дутья	нм ³ /ч	0-40 000
Расход кислорода	нм ³ /ч	0-1 000
Содержание кислорода в дутье	%	21-27
Давление дутья в коллекторе	кгс/см ²	0-2,5
Число фурм	шт.	24
Условный диаметр фурмы	мм	47

ПАП представляет собой горизонтальный конвертер со смещенной к торцу горловиной для отвода газов, оборудованный системой подачи шихты на поверхность расплава через специальное загрузочное отверстие диаметром 400 мм. Дутье, необходимое для ведения процесса плавки, подавали через фурменный пояс. ПАП футерован хромомагнезитовым кирпичом.

Медно-свинцово-цинковый концентрат состава, %: 9,62 Cu; 22,39 Pb; 18,55 Zn; 13,53 Fe; 27,09 S; 2,43 SiO₂; 0,61 CaO в брикетированной смеси с известью и углём плавил в ПАП на дутье, обогащенном кислородом до 22,1% (об.).

Брикетирование шихты проводили с связующим - концентратом барды жидкой (КБЖ) на брикетной фабрике. Состав шихты, с учётом влажности компонентов (рецепт №1): Рубцовский концентрат 76,3 %, известь-пушонка 9,1%, отсев антрацита 14,6%. Количество шихты по рецепту № 1 составило 596 т с влажностью 8,1%.

Брикетировали с давлением в гидравлической системе валкового пресса 270-280 кг/см². Расход КБЖ составил 10 % от массы шихты. Получены брикеты с прочностью: на сброс с высоты 1,5 м на стальную плиту 14 раз, на сжатие 63 кг/см². Количество отсева брикета (фракция менее 20 мм) составило 17,2%, влажность брикетов 3,6%. Химический состав полученных брикетов представлен в (Таблица 14).

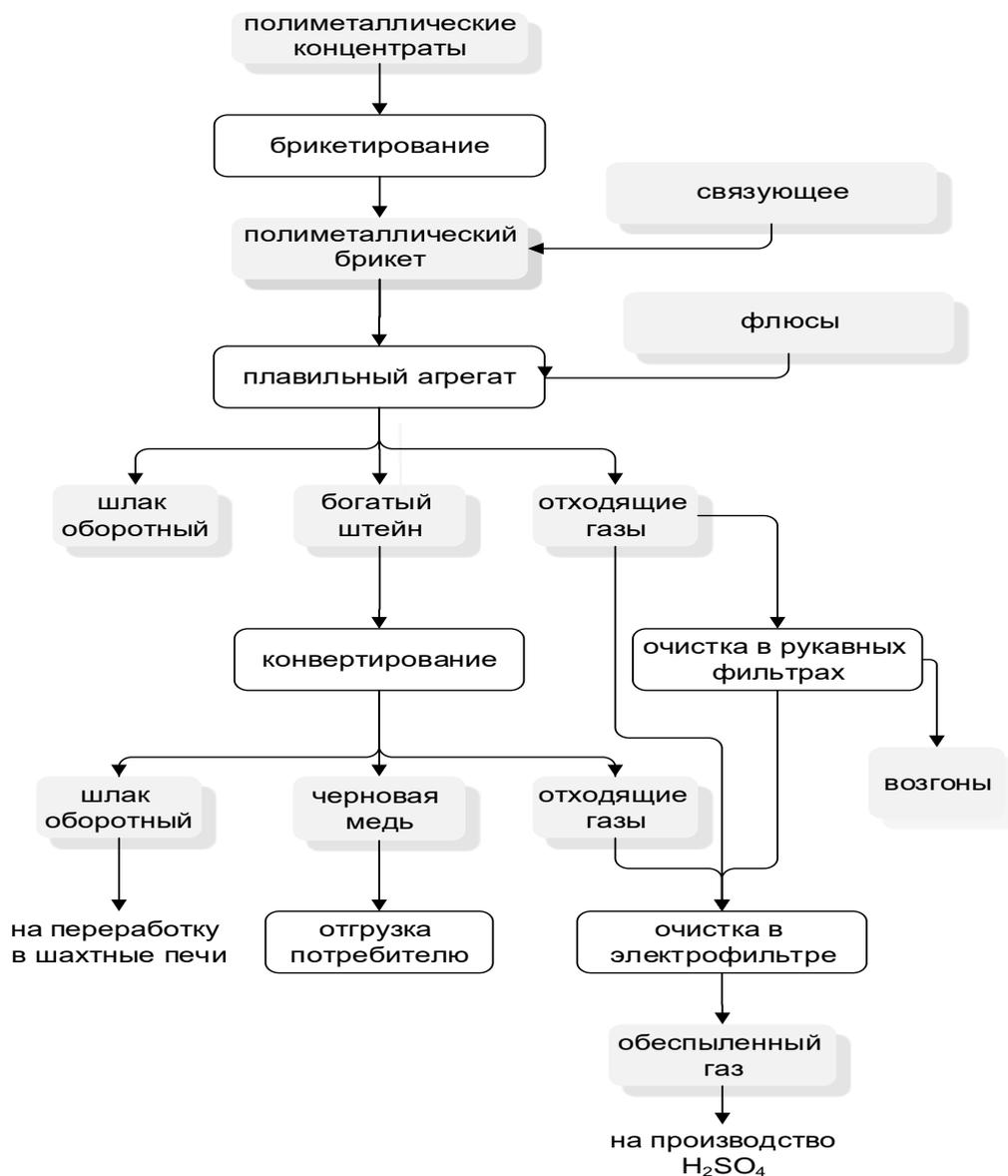


Рисунок 19 - Принципиальная технологическая схема переработки концентрата Рубцовской ОФ

Таблица 14 - Химический состав брикетов

Наименование материала	Химический состав, %								
	Cu	S	SiO ₂	Fe	CaO	Zn	Pb	As	Sb
Брикет полиметаллический, рецепт №1	8,58	21,27	5,20	13,68	6,60	13,79	14,16	0,06	0,07
Брикет полиметаллический, рецепт №2	9,19	22,0	4,3	14,1	6,9	14,2	15,1	0,07	0,08

После плавки первой партии брикетов была изменена шихтовка – снижено количество отсева антрацита для уменьшения степени перехода цинка в возгоны. Состав измененной шихты, с учётом влажности компонентов

(рецепт №2): Рубцовский концентрат 82,4%, известь-пушонка 9,8%, отсев антрацита 7,8%. Количество шихты по рецепту № 2 составило 1106 т с влажностью 8%.

В ходе брикетирования всего было изготовлено 1829 т брикетов со средней влажностью 3,8%.

Плавку брикетов в ПАП проводили в два этапа:

- первый этап с 10.12.2008 г. по 12.12.2008 г. на брикете с долей восстановителя в шихте брикетирования 14,6% (рецепт № 1);

- второй этап с 12.12.2008 г. по 15.12.2008 г. на брикете с долей восстановителя в шихте брикетирования 7,8% (рецепт № 2).

В ходе испытаний загрузку брикета, флюсов и конвертерной пыли производили через загрузочное устройство, грубых пылей шахтных печей – вдуванием через фурму. Шлак из плавильного агрегата сливали через горловину, а богатую массу выдавали через шпуровое отверстие по мере накопления.

Плавку вели на дутье, обогащенным кислородом (22,1 %). Расход кислородо-воздушной смеси (КВС) составлял 23318-28630 $\text{нм}^3/\text{час}$, расход кислорода 1000 $\text{нм}^3/\text{час}$. Очистка отходящих газов ПАП осуществлялась в охладителе газов плавильного агрегата и сухих электрофильтрах.

Для определения качества экспериментальных возгонов на газоходе от ПАП до электрофильтров был установлен рукавный фильтр. Газы после очистки в рукавном фильтре и сухих электрофильтрах направлялись в сернокислотный цех на дальнейшую переработку.

На первом этапе испытаний в ПАП подавали КВС с расходом 27600 $\text{нм}^3/\text{час}$, в том числе кислорода в КВС 1000 $\text{нм}^3/\text{час}$ и концентрацией O_2 22,7 %, в который предварительно был залит 1 ковш (9 т) штейна. Загрузку брикета и флюса производили через загрузочное устройство. Штейн шахтных печей заливался через горловину.

Всего на 1 этапе было переработано:

- 600 т брикета (от 187 до 267 т/сутки) со средним содержанием, %: 8,71 Cu, 13,1 Zn, 13,7 Pb, 21,1 S;

- 128 т кварца (от 35 до 64 т/сутки) со средним содержанием SiO_2 70,9%;

- 198 т (22 ковша) штейна ШП (от 58 до 90 т/сутки) со средним содержанием, %: 25,9 Cu, 2,1 Zn, 0,21 Pb, 22,1 S.

Отношение холодного медьсодержащего сырья (брикета) к горячему штейну, залитого в ПАП составляло от (2,2-3,9):1.

Температура шлаков составляла в среднем 1134 °С. Было получено порядка 540 т шлака состава, %: 2,7 Cu, 8,4 Zn, 2,5 Pb, 21,1 SiO_2 , 7,1 CaO. Слив богатого штейна производили через штейновую летку, температура ее составляла 1077 °С, количество 130 т состава, %: 45,6-67,9 Cu, 0,6-3,4 Zn, 2,7-6,0 Pb, 11,7-21,4 S.

Среднее содержание SO_2 в отходящих газах на входе в охладитель газов было около 4,6%, на выходе 3,8%. Температура газа под напыльником во время плавки концентрата находилась в пределах 700-800 °С, запыленность технологического газа на выходе из охладителя газов ПАП – 4,1-10,0 г/нм³. Средний химический анализ пыли, уловленной в рукавном фильтре, %: 0,45 Cu, 14,7 Zn, 40,6 Pb.

Производительность ПАП по брикету была на уровне 6,3-15,3 т/час, в среднем 9,4 т/час. С начала кампании суточная производительность составляла 187,4 т/сутки и к концу 1-го периода возросла до 267,1 т/сутки.

Прямое извлечение Cu в богатую массу оказалось равным 71,9 %, а с учетом остатка массы в ПАП 85,1 %. Извлечение Zn составило, %: в шлак 56,7, в электрофильтровую пыль 35,9. Извлечение Pb составило, %: в шлак 16,9, в электрофильтровую пыль 72,2.

В ходе проведения 1-го этапа эксперимента отмечено, что присутствующий в брикете восстановитель не полностью усваивался ванной ПАП, в результате чего происходило его накопление на поверхности расплава, дальнейшее интенсивное горение и, как следствие, увеличение температуры отходящих газов. Это негативно отразилось на работе оборудования и

увеличении содержания Zn в электрофильтовой пыли. В результате этого, а также для более полного перевода Zn в оборотный шлак, было принято решение о снижении доли восстановителя в шихте брикетирования.

На втором этапе испытаний в ПАП подавали КВС с расходом 23300 нм³/час, в том числе кислорода в КВС 1000 нм³/час, и концентрацией O₂ 22,3%, в котором оставалась некоторая часть массы предыдущей смены. Загрузку брикета и флюса производили через загрузочное устройство. Штейн шахтных печей заливался через горловину. Всего было переработано:

- 976 т брикета (от 342 до 405 т/сутки) со средним содержанием, %: 9,2 Cu, 14,2 Zn, 15,1 Pb, 22,0 S;

- 155 т кварца (от 51 до 63 т/сутки) со средним содержанием SiO₂ 70,86 %;

- 81 т (9 ковшей) штейна ШП (от 13 до 54 т/сутки) со средним содержанием, %: 25,9 Cu, 2,1 Zn, 0,21 Pb, 22,1 S.

Отношение холодного медьсодержащего сырья (брикета, грубой пыли шахтных печей и конвертерной) к горячему штейну, залитого в ПАП, составляло от (6,8-32,5):1. Подачу газовой пыли в ПАП, выгруженную из пылевых камер и циклонов шахтных печей, производили вдуванием через фурму. Всего было переработано 31 т газовой пыли с содержанием, %: 16,0 Cu, 3,4 Zn, 0,41 Pb, 13,3 S. Подачу конвертерной пыли осуществляли через горловину. Всего было переработано 10 т конвертерной пыли с содержанием, %: 18,2 Cu, 4,4 Zn, 22,0 Pb, 3,1 S.

Слив оборотных шлаков производили через горловину. Температура шлаков составляла в среднем 1143 °С. Было получено порядка 586 т шлака состава, %: 2,7 Cu, 12,32 Zn, 3,48 Pb, 21,1 SiO₂, 10,1 CaO. Слив богатой массы производили через штейновую летку. Температура богатой массы составляла 1075 °С. Было получено 150 т богатой массы состава, %: 65,4 Cu, 3,4 Zn, 4,5 Pb, 11,7 S.

Среднее содержание SO₂ в отходящих газах на входе в охладитель газов ПАП составило 2,79%, на выходе 2,67%. Температура газа под напыльником

во время плавки была в пределах 700-800 °С. В ряде случаев отмечено превышение температуры до 1050 °С. Запыленность технологического газа на выходе охладителя газов ПАП была аналогичной показателям 1-го этапа и составляла 4,1-10,0 г/нм³. Средний состав пыли, уловленной в рукавном фильтре, составил, %: 0,2 Cu, 11,7 Zn, 44,4 Pb.

Производительность ПАП по количеству перерабатываемого брикета составила 13,1-19,6 т/час, в среднем 15,3 т/час. С начала 2-го периода суточная производительность составила 343 т/сутки и к концу периода возросла до 406 т/сутки.

Извлечение Cu в богатую массу составило 71,0 %, с учетом остатка массы в ПАП – 85,8 %. Извлечение Zn составило, %: в шлак 53,1, в электрофильтровую пыль 39,6. Извлечение Pb составило, %: в шлак 13,9, в электрофильтровую пыль 72,4.

В ходе 2-го этапа эксперимента были получены оборотные шлаки с более высоким содержанием Zn (до 12,3%), увеличен проплав брикета от 343 до 405 т/сутки. Отмечена высокая температура отходящих газов, что обусловлено дожиганием возгонов Zn и Pb в газоходах. Это оказало негативное влияние на работу оборудования и ряд технологических показателей.

Результаты переработки полиметаллических брикетов обобщены в (Таблице 15).

Таблица 15 – Технологические показатели переработки полиметаллического брикета

Наименование	1 этап	2 этап
переработано, т:		
брикета	600 (240 т/сутки)	975 (367 т/сутки)
кварца	128	155
горячего штейна ШП	198	81
пыли газовой	0	31
пыли конвертеров	0	10
отношение холодное/горячее	2,2:1-4,0:1	6,77:1 до 32,49:1
расход КВС, м ³ /час	27446	26443
расход O ₂ , м ³ /час	1000	1000
содержание в богатой массе, %:		

Наименование	1 этап	2 этап
Cu	46,0-68,0	65,4
Zn	0,6-3,4	3,4
Pb	2,7-6,0	4,5
содержание в оборотном шлаке, %:		
Cu	1,7-9,0	2,1-9,3
Zn	2,4-11,0	6,7-15,5
Pb	0,1-4,0	1,1-5,0
содержание в пыли электрофильтров, %:		
Cu	3,8-6,9	3,7-9,2
Zn	8,9-12,0	9,6-10,9
Pb	18,1-30,0	21,8-30,8
содержание в пыли рукавного фильтра, %:		
Cu	0,2-0,9	0,2-0,3
Zn	9,1-16,2	8,1-17,6
Pb	33,9-51,0	41,5-66,3
концентрация в газах SO ₂ , %:		
охладитель газа вход	4,2-4,8	2,3-3,3
охладитель газа выход	3,2-4,5	2,4-2,8
t _{газ} , °C, (т/с вход):	700-800 (до 1050)	700-800 (до 1050)
запыленность газов в ЦСК _{вх} , г/нм ³	0,3-0,4	0,3-0,4
извлечение Cu в белый матт, %	71,9 (85,1)	71,0 (85,8)
извлечение в шлак, %:		
Zn	56,7	53,1
Pb	16,9	13,9
извлечение в возгоны, %:		
Zn	35,9	39,6
Pb	72,2	72,4

Из приведенных данных следует, что при идентичных значениях расхода КВС, во втором этапе произошло увеличение проплава брикета в среднем с 240 т/сутки до 367 т/сутки. Максимальная производительность составила 405,6 т/сутки. Отношение переработанных холодных медьсодержащих материалов (брикет, пыль ШП и конвертеров) к горячему штейну ШП так же увеличилось с 2,2-4,0:1,0 до 6,8:1. В отдельных случаях данный показатель составлял 32,5:1.

Снижение доли восстановителя в шихте позволило повысить содержание Zn в оборотных шлаках с 2,4-11,0% до 6,7-15,5% без ухудшения теплового баланса процесса. Повышенное содержание цинка в шлаке не вызывало проблем с его обработкой и сливом.

При работе на высокосвинцовистом сырье существенно возросло содержание свинца в черновой меди (с 0,03-0,05 до 0,5-1,2%). Так же увеличилось содержание Ag до 1440 г/т.

По результатам испытаний для переработки коллективного полиметаллического концентрата были приняты следующие оптимальные параметры: содержание топлива в брикете не более 7%, извести до 11,0%, расход КВС до 25000 $\text{нм}^3/\text{час}$, расход кислорода до 1000 $\text{нм}^3/\text{час}$, содержание в оборотных шлаках SiO_2 до 21% и CaO до 11%.

Проведенные испытания показали приемлемость технологии переработки полиметаллического сырья на ПАП с получением свинцо-цинковых возгонов, которые можно перерабатывать на предприятиях по производству цинка, вследствие относительно низкого содержания сурьмы и мышьяка.

На основании результатов испытаний и оценки эффективности переработки полиметаллических концентратов на ПАП с учетом проблем, возникших в ходе опытно-промышленных испытаний (высокие температуры отходящих газов и запыленность, повышенная загазованность в воздухе рабочей зоны, снижение эффективности работы электрофильтров, увеличение сопротивления контактных аппаратов цеха серной кислоты), было принято решение о техническом перевооружении медеплавильного цеха.

Для переработки полиметаллического сырья в медеплавильном цехе были возведены следующие объекты:

- техническое перевооружение охладителя газов плавильного агрегата;
- техническое перевооружение циклонов грубой очистки пыли конвертера №2 с установкой дополнительного охлаждения газов водой;
- техническое перевооружение газоходной системы от плавильного агрегата и конвертеров №№ 2 и 3 до газохода МПЦ-ЦСК с установкой дымососов;

- техническое перевооружение газоочистки конвертерного отделения медеплавильного цеха с установкой охладителей газов и газоимпульсной очистки поверхностей охлаждения;
- очистка газов конвертеров №№ 2 и 3 с установкой испарительного охлаждения;
- техническое перевооружение газоочистки конвертерного отделения медеплавильного цеха с установкой охладителей газов и газоимпульсной очистки поверхностей охлаждения;
- газоснабжение газоимпульсных установок;
- техническое перевооружение химводоподготовки МПЦ;
- техническое перевооружение газоходной системы МПЦ с установкой рукавного фильтра;
- техническое перевооружение склада меди МПЦ с устройством отделения затаривания пылей;
- установка резервных компрессоров;
- устройство кабельных линий от подстанции «Районная» до подстанции МПЦ;
- техническое перевооружение системы аспирации медеплавильного цеха.

В результате технического перевооружения медеплавильного цеха в конце первого квартала 2011 года началось комплексное опробование оборудования. После опробования с целью его подготовки для переработки полиметаллического сырья, начиная с 13 апреля 2011 года, на ПАП перерабатывали сульфидный брикет без полиметаллических концентратов.

Переработку полиметаллического брикета проводили в 2 этапа: на первом этапе кислород на плавильный агрегат не подавали. Технологическая схема переработки представлена на (Рисунок 20). Брикетирование полиметаллической шихты проводили с КБЖ на брикетной фабрике. Технологические газы ПАП подавали на очистку только после достижения ими температуры перед рукавным фильтром РИФ 4750 более 190 °С.

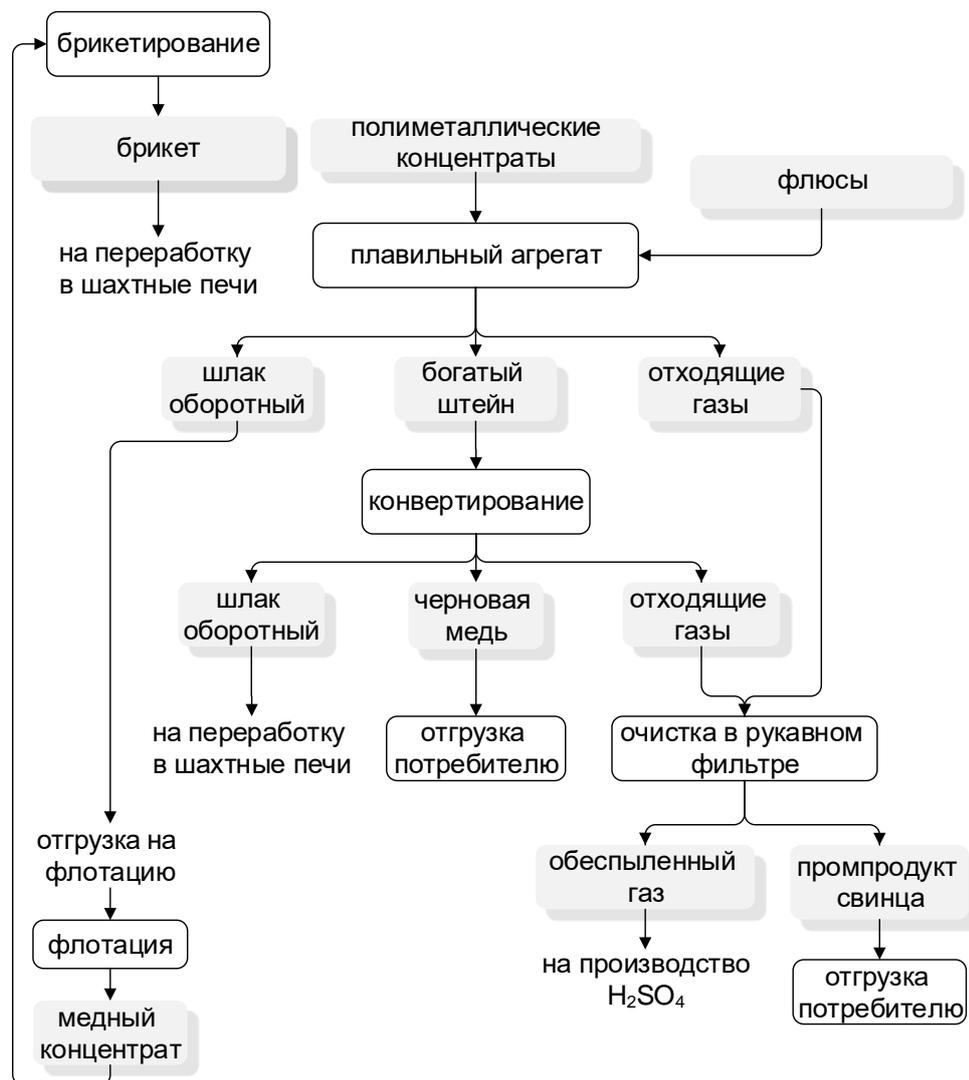


Рисунок 20 - Принципиальная технологическая схема переработки полиметаллических концентратов

В результате поиска оптимальных технологических параметров переработки полиметаллических концентратов был определен следующий состав шихты, %:

- полиметаллические концентраты 85-92%;
- известь-пушонка 8-9%;
- отсев антрацита 7-8% от массы шихты;
- расход КБЖ 10% от массы шихты.

Брикетирование проводили на 1-й и 2-й технологических линиях, давление в гидравлической системе прессы 260-280 кг/см². Получены брикеты

с прочностью на сброс 12-14 раз, прочность на сжатие 45-52 кг/см². Химический состав брикетов представлен в (таблице 16).

Переработку брикетированного полиметаллического концентрата в ПАП проводили в период с 23.04.2011 г. по 23.07.2011 г.:

- первый этап с 23.04.2011 г. по 30.06.2011 г. на дутье без обогащения кислородом;

- второй этап с 01.07.2011 г. по 17.07.2011 г. на дутье, обогащенном кислородом до 23,8%.

С 17.07.2011 г. по 23.07.2011 г. работу на ПАП осуществляли без обогащения дутья кислородом. Залив штейна, загрузку брикета и флюсов производили через загрузочное устройство. Загрузку конвертерной пыли через горловину. Слив шлака и богатой массы из плавильного агрегата производили через горловину.

Конвертерные газы после охлаждения в установках испарительного охлаждения очищали в рукавном фильтре. Очищенные газы направляли в цех серной кислоты. Газы шахтных печей после очистки в электрофильтрах и смешения с конвертерными газами также направляли в цех серной кислоты. Уловленную пыль уплотняли в установке вибрационного помола и затаривали в мягкие контейнеры типа «биг-бэг». Контейнеры отгружали потребителю в полувагонах.

Таблица 16 - Химический состав брикетов

Наименование материала	Химический состав, %				
	Cu	S	SiO ₂	Fe	CaO
Брикет полиметаллический	4,7-8,1	18,8-24,0	3,3-4,5	10,1-14,1	4,8-7,1
	Zn	Pb	As	Sb	
	14,1-15,2	19,5-22,4	0,1-0,2	0,07-0,19	

В ходе отработки технологических режимов была определена оптимальная последовательность подачи материалов в плавильный агрегат: для переработки полиметаллического брикета заливали в плавильный агрегат штейн в объеме 3-4 ковша (27-36 т). Затем подавали топливо в количестве 7-11% от массы штейна для прогрева ванны конвертера и достижения температуры газов 190 °С на входе в рукавный фильтр. После достижения

данной температуры производили загрузку полиметаллического брикета (через 15-20 минут после подачи топлива) в количестве 40-60 т, затем осуществляли подачу кварцита фракции 20-40 мм в количестве 20% от массы штейна и шихты. В конце операции подавали известь-пушонку в количестве 6-8% от массы шихты для повышения жидкотекучести шлаков в том случае, когда перерабатывали полиметаллический брикет, который был получен без добавки извести-пушонки в шихту.

Всего было переработано 7 476 т полиметаллического брикета со средним содержанием, %: 6,6 Cu, 14,5 Zn, 21,0 Pb, 20,1 S. Средний проплав полиметаллического брикета составил 136 т/сут., максимальный – 324 т/сут. Подачу газовой пыли в ПАП производили совками через горловину.

Расход дутьевого воздуха составлял 24300-28800 $\text{нм}^3/\text{час}$, в среднем 26500 $\text{нм}^3/\text{час}$. Расход кислорода в период 01.07.2011 г. по 17.07.2011 г. составлял 960-1080 $\text{нм}^3/\text{час}$, в среднем 990 $\text{нм}^3/\text{час}$. Степень обогащения дутья кислородом достигала 23,6%.

Слив шлаков производили через горловину. Температура шлаков составляла в среднем 1143 °С. Было получено 8 078 т шлака с составом, %: 1,8-6,4 Cu, 5,1-7,3 Zn, 1,9-3,1 Pb, 21,1-21,8 SiO_2 , 2,0-5,3 CaO. Слив богатой массы производили через горловину. Ее температура составляла 1085 °С. Состав богатой массы, %: 72,1-77,6 Cu, 0,4-1,6 Zn, 1,8-3,5 Pb, 17,4-19,1 S.

Содержание SO_2 в отходящих газах на входе в рукавный фильтр составляло 3,3-9,1%. Температура газа на входе в установку испарительного охлаждения во время плавки концентрата была в пределах 700-800 °С. В ряде случаев отмечена температура 860 °С. Запыленность технологического газа на входе в УИО ПАП достигала 23 $\text{г}/\text{нм}^3$. Средняя его запыленность на выходе из рукавного фильтра составила 0,02 $\text{г}/\text{нм}^3$.

Извлечение меди в богатую массу составило 86,8%; свинца в промпродукт свинца – 57,1%, в шлак 28,8%; цинка в промпродукт свинца – 24,8%, в шлак 51,4%.

Всего было получено 1 740 т промпродукта свинца. Его химический состав представлен в (таблице 17). Превышение содержания серы, мышьяка, сурьмы связано с расшихтовкой возгона свинца пылями охладителя газов ПАП. Без них возгоны удовлетворяли требованиям ТУ 1725–008–41848759–2010.

Таблица 17 - Химический состав промпродукта свинца

Наименование	Содержание, %						
	Pb	Zn	Cu	S	As	Sb	H ₂ O
промпродукт свинца по ТУ 1725–008–41848759–2010	не менее 33	не более 18	не более 2	не более 9	не более 0,4	не более 0,06	не более 3,0
Полученный промпродукт свинца	47,3	15,2	0,57	10,3	0,5-1,8	до 0,08	0,5

В ходе опытно-промышленных испытаний температура отходящих газов ПАП под напыльником и на входе в установку испарительного охлаждения была выше, чем на перовом этапе в 2008 году, что вызвано догоранием соединений свинца и цинка. Более высокая температура расплава и газов вызвали более интенсивный износ задней брони горловины ПАП.

Учитывая снижение качества черновой меди при опытно-промышленных испытаниях из-за повышения содержания свинца, при переработке полиметаллических концентратов получали белый матт, что позволяло значительно снижать в нем содержание свинца. Также проводили ее рафинирование путем подачи кварцита фракции 20-40 мм на поверхность расплава за 30 минут до готовности черновой меди в количестве 10 % от ее массы. Среднее содержание в ней свинца в период переработки полиметаллического брикета составило 0,208%. До переработки в марте 2011 г. среднее содержание свинца составило 0,026%. Так же увеличилось среднее содержание Ag с 570 г/т в марте до 908 г/т за период переработки полиметаллического брикета. Максимальное содержание Ag составило 2954 г/т.

Результаты, полученные при переработке полиметаллического брикета в ПАП, показали эффективность переработки полиметаллического сырья с использованием пироселекции на оборудовании, после его модернизации. Установки испарительного охлаждения позволяли охлаждать газы до температур, обеспечивающих их очистку в рукавном фильтре. Получаемы возгоны свинца по составу и свойствам пригодны для дальнейшей переработки на предприятиях цинковой отрасли. После замены фильтровальных рукавов на рукава из ткани РТФЕ, остаточная запыленность составляла 0,01-0,02 г/м³.

Расчеты по эффективности переработки полиметаллического сырья были выполнены за период, равный году, в условиях выхода на полную проектную мощность. Планировалось получить 32 632 т промпродукта свинца, с содержанием в нем цинка 12,1% или 3 958 т и с содержанием свинца 42,5% или 13 870 т.

Прямые затраты медеплавильного цеха увеличивались на 126 632 тыс. руб. Годовая выручка от переработки цинка и свинца в полиметаллическом сырье составила 260 530 тыс. руб. Таким образом, годовой результат от переработки полиметаллического сырья – положительный и составил 40 021 тыс. руб. Простой срок окупаемости – 5,4 года.

Для реализации данного проекта капитальные вложения, с учетом дополнительных работ, составили 729 296 тыс. руб. Дополнительная численность для реализации технического перевооружения с учетом мероприятий по оптимизации составила 81 человек.

Практика работы полиметаллических концентратов показала, что их брикетирование не дает значительного эффекта отгонки свинца и цинка. Для брикетирования использовалось связующее, что увеличивало себестоимость продукции. С другой стороны, на стадии загрузки полиметаллических концентратов в ПАП не хватало времени для их плавления из-за недостатка тепла. Поэтому было предложено вместо введения в брикет или шихту отсева антрацита, вдувать углеродсодержащий материал через фурму.

В ходе опытно-промышленных испытаний были получены следующие оптимальные параметры переработки. В агрегат СПК залили 30 т штейна и продували расплав углевоздушной смесью состава 0,3-0,35 кг/м³ дутья с расходом угля 500 кг/т штейна. В процессе продувки расплава воздухом загружали 60-100 т полиметаллического концентрата, а после его расплавления 10-16 т кварца и 3-4 т извести. Продувку вели до получения шлака и богатого штейна. После слива шлака и штейна в ПАП отставляли 30-35 т расплава и весь цикл, начиная с подачи углевоздушной смеси, повторяли снова. Среднее содержание диоксида серы в отходящих газах, пробы которых отбирали под напыльником периодически на протяжении всего процесса переработки, составило 7-9 % об. В процессе переработке не наблюдалось гетерогенизации расплава, после слива расплавов в агрегате не отмечено накопления тугоплавких непроплавленных остатков. Существенного изменения состава шлаков ПАП не зафиксировано. Извлечение свинца и цинка в возгоны увеличилось до 84 % и 44 % соответственно.

Полученные оптимальные параметры позволили организовать промышленную переработку полиметаллических концентратов производства ОАО «Сибирь-Полиметаллы» на ПАП в ООО «ММСК» с приемлемыми технологическими показателями.

По результатам испытаний выяснилось, что происходит значительный износ футеровки в фурменной области и уменьшается кампания агрегата. Это вызвало необходимость проведения исследований по увеличению срока службы плавильного агрегата при переработке полиметаллического сырья.

В настоящее время для увеличения срока службы агрегата используется запатентованная взрывобезопасная система охлаждения под разрежением (ВОПР).

4.2 Выводы по главе

1 Проведены опытно-промышленных испытания технологии комплексной переработки медно-свинцово-цинкового концентрата в агрегате совмещенной плавки-конвертирования и на основании полученных результатов реконструировано медеплавильное производства.

2 Определены оптимальные параметры промышленной переработки медно-свинцово-цинкового концентрата в агрегате СПК, которые позволили получить извлечение свинца и цинка в возгоны 84 % и 44 % соответственно при качестве черновой меди не ниже марки МЧ5 и качестве возгонов, удовлетворяющих требованиям цинковых заводов.

5 Стойкость фурменной стенки при воздействии высоких температур и способы увеличения кампании металлургического агрегата

5.1 Состояние вопроса по стойкости фурменной стенки и способам увеличения кампании печей

Продление срока эксплуатации плавильного агрегата при увеличении тепловой нагрузки определяется условиями образования гарнисажа на внутренней поверхности огнеупора. Гарнисаж на охлаждаемой поверхности появится, если температура огнеупора ниже температуры затвердевания расплава, т.е. ниже температуры плавления гарнисажа. Условия образования гарнисажа, в первую очередь, определяются гидродинамикой ванны, теплофизическими свойствами расплава, завихренностью дутьевого потока, которые оказывают влияние на коэффициент теплоотдачи от расплава (α_1). Последний, как правило, определяют по замеренным значениям величины плотности теплового потока (Вт/(м²·град.)):

$$\alpha_1 = \frac{q}{t_p - t_1}, \quad (19)$$

где: q – плотность теплового потока (тепловой поток) Вт/м², t_p – средняя температура расплава, °С, t_1 – температура поверхности огнеупора или плавления гарнисажа, °С.

Для агрегатов, осуществляющих продувку сульфидных расплавов, величина коэффициента теплоотдачи по данным [119] изменяется от 230 до 1500 Вт/(м²·град.). Большой разброс величины α_1 , видимо, объясняется тем фактом, что использование в уравнении (19) средней температуры расплава

является не всегда правильным. При вдувании в сульфидный расплав окислителя образуется область факела дутья с высокой температурой.

Прямые замеры температуры, выполненные Л.М. Шалыгиным [133], однозначно показывают, что в конвертере у фурменной стенки существует область с повышенной температурой. И для определения α_1 взамен t_p в уравнении (19) целесообразно использовать усредненную температуру факела дутья. В этом случае α_1 для конверторов разного типа хорошо укладывается в диапазон 100-300 Вт/(м²·град.) и совпадает с коэффициентом теплоотдачи, полученным по критериальным уравнениям для жидких металлов [134]. Коэффициент теплоотдачи от расплава существенно влияет на плотность теплового потока, который для охлаждаемых элементов, расположенных за защитным слоем материала (огнеупорный кирпич, графитовые и углеграфитовые блоки), составляет 1500-50000 Вт/м². Наименьшая величина теплового потока характерна для теплых охлаждаемых сводов, а максимальная – для охлаждаемых элементов за слоем материала с его коэффициентом теплопроводности более 20 Вт/(м град.).

Плотность теплового потока в условиях стационарного режима при наличии защитного слоя перед охлаждаемым элементом определяется выражением (Вт/м²):

$$q = \frac{t_p - \overline{t_{\text{охл}}}}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (20)$$

где: λ_i δ_i – коэффициент теплопроводности, Вт/(м град.), и толщина i -того слоя материала стенки, м; $\overline{t_{\text{охл}}}$ – средняя температура теплоносителя, град.; α_2 – коэффициент теплоотдачи от стенки охлаждаемого элемента к теплоносителю, Вт/(м²·град.).

При высокой плотности теплового потока и высоком значении теплового сопротивления защитного слоя имеет место износ огнеупора и снижение величины его теплового сопротивления. Причиной износа может быть, как скол огнеупора за счет термических напряжений, так и растворение его в расплаве. При достижении температуры затвердевания расплава на

поверхности огнеупора появляется гарнисаж. Начиная с этого момента при работе агрегата в стационарном режиме слой естественного гарнисажа должен сохранять свои значения.

Чем выше средняя эффективная теплопроводность огнеупорной стенки и выше величина скрытой теплоты фазового перехода затвердевания расплава, тем больше величина защитного слоя. Для увеличения величины средней эффективной теплопроводности слоя можно использовать оребрение [134-137] при условии его охлаждения, однако, применение традиционных видов охлаждения во взрывоопасных расплавах, невозможно.

Таким образом, освоение технологии переработки полиметаллического сырья потребовало принципиально нового подхода к решению вопроса повышения стойкости футеровки агрегата. Изменение способа предохранения огнеупорной футеровки агрегата невозможно без использования взрывобезопасных в отношении расплава систем охлаждения.

Из известных взрывобезопасных систем [139, 140] для плавильного агрегата СПК наиболее целесообразно использовать систему водяного охлаждения под разрежением (ВОПР) [141-149]. В настоящий момент отсутствуют данные о ее внедрении в промышленности, а информация [150] об использовании ВОПР оказалась недостоверной. По данным [151] эта система применялась для охлаждения различных узлов, но никогда не использовалась в фурменном поясе плавильного агрегата.

5.2 Выбор конструкции элементов, футеровки и параметров системы охлаждения

Применение охлаждения фурменной зоны в плавильном агрегате СПК потребовало разработки ряда новых решений. Имеющаяся на данный момент информация по системе охлаждения не позволяет определить параметры охлаждаемого элемента (длину обогреваемой части элемента), конструкцию элемента, способ футеровки, место установки элементов и др.

До настоящего времени отсутствуют данные об использовании охлаждения в зонах барботажа медного сульфидного расплава, не применяется оребрение футеровки на всю глубину, отсутствуют тепловые данные по работе системы ВОПР в промышленных условиях.

Охлаждаемые элементы, используемые в металлургических печах, являются частью конструкции агрегата, т.к. служат для увеличения кампании и выполняют функцию датчиков-тепломеров для определения уровня тепловой нагрузки.

Конструкция охлаждаемых элементов [152] была принята в виде трубчатого элемента; охлаждаемые элементы устанавливаются ниже и выше оси фурм, захватывая своим охлаждением область максимального разгара футеровки ПАП. Элементы устанавливаются между кожухом конвертера и огнеупором. Образующиеся зазоры заполняются теплопроводной огнеупорной пастой (мастикой). В качестве трубчатого элемента используется труба сплава МНЖ 5-1 наружным диаметром 55 мм, толщиной стенки 5 мм.

Охлаждаемые элементы со стороны расплава защищены слоем огнеупора толщиной 520 мм. Между рядами огнеупора установлено оребрение, которое имеет тесный контакт за счет крепления с наружной поверхностью элемента. Оребрение заканчивается на границе с расплавом.

Впервые в практике эксплуатации гарнисажных элементов решено использовать элементы, изготовленные из сплава меди. В качестве материала охлаждаемого элемента используется сплав МНЖ 5-1, трубы из которого обладают высокой теплопроводностью и имеют низкий коэффициент эквивалентной абсолютной шероховатости $K_s=0,0015$ мм [153], что снижает гидравлическое сопротивление системы ВОПР.

Охлаждаемые элементы, размещенные в фурменной зоне ПАП, первоначально не являются гарнисажными элементами, т.к. они защищены слоем огнеупора. По мере износа огнеупора и оребрения режим работы элемента может приблизиться к режиму гарнисажного элемента.

Чем выше теплопроводность защитного слоя, тем большая толщина футеровки сохранится перед охлаждаемыми элементами. Однако, отечественная огнеупорная футеровка обладает низким коэффициентом теплопроводности [154].

Для увеличения средней эффективной теплопроводности защитного слоя нами предложено двухстороннее оребрение (Рисунок 21) [155].

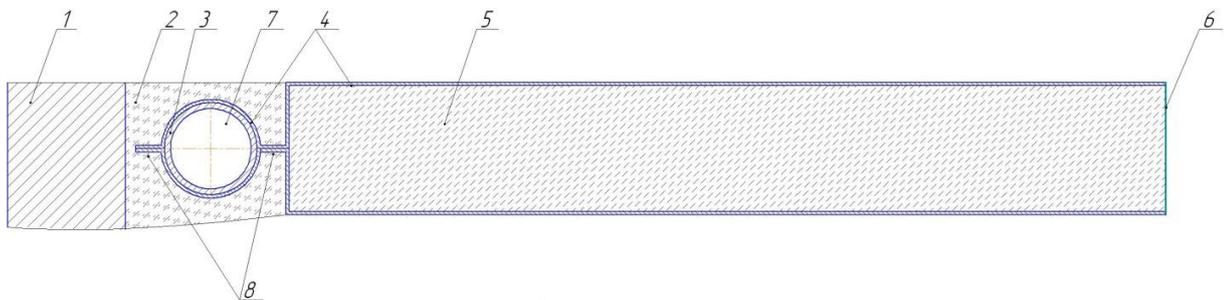


Рисунок 21 - Футеровка с оребрением огнеупора:

1 – кожух печи; 2 – теплопроводный материал; 3 – стенка охлаждаемого элемента; 4 – слой теплопроводного материала; 5 – огнеупор; 6 – огневая поверхность; 7 – сечение элемента для прохода теплоносителя; 8 – крепление.

В металлургии, где огнеупор контактирует с высокотемпературным расплавом, оребрение по всей глубине футеровки не применяется. На суммарное тепловое сопротивление стенки оказывает влияние теплопроводность слоя. Чем выше средняя эффективная теплопроводность слоя, тем вероятнее наличие на ее поверхности гарнисажа ($\lambda_{ср.эф.} =$

$\sum_{i=1}^n \lambda_{l,i} m_{l,i}$, где: $\lambda_{l,i}$, $\lambda_{\text{ср.эф.}}$ – теплопроводность слоя, средняя эффективная теплопроводность многослойной стенки, $m_{l,i}$ – объемная доля слоя).

Задачами обребрения при пуске дутья являются отвод тепла в пусковой период и сглаживание температурного поля огнеупора.

Система ВОПР реализует течение охлаждающей воды под давлением ниже атмосферного. Такое течение является новым способом охлаждения и для него отсутствуют методики расчетов, хотя отдельные вопросы теории течения воды в системе ВОПР в литературе рассмотрены [149].

5.3 Методика проведения исследования

Монтаж элементов в фурменной зоне производился в текущий или капитальный ремонт ПАП. На первом этапе один трубчатый охлаждаемый элемент располагался ниже оси фурм, а пять элементов выше. В дальнейшем ниже и выше оси фурм сплошным рядом устанавливали по два элемента, а остальные выше оси фурм устанавливали через ряд огнеупорного кирпича. Таким образом, в плавильном агрегате количество элементов из сплава МНЖ 5-1 составило 12 штук.

На работающей системе охлаждения проводились исследования по определению потерь давления на трение в охлаждаемом элементе из сплава МНЖ 5-1, для чего на охлаждаемом элементе были установлены вакуумметры и мановакуумметры. Длина обогреваемого участка охлаждаемого элемента составляла 16,75 м. Переменной величиной являлась тепловая нагрузка, а скорость движения потока поддерживалась на постоянном уровне $W=0,85-1,1$ м/с. По замеренным перепадам давления на трение рассчитывался гидравлический уклон (потери на трение на участке длиной 1,0 м):

$$i = \frac{\Delta P}{l_{\text{обог}}}, \quad (21)$$

где ΔP - перепад давления на обогреваемом участке.

На (Рисунок 22) приведена схема расположения охлаждаемых элементов с оребрением в ПАП.

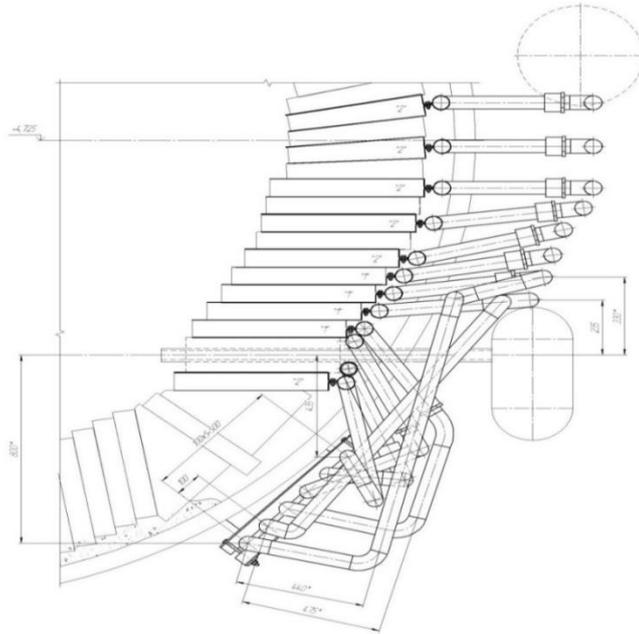


Рисунок 22 - Принципиальная схема расположения медных пластин в фурменном поясе ПАП

Для контроля температурного поля огнеупора в период пуска в огнеупор первого ряда выше фурменного кирпича у фурмы по центру, ширине и толщине огнеупора установили вольфрам-ренийвые и хромель-алюмелевые термопары. Схема расположения термопар в огнеупоре приведена на (Рисунок 23).

На первом этапе исследований применялось стальное оребрение толщиной 3 мм, а затем медное толщиной 3 мм.

После монтажа охлаждаемых элементов и футеровки ПАП они включались в схему системы ВОПР (Рисунок 24).

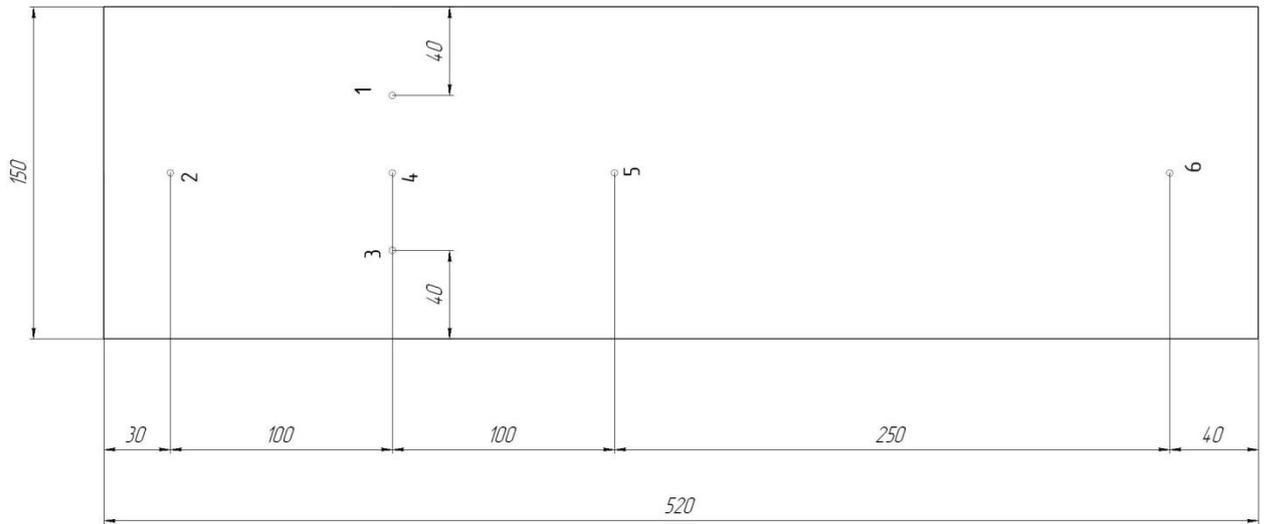


Рисунок 23 - Схема расположения термомпар в огнеупорном кирпиче (точка 2 около огневой поверхности)

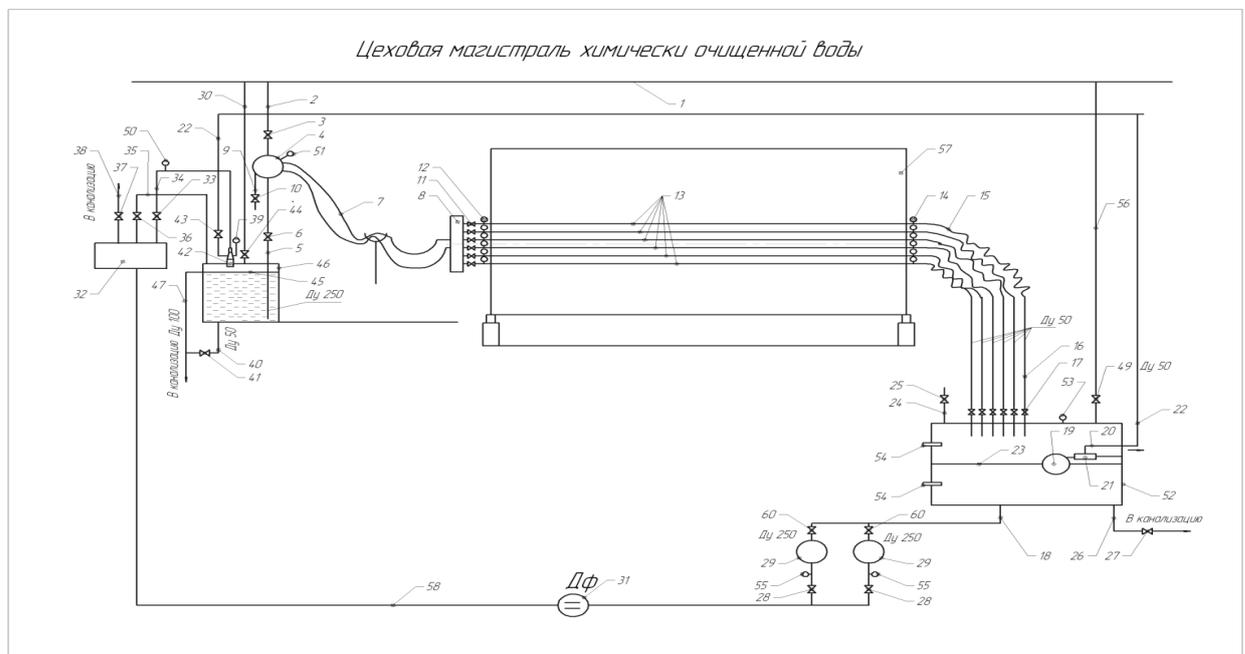


Рисунок 24 - Принципиальная схема ВОПР ПАП

где: 1 – цеховая магистраль подачи воды; 2 – линия пуска системы ВОПР; 3 – нержавеющая задвижка на линии пуска; 4 – стационарный коллектор; 5 – всасывающая линия; 6 – обратный пластинчатый клапан; 7 – резиноканевый рукав; 8 – коллектор; 9 – аварийная линия опорожнения коллектора; 10 - кран; 11 – нержавеющий кран (2"); 12 – вакуумметр; 13 – охлаждаемый элемент; 14 – вакуумметр; 15 – резиноканевый рукав (2"); 16 – стационарная отводящая линия; 17 – нержавеющий вентиль; 18 – линия всаса насоса; 19 – поплавок; 20 – линия всаса пара и воздуха; 21 – клапан; 22 – линия удаления паровоздушной

смеси; 23 – линия уровня воды в вакуумном шкафе; 24 – линия сброса воздуха; 25 – вентиль; 26 – линия опорожнения вакуумного шкафа; 27 – кран; 28 – электромагнитная задвижка; 29 – насос; 30 – магистраль подачи воды в питающую емкость; 31 – дисковая нормальная диафрагма; 32 – коллектор напорного водоснабжения системы ВОПР; 33 – вентиль; 34 – линия подачи воды на эжектор; 35 – линия возврата воды в питающую емкость; 36 – вентиль; 37 – вентиль; 38 – линия сброса в канализацию; 39 – вакуумметр; 40 – линия аварийного опорожнения питающей емкости; 41 – кран; 42 – эжектор; 43 – обратный пластинчатый нержавеющий клапан $D_y 2''$; 44 – вентиль; 45 – уровень воды; 46 – питающая емкость; 47 – магистраль поддержания постоянного уровня; 49 – вентиль; 50 – манометр; 51 – вакуумметр; 52 – вакуумный шкаф; 53 – вакуумметр; 54 – датчики температуры; 55 – манометр; 56 – линия заполнения; 57 – конвертер; 58 – нагнетательная линия насоса; 60 – задвижки нержавеющие $D_y = 250$ мм.

Для определения уровня теплового воздействия на элементы использовался калориметрический метод. Согласно расчету, гидравлическое сопротивление каждого охлаждаемого элемента примерно одинаково и погрешность определения расхода теплоносителя одного элемента по (22) составляет не более 1%:

$$V_i = \frac{\sum_{i=1}^n V_{\Sigma}}{n}, \quad (22)$$

где V_i – расход теплоносителя каждого элемента, $m^3/ч$; V_{Σ} – показания расходомера системы, $m^3/ч$; n – число элементов.

Расход и температура теплоносителя, давление нагнетания насоса, разрежение на входе и выходе элементов, разрежение в вакуумном шкафе контролировались постоянно, а замеры толщины футеровки периодически. Общее количество тепла, получаемое одним элементом, определялось по формуле (23):

$$Q_i = cV_i\rho_i\Delta t_i. \quad (23)$$

где: c – удельная теплоемкость потока, ккал/(кг·град); V_i – расход теплоносителя на один элемент; ρ_i – плотность потока, кг/м³; Δt_i – перепад температуры в элементе, град.

Тепловой поток на элемент (кВт/м²) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{Q_i}{F_{эл}}. \quad (24)$$

Площадь элемента принималась равной половине площади наружной поверхности элемента. Все тепло к элементу поступает радиально и в расчете теплового потока рассматривается половина площади наружной поверхности элемента.

5.4 Результаты исследований

За период исследований проведены 4 кампании, при максимальном сроке кампании агрегата СПК 203 суток.

Элементы из сплава МНЖ 5-1 не имели отложения солей на внутренней стенке (использовалась техническая вода). Максимальный уровень тепловой нагрузки на элементы составил 75 кВт/м², при этом не имели питинговой коррозии, что свидетельствует о возможности их длительной эксплуатации.

В процессе исследований определено оптимальное место расположения охлаждаемых элементов. Было установлено, что фурменный пояс агрегата выше и ниже оси фурм требует сплошного охлаждения, поэтому выше и ниже оси фурм сплошным рядом установили 4 элемента с оребрением. Остальные элементы установили через ряд огнеупора с оребрением.

Наружная поверхность охлаждаемого элемента имеет тесный контакт с высоко теплопроводным материалом, а наружная поверхность огнеупора

имеет контакт с теплопроводным материалом из меди, что обеспечивает отвод тепла с поверхности огнеупора.

Оребрение было установлено по всей толщине и длине фурменного пояса. Образующийся на огневой поверхности гарнисаж обеспечивал защиту огнеупора см. (Рисунок 25). При изменении внешних условий теплообмена возможен режим работы ПАП, когда весь слой гарнисажа расплавится и будет иметь место уменьшение толщины слоя футеровки, но скорость этого уменьшения намного ниже скорости разгара огнеупора без охлаждения.

На (Рисунке 26) приведены данные скорости разгара футеровки по ломковому замеру при средней эффективной теплопроводности слоя. При расчете теплопроводности рассматривались два слоя оребрения и огнеупорный кирпич. Теплопроводность огнеупора принималась как теплопроводность нового огнеупора [152]. На (Рисунок 27) приведены данные температуры огнеупора со стальным оребрением 3 мм и данные температуры огнеупора других авторов.

Как видно из (Рисунок 27) температура огнеупора с оребрением ниже температуры огнеупора без охлаждения и с охлаждением без оребрения на 200 °С. Вероятно, более низкая температура огнеупора является причиной уменьшения скорости износа огнеупорной футеровки (Рисунок 27). Методом решения сопряженных задач [156] при переходном процессе выполнены расчеты при контакте тел с разной температурой. Оребрение из меди или сплава МНЖ 5-1 позволяет на 100-300 °С понизить температуру огнеупора по сравнению со стальным оребрением и обеспечить отвод тепла в пусковой период до 18-25 кВт/м². Замеры температуры и теплового потока при стальном оребрении показали, что тепловой поток, проходящий через огнеупор на расстоянии 230 мм от огневой поверхности, уменьшается на 75%, переходя на оребрение. Переход на медное оребрение толщиной 3 мм привел к увеличению теплосъема с поверхности элемента в два раза по сравнению со стальным оребрением.



Рисунок 25 - Вид фурменного пояса после 1,5 месяца эксплуатации

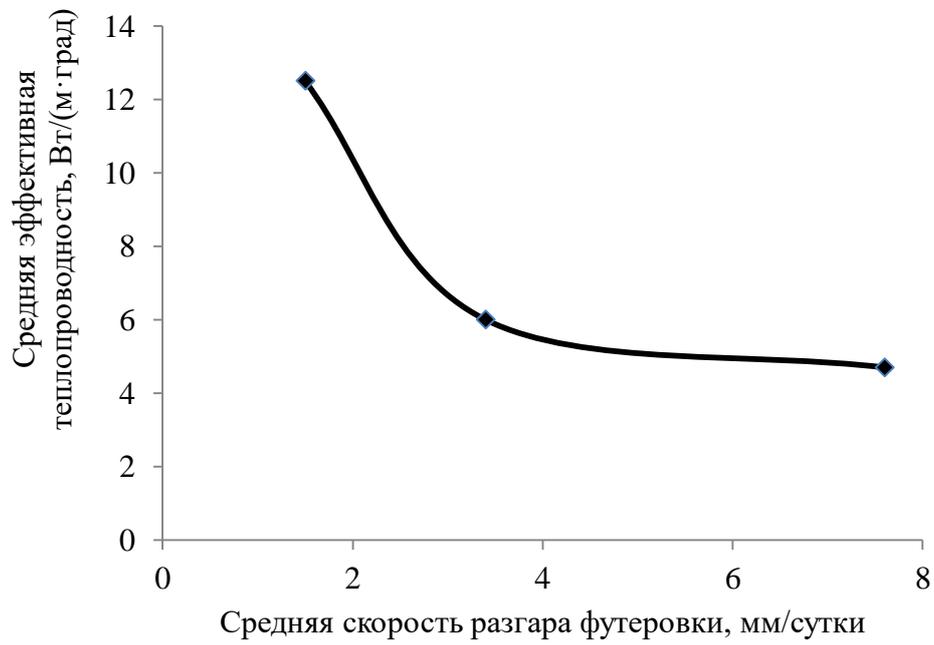


Рисунок 26 - Зависимость скорости износа огнеупорной футеровки от теплопроводности

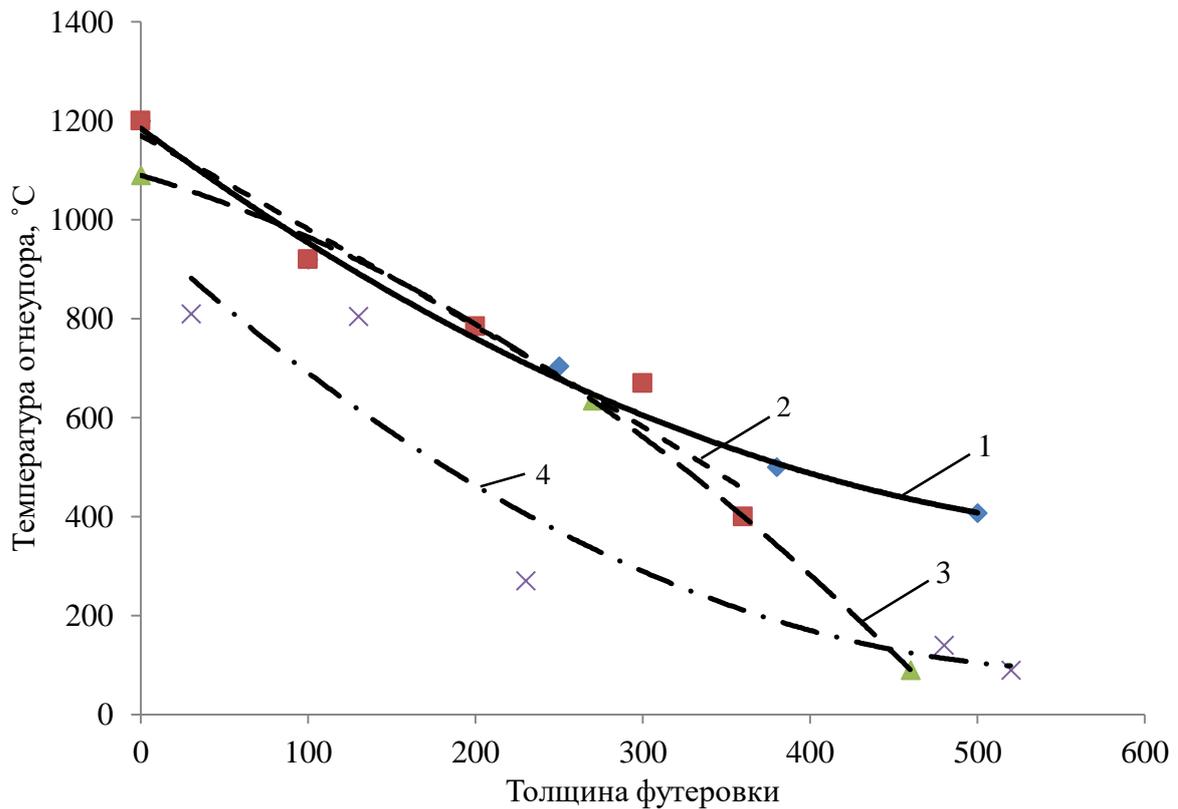


Рисунок 27 - Зависимость температуры огнеупора от его толщины: где 1, 2 – медный конвертер; 3 – медно-никелевый конвертер; 4 – медный конвертер с охлаждением и оребрением.

Полученные данные при футеровке с медным оребрением свидетельствуют о снижении скорости разгара. Замеры величины оставшегося слоя огнеупора и теплового потока перед остановкой агрегата на текущий ремонт свидетельствуют о том, что в зоне барботажа скорость разгара огнеупора и величина тепловой нагрузки не коррелирует по высоте фурменного пояса (Рисунок 28). Применение футеровки с оребрением увеличивает теплосъем с огнеупора, снижая его температуру.

Пуск агрегата в работу после сушки и прогрева футеровки осуществлялся продувкой шлака и штейна. Толщина футеровки перед охлаждаемыми элементами на момент пуска 520 мм. Замер футеровки после суток пускового периода показал, что величина слоя футеровки составила 530-540 мм.

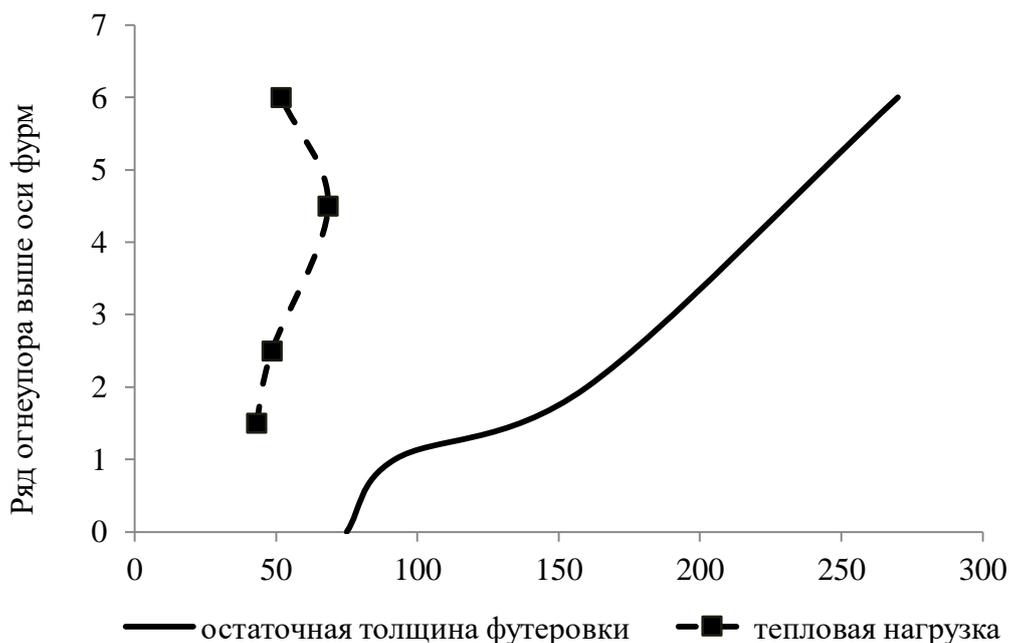


Рисунок 28 - Характер изменения среднего разгара и средней тепловой нагрузки по высоте и длине фурменного пояса плавильного агрегата (остаточная толщина футеровки, мм; тепловая нагрузка, кВт/м²)

Максимальный тепловой поток в пусковой период зафиксирован на четвертом элементе располагающемся на высоте 325 мм выше оси фурм, который составил 43,16 кВт/м². На другие элементы уровень теплового потока для данного периода изменялся в диапазоне 26,98-28,32 кВт/м². Тепловой поток в период простоя агрегата изменялся в диапазоне 4,83-10,79 кВт/м², и обусловлен излучением тепла от расплава и его переходом из огнеупора. После суток пускового периода тепловой поток увеличился и составил 22-28 кВт/м².

Пульсирующий характер дутья обуславливает нестационарный тепловой режим гарнисажа и футеровки, но эти колебания по величине теплового потока на воздушном дутье носят незначительный характер (5,0-7,0 кВт/м²).

Переход агрегата на работу с обогащенным по кислороду дутьем до 24-27,4% обусловил рост тепловой нагрузки до 62,8 кВт/м².

Через 60 суток работы конвертера с охлаждением фурменной стенки величина оставшегося слоя огнеупора составила 360-400 мм, а максимальный уровень тепловой нагрузки – 85 кВт/м².

Система водяного охлаждения под разрежением в насосном варианте представляет две самостоятельные схемы, одна из которых – подача теплоносителя к охлаждаемым элементам и отводом теплоносителя в вакуумный шкаф, а другая – насосная установка (Рисунок 30). Схема подачи теплоносителя к охлаждаемым элементам включает в себя параллельные и последовательные линии системы, определяемые суммарным гидравлическим сопротивлением. Взаимосвязь двух схем реализуется через разрежение во всасывающем шкафе. Разрежение во всасывающем шкафе определяется из уравнения Бернулли:

$$\frac{P_{\text{ш}}^{\text{в}}}{\gamma} = H_{\text{воды}}^{\text{ш}} + \frac{P_{\text{н}}^{\text{вс}}}{\gamma} - \frac{W_{\text{вс}}^2}{2g} (1 + \xi_{\text{вс}}). \quad (25)$$

А выражение расхода через W дают:

$$\frac{P_{\text{ш}}^{\text{в}}}{\gamma} = H_{\text{воды}}^{\text{ш}} + \frac{P_{\text{н}}^{\text{вс}}}{\gamma} - \frac{Q^2 \cdot 8}{\pi^2 q d_{\text{вс}}^4} (1 + \xi_{\text{вс}}). \quad (26)$$

Анализ и расчеты гидравлического сопротивления линий охлаждаемых элементов и всаса насоса показали, что гидравлическое сопротивление всаса насоса в 5-10 раз превышает сопротивление линий охлаждаемых элементов. Для снижения гидравлического сопротивления всаса насоса и увеличения его кавитационного запаса определено минимальное гидравлическое сопротивление всаса, что для ВОПР плавильного агрегата дает диаметр всаса около 250 мм. На основании расчетов для ВОПР выбран насос 1К-100-65-250. Скорость истечения воды по отводящим линиям в вакуумный шкаф для системы ВОПР отвечает условиям истечения жидкости, что для ВОПР дает (м/с):

$$W_{\text{ш}}^{\text{в}} = \sqrt{\frac{(P_{\text{ш}}^{\text{в}}/\gamma \pm \Delta h) 2g}{\sum(\xi_{\text{под}} \xi_{\text{ох.э}} \xi_{\text{отв}})}} \quad (27)$$

где: Δh – разность геодезических отметок расположения уровня воды в питающей емкости и уровня воды в вакуумном шкафе, м; + - отметка воды в вакуумном шкафе ниже отметки уровня воды в питающей емкости; – - отметка воды в вакуумном шкафе выше отметки уровня воды в питающей емкости.

Если выразить сопротивление тракта одного элемента через b_i , то:

$$b_i = \frac{8}{\pi^2 g d_i^4} \left(\lambda \frac{l}{d} + \sum \xi_{\text{мест}} \right). \quad (28)$$

Расход воды по одной линии составит ($\text{м}^3/\text{с}$):

$$Q_i = \sqrt{\frac{P_{\text{III}}^B / \gamma \pm \Delta h}{b_i}}. \quad (29)$$

Приведенные выражения на основании уравнения Бернулли рассматривают течение однофазной жидкости, а в работе [149] не учитывают газовыделение из воды, растворенного в ней воздуха. Выделение газовой фазы из воды обусловлено снижением давления от питающей емкости до вакуумного шкафа и повышением температуры потока в охлаждаемых элементах, что приводит к дополнительному газовыделению и образованию пара. Образование вследствие газо-паро-выделения двухфазного потока приводит к изменению плотности и динамической вязкости жидкости.

Наиболее широко употребляемым способом определения режима течения двухфазного потока в горизонтальной трубе является диаграмма Бейкера [157]. Различия в положении границ линий при переходе от одного режима течения к другому объясняется различными условиями. Для пузырькового режима течения истинное объемное содержание газовой фазы составляет до 25-35%.

Рассмотрим адиабатическое течение воды с пузырьками воздуха в горизонтальной трубе постоянного сечения. Содержание растворенного воздуха в воде принимаем равновесным, подчиняющемуся закону Генри:

$$C = C_H \frac{P}{P_H}, \quad (30)$$

где C -количество воздуха, содержащего в 1 литре воды; индекс « n » относится к параметрам при нормальном давлении; C_n - является функцией температуры согласно (Таблица 18).

Таблица 18 – Зависимость растворимости воздуха в воде согласно закона Генри

t, °C	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100
C_n	28,6	25,2	22,4	20,1	18,3	16,7	15,4	13,2	11,4	9,8	6,0	0,0

Из таблицы видно, что масса воздуха, способного раствориться в воде, незначительна по отношению к массе воды. Исходя из этого примем, что рассматриваемое адиабатическое течение является и изотермическим.

На входе всасывающей линии вода содержит определенное количество выделившегося воздуха. Введем условную величину давления $P=P_{max}$, при котором весь выделившийся воздух при данной температуре снова растворится в переносящей его воде согласно закона Генри.

Количество воздуха в виде пузырей в начальном сечении равно изменению количества растворенного воздуха в воде при сбросе давления от P_{max} до P :

$$\Delta C = C_n \frac{P_{max} - P}{P_n}. \quad (31)$$

Обозначим через x отношение объема пузырей к объему переносящей их жидкости (вода + растворенный воздух), тогда получим:

$$X = \Delta C \frac{P_n T}{P T_n} 10^{-3} = C_n \left(\frac{P_n}{P} - 1 \right) \frac{T}{T_n} 10^{-3}, \quad (32)$$

где T – абсолютная температура в К.

Приведенные объемы воздуха и воды связаны соотношением:

$$j_q = j_L C_n \left(\frac{P_{max}}{P} - 1 \right) \frac{T}{T_n} 10^{-3}. \quad (33)$$

Примем, что процесс растворения воздуха в воде не приводит к изменению объема последней, которое в правой части уравнения представляет собой потери давления на ускорение потока. Тогда $j_L = \text{const}$.

Примем, что скорость пузырей воздуха и воды ($v_q=v_L$) при отсутствии относительного проскальзывания.

Приведенный расход всего потока:

$$j = j_L + j_q = j_L \left[1 + \left(\frac{P_{max}}{P} - 1 \right) \frac{T}{T_H} C_H 10^{-3} \right]. \quad (34)$$

Величина $\rho_{см}$ связана с плотностями воздуха и воды выражением:

$$\rho_{см} = \alpha \rho_q + (1 - \alpha) \rho_L, \quad (35)$$

где α – истинное объемное газосодержание потока, выражается:

$$\alpha = \frac{j_q}{j_q + j_L} = \frac{C_H \left(\frac{P_{max}}{P} - 1 \right) \frac{T}{T_H} 10^{-3}}{1 + C_H \left(\frac{P_{max}}{P} - 1 \right) \frac{T}{T_H} 10^{-3}}. \quad (36)$$

Зная истинное объемное газосодержание потока можно определить удельный вес (плотность) потока и внести поправки в уравнения для сплошной жидкости.

Наличие газовыделения в потоке обуславливает образование двухфазного потока. Конструкция подающей линии организована таким образом, чтобы разрежение на входе в охлаждаемый элемент составляло около 15 кПа, а газовыделение около 2-3%. По мере движения теплоносителя в охлаждаемом элементе и его нагреве газовыделение к выходу из охлаждаемого элемента составляет 7-8%, а на входе в вакуумный шкаф достигает 12-14%. Среднее значение истинного объемного газосодержания для ПАП составило 7%. Истинное объемное паро-газосодержание, которое определяет пузырьковый режим течения воды, согласно диаграммы, принят 25%. Таким образом, чтобы к выходу из охлаждаемого элемента сохранился пузырьковый режим течения количество пара, образующееся на всей длине обогреваемого элемента ПАП, не должно превышать $\Delta X = (25 - 7) = 18\%$. Полученные данные¹ свидетельствуют, что интенсивность теплообмена увеличивается за счет процесса парообразования.

¹ Данные получены А.А. Гальнбеком, Н.М. Барсуковым – публикуются впервые

Одним из показателей системы ВОПР, определяющим возможность ее использования для элементов металлургии, является коэффициент теплоотдачи от стенки к теплоносителям. В мировой практике и теории имеются незначительные данные об особенностях теплообмена при течении воды в круглых каналах под давлением ниже атмосферного. В работе [148] указывается, что показатели теплообмена превышают аналогичный показатель при течении воды под давлением.

Работа системы ВОПР на ПАП позволила проанализировать и объяснить некоторые особенности в системе. В технике подобная разновидность течения не встречается и данных, характеризующих этот процесс, не обнаружено. На ПАП система ВОПР применяется для охлаждения гарнисажных элементов и элементов за слоем огнеупора. Возникновение процесса кипения в трубчатом элементе системы ВОПР начинается на стенке элемента, когда температура внутренней поверхности элемента достигает температуры насыщения. Температура насыщения определяется разрежением в полости элемента и действующей тепловой нагрузкой. Как правило, эта температура составляет 65-75 °С. В процессе работы гарнисажного элемента в металлургических агрегатах, температура его стенки достигает указанного уровня, т.е. стенка трубчатого элемента является центром парообразования. По всей длине окружности элемента происходит образование пузырьков пара. На (Рисунок 29) образование пузырьков характеризуется увеличением коэффициента теплоотдачи. После образования пленки пара коэффициент теплоотдачи сохраняет свои значения. Образование парового слоя на поверхности элемента чем-то сравнимо с режимом пленочного кипения при кризисе теплообмена второго рода двухфазного потока. Однако, в системе ВОПР имеет место значительный недогрев теплоносителя до температуры насыщения, а при недогретой до температуры насыщения воде, ее течение устойчиво, так как имеет место контакт недогретой воды с паром и его конденсация. Для конденсации пара в системе ВОПР ПАП предусмотрены конденсаторы пара.

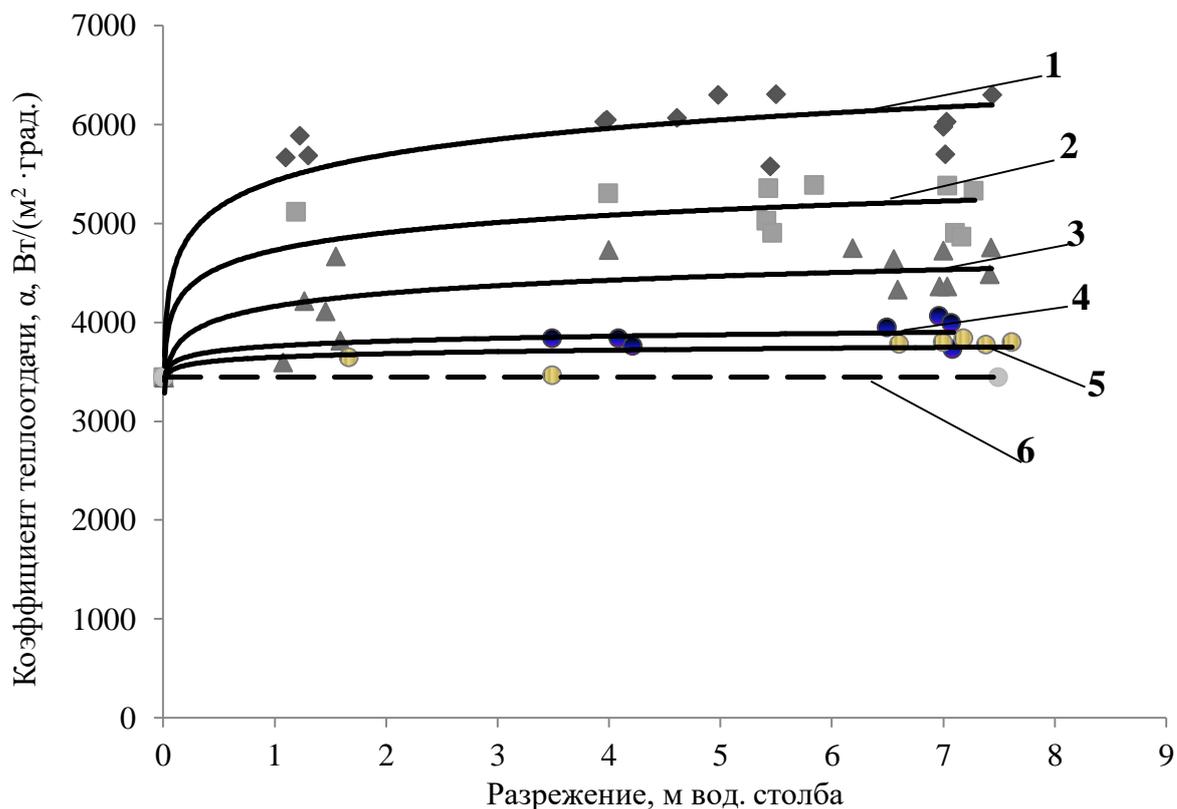


Рисунок 29 - Зависимость коэффициента теплоотдачи от разрежения в системе ВОПР при постоянной скорости течения воды $W \approx 0,9$ м/с:

1- $q=400$ кВт/м²; 2 - $q=300$ кВт/м²; 3- $q=200$ кВт/м²; 4- $q=100$ кВт/м²; 5- $q=50$ кВт/м²; 6- по уравнению сплошной жидкости.

Вероятно, паровая пленка, турбулизирующая пристенный слой, может существовать в системе ВОПР до критических значений теплового потока. Определение уровня критического значения ранее не проводилось и однозначно ответить на этот вопрос затруднительно без специальных исследований.

Турбулизация пристенного слоя за счет паровой пленки при постоянстве коэффициента теплоотдачи позволила предположить, что различие коэффициента теплоотдачи в системе ВОПР обусловлено расходом части подводимого тепла на образование паровой пленки. Различие в коэффициентах теплоотдачи при течении сплошной жидкости и теплоносителя в системе ВОПР обусловлено расходом части тепла на образование паровой пленки. Разница в коэффициентах теплоотдачи определяет долю теплового потока, идущего на парообразование. На

основании предположения составлен тепловой баланс элемента, а доля увеличения съема тепла обусловлена паровыми пузырьками.

Примем $\left(\frac{\alpha_{\text{вопр}}}{\alpha_{\text{конвекции}}} - 1\right)$, доля количества тепла, идущего на обогреваемом элементе на процесс парообразования. Количество тепла, получаемое на длине обогреваемого элемента, составит:

$$Q_{\text{э}} = q\pi d_{\text{нар}} l_{\text{обог}}. \quad (37)$$

Если тепло поступает радиально, то площадь теплового воздействия составляет $\frac{1}{2}$ всей площади элемента, а количество тепла, идущего на парообразование будет определяться выражением:

$$Q_{\text{пар}} = q \frac{\pi d_{\text{нар}} l_{\text{обог}}}{2} \left(\frac{\alpha_{\text{вопр}}}{\alpha_{\text{конвекции}}} - 1\right). \quad (38)$$

В уравнении теплового баланса это тепло расходуется на образование и нагрев пузырей пара:

$$Q_{\text{пара}} = 3600 \frac{\pi d_{\text{вн}}^2}{4} \rho_n w_q r \Delta x, \quad (39)$$

где: ρ_n – плотность пара; w_q – скорость дрейфа пузырей; r – скрытая теплота парообразования.

Скорость дрейфа пузырей определяем по формуле Арманда [155] определяется:

$$w_q = 1,4 \frac{(v_q)^{1/5}}{v_L} \left(1 - \frac{v_L}{v_q}\right)^5, \quad (40)$$

где $v_L = \frac{1}{\rho_L}$; $v_q = \frac{1}{\rho_q}$ – удельный объем жидкости и газа.

Из уравнения теплового баланса получаем $l_{\text{обог}}$:

$$l_{\text{обог}} = \frac{900 d_{\text{вн}}^2 \rho_L w_q r \Delta x}{q d_{\text{нар}} \left(\frac{\alpha_{\text{вопр}}}{\alpha_{\text{конвекции}}} - 1\right)}. \quad (41)$$

Для плавильного агрегата используются элементы 55×5 мм. При газовыделении 7% и действующий тепловой нагрузке $q=100\,000$ ккал/м² из графика соотношения $\frac{\alpha_{\text{вопр}}}{\alpha_{\text{конвекции}}} = 1,2$, длина обогреваемого участка элемента при сохранении пузырькового режима течения смеси составит $l_{\text{обог}}=18,6$ м.

Таким образом, для ПАП первоначально принято последовательное соединение двух элементов при их длине 13,5 м, а затем 18 м.

Принятые условные обозначения к расчетам:

$\frac{P_{\text{ш}}^{\text{в}}}{\gamma}$ - разрежение в вакуумном шкафе;

γ - удельный вес жидкости ($\gamma = \rho q$);

$H_{\text{воды}}^{\text{ш}}$ - уровень воды в вакуумном шкафе;

$\frac{P_{\text{н}}^{\text{вс}}}{\gamma}$ - разрежение на всасе насоса;

$W_{\text{вс}}$ - скорость движения воды во всасывающем трубопроводе насоса;

$\xi_{\text{вс}}$ - гидравлическое сопротивление всасывающего трубопровода ($\xi_{\text{вс}} = \lambda \frac{l}{d} + \sum \xi_{\text{мест}}$);

Q - расход воды;

$d_{\text{вс}}$ - внутренний диаметр всасывающего трубопровода;

$W_{\text{ш}}^{\text{в}}$ - скорость истечения воды в вакуумный шкаф;

$\xi_{\text{под}}, \xi_{\text{ох.э}}, \xi_{\text{отв}}$ - гидравлическое сопротивление подающей линии, охлаждаемого элемента и отводящей линии;

j_L, j_g - приведенный расход воды и газа;

$P_{\text{max}} = P_{\text{атм}}$ (в нашем случае);

P - абсолютное давление в элементе, вакуумном шкафе;

$P = P_{\text{атм}} - P_{\text{разрежения}}$;

$\rho_{\text{см}}, \rho_{\text{п}}, \rho_{\text{г}}$ - плотность смеси, воды, газа (воздух);

q - тепловая нагрузка на элемент;

$\alpha_{\text{вопр.}}, \alpha_{\text{конвекции}}$ - коэффициент теплоотдачи от стенки к теплоносителю

в системе ВОПР и по критериальной зависимости $N_{\text{н}} = 0,023 Re^{0,8} Pr^{1/3}$;

$Q_{\text{пара}}$ - количества тепла на образование пара.

Специфика варианта ВОПР_н сводится к способу приведения водяного потока в движение (способа передачи ему энергии). В системе ВОПР_н передача энергии осуществляется за счет разности пьезометрических напоров на входе

и выходе жидкости из элементов. При этом пьезометрический напор в конечном сечении трактов всегда ниже, чем на входе. В насосном варианте полный напор насосной установки обеспечивает течение жидкости. Для устойчивой работы насоса необходимо иметь на его всасе давление не ниже некоторого минимально допустимого, чтобы не произошло срыва всасывания насоса.

Рассмотрим принципиальную схему системы ВОПР_н плавильного агрегата (Рисунок 30). На этой схеме охлаждаемые элементы плавильного агрегата (Пл) представлены совокупностью параллельных линий. Начальным сечением I-I каждого тракта является поверхность воды в питающей емкости (ПЕ), а выход отводящих линий элементов в вакуумном шкафе – сечением II-II. Состояние вакуумного шкафа (ВШ), т.е. разрежение в нем и уровень жидкости, определяются суммарными свойствами системы трактов – блоком всасывающей линии (1), блоком отводящей линии (2). Насосная установка (Н) является движущей силой потока и определяет согласование сопротивления трактов и характеристики насосной установки. При стабильной работе системы расход воды, определяемый напорной характеристикой насоса, всегда равняется суммарному расходу воды через все охлаждаемые элементы. Несмотря на то, что характеристика насоса и сети не являются жесткими, способность системы к самовыравниванию увеличивается при наличии эжектора. Особенно это заметно при воздействии на охлаждаемые элементы изменяющейся тепловой нагрузки.

Условно принципиальную схему ВОПР можно разделить на питающую емкость (ПЕ), всасывающий блок 1, состоящий из всасывающего трубопровода и стационарного коллектора (КС), блока отводящей линии 2, вакуумного шкафа (ВШ), всасывающей линии насоса 3, насосной установки (Н) и нагнетательной линии насоса (Рисунок 30). Из уравнения Бернулли для сечения I-I и II-II имеем:

$$\frac{P_{\text{ВШ}}}{\gamma_{\text{см}}} = H_{\text{II-II}} - H_{\text{I-I}} + \frac{w_{\text{отв.л}}^2}{2g} (1 + \sum \xi), \quad (42)$$

где: $P_{вш}$ – разрежение в газовом пространстве вакуумного шкафа, $W_{отв.л.}$ – средняя скорость истечения потока в шкаф, $\gamma_{см}$ – удельный вес смеси, $H_{п-п}$ и $H_{г-г}$ – высотные отметки расположения уровня воды в питающей емкости и открытых отверстий отводящих линий в вакуумном шкафу, $\sum \xi$ – суммарное сопротивление трактов элемента.

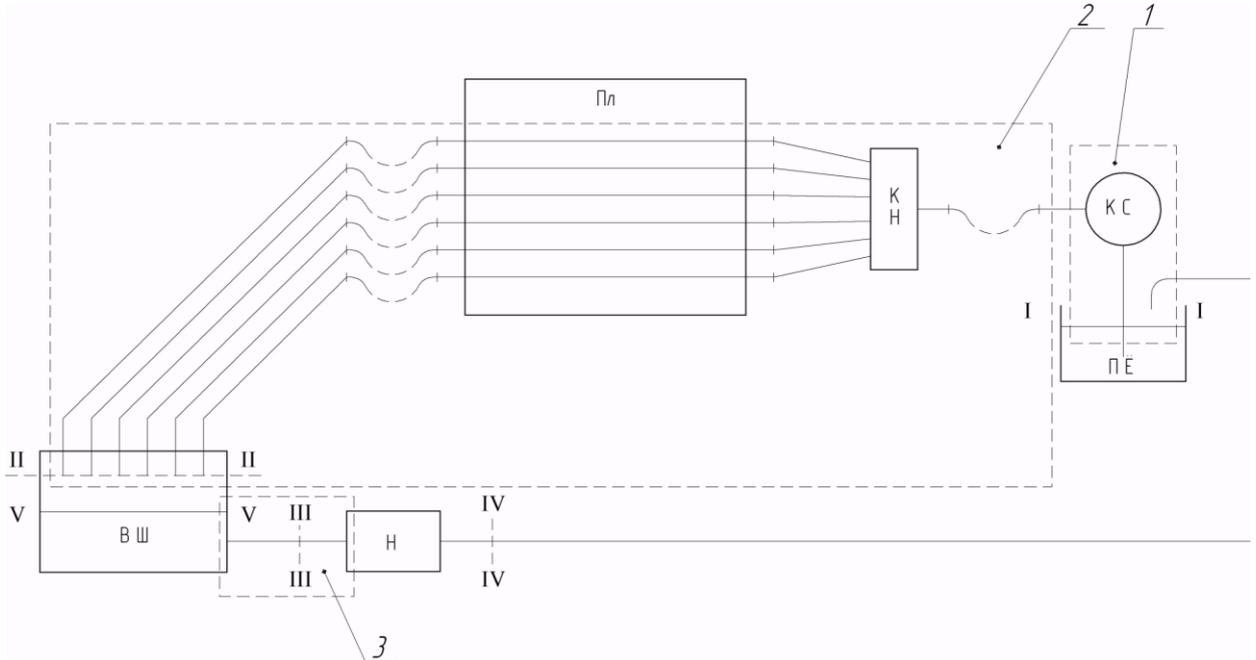


Рисунок 30 - Принципиальная схема системы ВОПР

Система водяного охлаждения под разрежением ВОПР_(н) в насосном варианте с вакуумным шкафом представляет собой две самостоятельные схемы: одна представлена трактами элементов, всасывающими и отводящими линиями, а другая – самой насосной установкой [152]. Взаимосвязь этих схем реализуется через разрежение во всасывающем шкафу. Характеристика сети насосной установки относительно слабо зависит от величины разрежения во всасывающем шкафу. Даже при значительном изменении разрежения во всасывающем шкафу, разность пьезометрических напоров на концах всей сети относительно мала по сравнению с другими параметрами сети. Работа насосного тракта мало зависима от параметров трактов самих элементов, хотя гидравлическое сопротивление элементов определяет рабочую точку системы и скорость движения потока.

Газовая полость всасывающего шкафа является буферной емкостью, определяющей то или иное запаздывание при взаимодействии трактов элементов и насосной установки. Исходя из особенностей соединения двух разных схем в одну вся система $ВОПР_{(H)}$ при высоких объемах газо- и паровыделения может обладать тенденцией к неустойчивости и должна быть весьма чувствительна к различным возмущениям.

Возможность самовыравнивания в системе $ВОПР_{(H)}$ определяется тем фактом, что величина разрежения в газовом объеме вакуумного шкафа влияет как на расход воды в линиях элементов, так и на производительность насосной установки. Величина разрежения в вакуумном шкафе изменяется с изменением уровня воды в нем. При снижении расхода воды в линиях элементов по сравнению со средним расходом и при сохранении неизменной производительности насосной установки уровень воды в шкафе будет понижаться. Это вызовет увеличение газового объема в шкафе, что приведет к росту разрежения. Увеличение разрежения в шкафе приведет к увеличению расхода потока в элементах. Система перейдет в новое равновесие.

Производительность насосной установки также зависит от разрежения в шкафе, но эта зависимость очень слаба для центробежных насосов с большой высотой всасывания. Увеличение разрежения в вакуумном шкафе приводит к росту полного напора насосной установки и, следовательно, к снижению ее производительности. Приход системы $ВОПР_{(H)}$ к новому состоянию происходит при новых значениях параметров системы.

В системе $ВОПР_{(H)}$ по мере увеличения разрежения по длине канала и повышения температуры теплоносителя, под действием тепловой нагрузки растет газосодержание потока. Выделение газовой фазы из воды, вследствие уменьшения давления и повышения температуры теплоносителя, согласно закону Генри-Дальтона, должно снизить растворимость воздуха в воде и привести к возникновению двухфазного потока.

Течение воды под давлением ниже атмосферного (разрежение, вакуум) является новым направлением в гидравлике. Многие вопросы такого течения

не изучались и не освещены в литературе. Расчеты по закону Генри показывают, что газосодержание потока в системе ВОПР_(н) при действии на охлаждаемый элемент тепловой нагрузки ≤ 400 кВт/м² может достигать 12-15%.

Проведенные многодневные холодные испытания системы ВОПР_(н) показали, что имеет место большое несоответствие между объемом газа, который теоретически должен был бы выделиться из воды в объеме вакуумного шкафа и разрежением в нем. Оборудование системы и вакуумного шкафа датчиками разрежения температуры газовой и жидкой фазы позволили впервые получить данные работы системы ВОПР_(н) в условиях нестационарной работы охлаждаемых элементов в фурменной зоне плавильного агрегата.

На (Рисунок 31) представлена номограмма работы вакуумного шкафа и насосной установки. На начальной стадии продувки расплава разрежение в вакуумном шкафе остается практически неизменным. Тепловая нагрузка на охлаждаемый элемент в этот период изменяется мало и имеет тенденцию к росту. Уровень тепловой нагрузки на охлаждаемый элемент в этот период соответствовал тепловому потоку 26,5 кВт/м². Дальнейшее увеличение тепловой нагрузки в течение 15 минут до 30 кВт/м² обусловило снижение расхода насосной установки на 0,3-0,4 м³/ч (график б). Рост тепловой нагрузки привел к снижению расхода потока по охлаждаемым элементам в вакуумный шкаф и росту разрежения в шкафе с 60 кПа до 72 кПа (график а). После повышения разрежения в вакуумном шкафе его значение начинает снижаться и через 15 минут оно достигает чуть меньшую величину, чем в начальный момент возмущения. Снижение разрежения в вакуумном шкафе обуславливает увеличение расхода насосной установки с 37,0 м³/ч до 37,5 м³/ч.

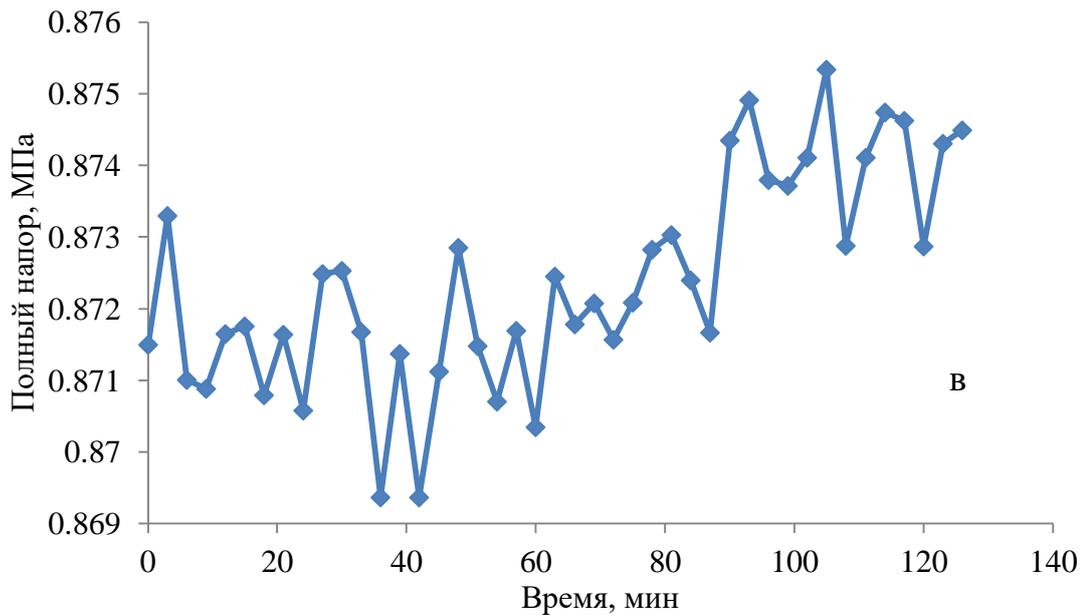
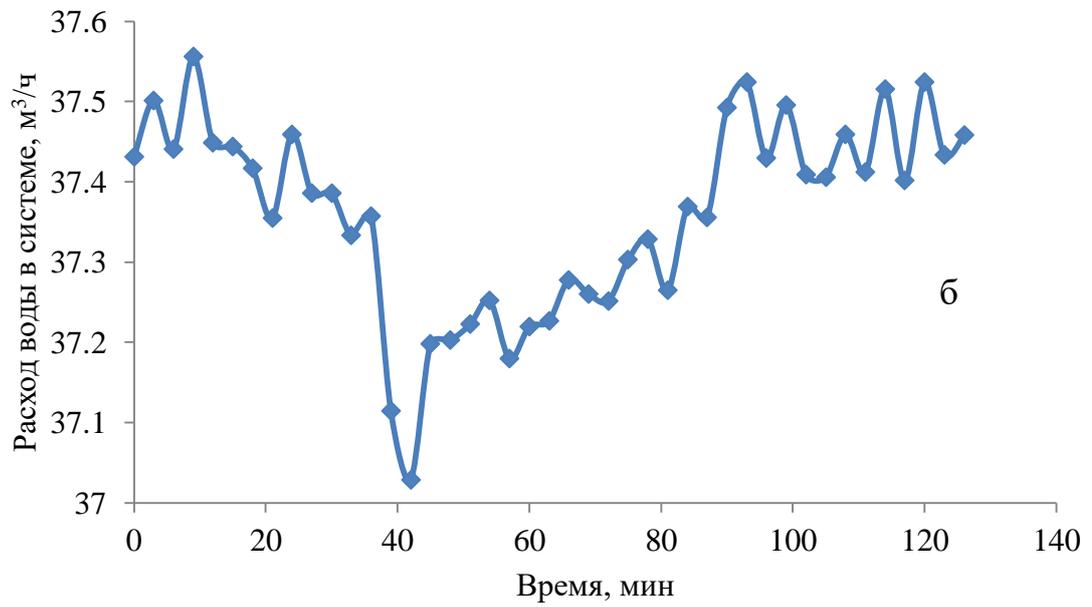
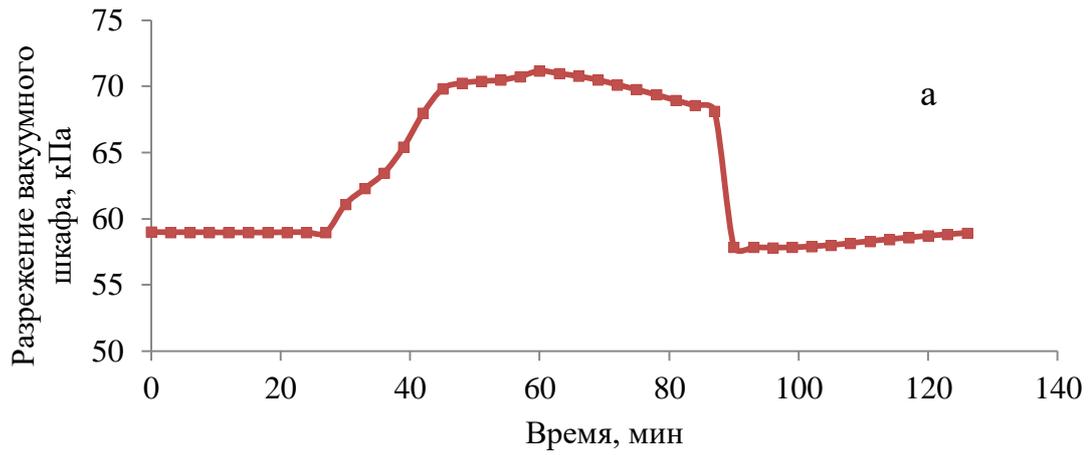


Рисунок 31 - Номограмма работы системы ВОПР_(н) в нестационарных условиях

Специфика варианта ВОПР_(н) сводится к способу приведения водяного потока в движение (способа передачи ему энергии). В системе ВОПР_(н) передача энергии осуществляется за счет разности пьезометрических напоров на входе и выходе жидкости из элементов. Уровень воды в ПЕ находится ниже отметки расположения самого нижнего охлаждаемого элемента. Такое расположение уровня воды в ПЕ всегда гарантирует наличие разрежения в охлаждаемых элементах.

При снижении давления ниже атмосферного из воды выделяется растворенный в ней воздух. Выделяющийся воздух равномерно распределен по сечению потока, образуя пузырьковый режим течения теплоносителя. На входе в охлаждаемый элемент создается минимальное газовыделение, обеспечивая максимальную длину обогреваемого элемента. Истинное объемное газосодержание потока изменяется по длине элемента при снижении абсолютного давления и температуры потока. При течении потока с недогревом, когда температура ядра потока значительно ниже температуры насыщения образуется пар, который конденсируется в ядре потока. В системе ВОПР_(н) температура стенки элемента приближается к температуре насыщения уже при тепловом потоке $5,0 \text{ кВт/м}^2$. Образовавшийся пар находится в виде тонкой пленки на стенке трубы, но он практически весь конденсируется в ядре потока до ВШ. Количество выделившегося воздуха и пара не должно превышать 25% объемного газосодержания для сохранения пузырькового режима течения потока.

Теплообмен при течении воды под разрежением можно разделить на несколько этапов:

- снижение давления обуславливает выделение из воды растворенного в ней воздуха. Пузыри воздуха равномерно заполняют все сечение потока и слабо влияют на коэффициент теплоотдачи;

- по мере увеличения тепловой нагрузки за счет теплопроводности в тонком пристенном слое при низкой температуре насыщения начинают образовываться ядра парообразования. Образование пара в виде тонкой

пленки идет по всей длине окружности элемента. Процесс парообразования увеличивает коэффициент теплоотдачи;

- по мере увеличения тепловой нагрузки и разрежения в элементе рост паровых пузырей и теплота испарения начинают доминировать в процессе теплообмена и коэффициент теплоотдачи принимает постоянное значение;

- по мере роста паровых пузырей и их дрейфа в недогретое ядро потока пузыри схлопываются, процесс образования и схлопывания паровых пузырей происходит непрерывно.

Поток теплоносителя в системе ВОПР_(н) в большей степени оказывает влияние на коэффициент трения и расход воды, поступающей в ВШ. Увеличение тепловой нагрузки на элементы отражается на гидравлическом сопротивлении системы (Рисунок 32).

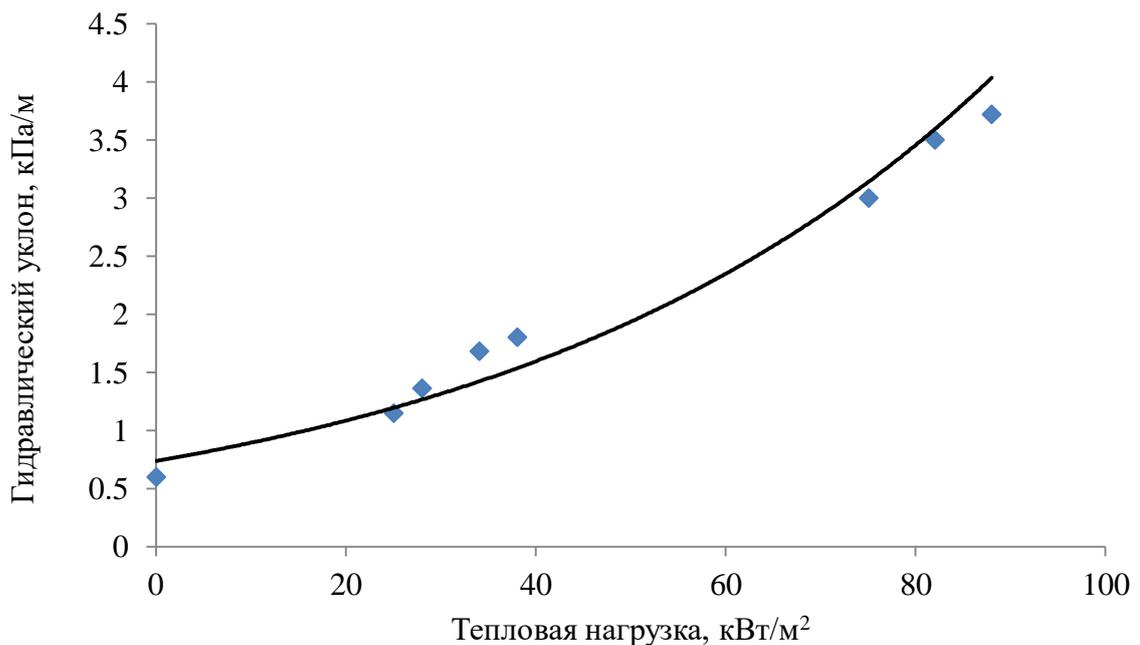


Рисунок 32 - Зависимость гидравлического уклона в системе ВОПР ПАП от тепловой нагрузки

Гидравлическое сопротивление существенно увеличивается с изменением тепловой нагрузки, что должно приводить к изменению расхода теплоносителя. Полученные данные показывают, что при низкой тепловой нагрузки и объеме паро-газовыделения не более 12%, температура ядра потока

на 10-15 °С ниже температуры насыщения. При тепловой нагрузке более 75 кВт/м² температура ядра потока близка или превышает температуру насыщения, а гидравлический уклон значительно превышает данные по этому показателю при среднем уровне тепловой нагрузки. В летний период, когда на вход в систему подается вода с температурой 28-35 °С в отдельные периоды температура ядра потока превышает температуру насыщения, а истинное объемное газо-паросодержание достигает критических значений, что ухудшает работу системы ВОПР. Все указанные факторы влияют на уменьшение расхода воды, обуславливающее уменьшение поступления воды в ВШ, что приводит к понижению уровня воды в ВШ. При этом происходит снижение уровня воды в ВШ и открытие клапана эжектора. Открытие клапана приводит к увеличению разрежения в ВШ и увеличению общего расхода воды в элементах.

Таким образом, системе охлаждения свойственен нестационарный режим ее работы, т.е. уровень воды в ВШ является усредненной величиной при многофакторных воздействиях. Колебание уровня в ВШ происходит около среднего значения уровня, что обеспечивает стабильную работу системы.

5.5 Результаты промышленных испытаний системы ВОПР

Для плавки медно-свинцово-цинкового промпродукта характерны более высокие температуры, чем при конвертировании медных штейнов, в связи с подачей обогащенного кислородом дутья (23,4-28,9 %, среднее 24 %).

Система ВОПР при испытаниях обеспечила взрывобезопасность эксплуатации конвертера при прогаре охлаждаемых элементов [155].

Прогоревшие элементы выше и ниже места прогара были заполнены расплавом медного штейна на расстоянии 6-7 м и 1,8 м соответственно.

С целью увеличения кампании ПАП и его производительности с момента внедрения системы ВОПР проводилась доработка ее основных узлов на плавильном агрегате «Победа». Запуск доработанной системы с двенадцатью охлаждаемыми элементами состоялся 18.11.2013 г. одновременно с пуском ПАП после текущего ремонта, во время которого они были установлены (Рисунок 33). Во время испытаний медесодержащие материалы и флюсы из расходных бункеров подавали в плавильный агрегат через загрузочное отверстие. Мелкий уголь или другой углеродсодержащий материал вдували через фурмы пневмокамерным насосом. Богатый штейн и шлак сливали через горловину в ковши и направляли на дальнейшую переработку: штейн на конвертирование до черновой меди, а шлак на обеднение. Отходящие из горловины газы плавильного агрегата через напыльник с испарительным охлаждением и пылевую камеру поступают в термосифонный охладитель и далее на тонкую очистку в рукавный фильтр. После очистки газы направляются в сернокислотный цех.

Для футеровки фурменного пояса использовался огнеупорный кирпич марки ПХСУ-7 производства компании ООО «Группа Магнезит».

ВОПР ПАП имел охлаждающие элементы между кожухом агрегата и огнеупорной футеровкой [159]. Двенадцать элементов из стали МНЖ5-1 охлаждались от системы водяного охлаждения под разрежением в насосном варианте. Элементы были установлены по всей длине со стороны фурменного пояса ПАП. Один элемент находился ниже фурменных труб, а одиннадцать – выше. При этом часть охлаждаемых элементов находилась выше уровня расплава.

Для увеличения скорости отвода тепла с поверхности огнеупора, контактирующей с расплавом, горизонтально, между кирпичами, были установлены медные пластины из меди марки МЗ [155]. Всего было установлено 16 слоев пластин, 2 слоя ниже фурм и 14 – выше фурм. Их

геометрические размеры совпадали с размерами огнеупорного кирпича. Для увеличения теплопередачи от пластин к охлаждаемым элементам использовалось болтовое соединение, обеспечивающее плотное прилегание медных пластин к охлаждаемым элементам.

По состоянию на 10.06.2014 г. минимальная толщина огнеупорного кирпича на ПАП составила 170 мм, максимальная – 200 мм (Рисунок 34).

11.06.2014 г. произошёл прогар этого охлаждаемого элемента ВОПР. Расплав богатого штейна затянуло в охлаждаемый элемент, который при охлаждении образовал твердую массу. Она препятствовала его дальнейшему течению по этому трубному элементу. Взрывов и хлопков зафиксировано не было. Прогоревший элемент был отключен от системы охлаждения. При следующем запуске ПАП произошел выход расплава в области стыка труб отглушенного элемента с наружи агрегата, после чего он был выведен на ремонт. По итогам работы ПАП с системой ВОПР, кампания фурменного пояса составила 6 месяцев и 23 суток, что позволило не проводить один ремонт по замене огнеупорного кирпича фурменного пояса ПАП.

Для сравнения показателей работы системы ВОПР были выбраны периоды без работы ВОПР (17.07.2013-31.10.2013 гг., Рисунок 35) и с работой системы (18.11.2013-11.06.2014 гг. Рисунок. 34). В (Таблица 19) представлены сравнительные данные по работе на ПАП с установленной системой ВОПР.

Из представленных данных следует, что внедрение системы ВОПР, при увеличении производительности по переработанному штейну (на 56 %), шихте (на 19 %) и клинкеру (17 %), позволило снизить скорость износа футеровки.

В результате эксплуатации системы ВОПР ПАП уменьшение прямых затрат составило 6 922 тыс. рублей, в т.ч. за счет текущих ремонтов (огнеупор) 2 920 тыс. рублей и за счет связующего (КБЖ) 3 732 тыс. рублей. За счет сокращения времени простоя агрегата, дополнительная выручка от переработки клинкера составила 3 182 тыс. рублей.

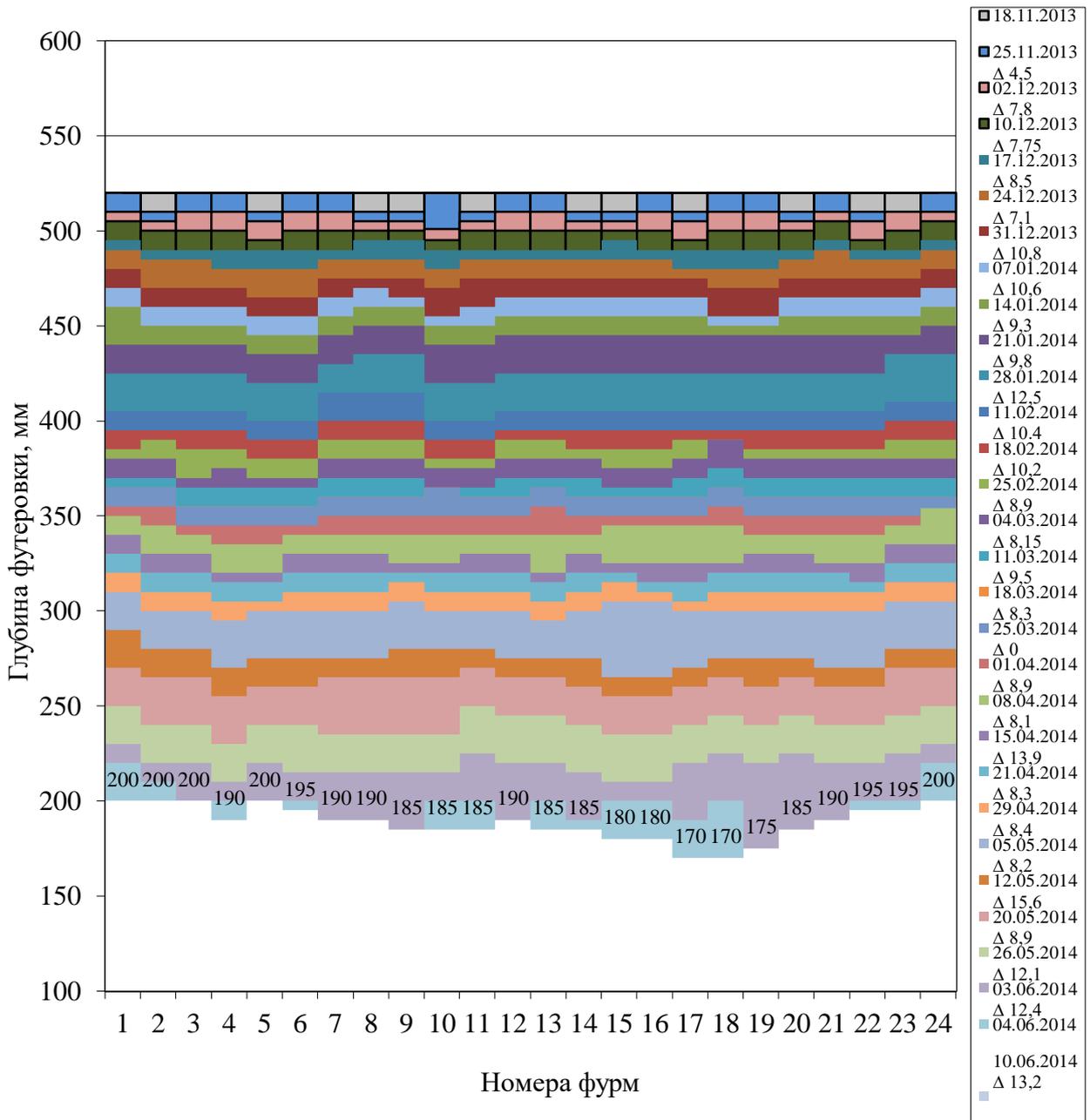


Рисунок 34 - Динамика изменения глубины футеровки в районе фурменного пояса конвертера № 1 за период 18.11.2013-11.06.2014 гг.

Годовой результат от внедрения системы ВОПР на агрегате составил 10 105 тыс. рублей, с учетом налога на прибыль – 8 084 тыс. рублей. При капитальных вложениях на внедрение системы ВОПР 5 296 тыс. рублей, простой срок окупаемости составит 0,7 лет (приложение 1).

Во время капитального ремонта ПАП в ноябре 2013 года были установлены новые бронеплиты из чугуна. После пуска ПАП с системой ВОПР 18.11.2013 г. в эксплуатацию происходило термомеханическое разрушение задней бронеплиты.

19.03.2014 г. ПАП был остановлен для её замены. 24.03.2104 г. он был запущен в работу с водоохлаждаемой задней бронеплитой, подключенной к существующей системе ВОПР ПАП (Рисунок 33).

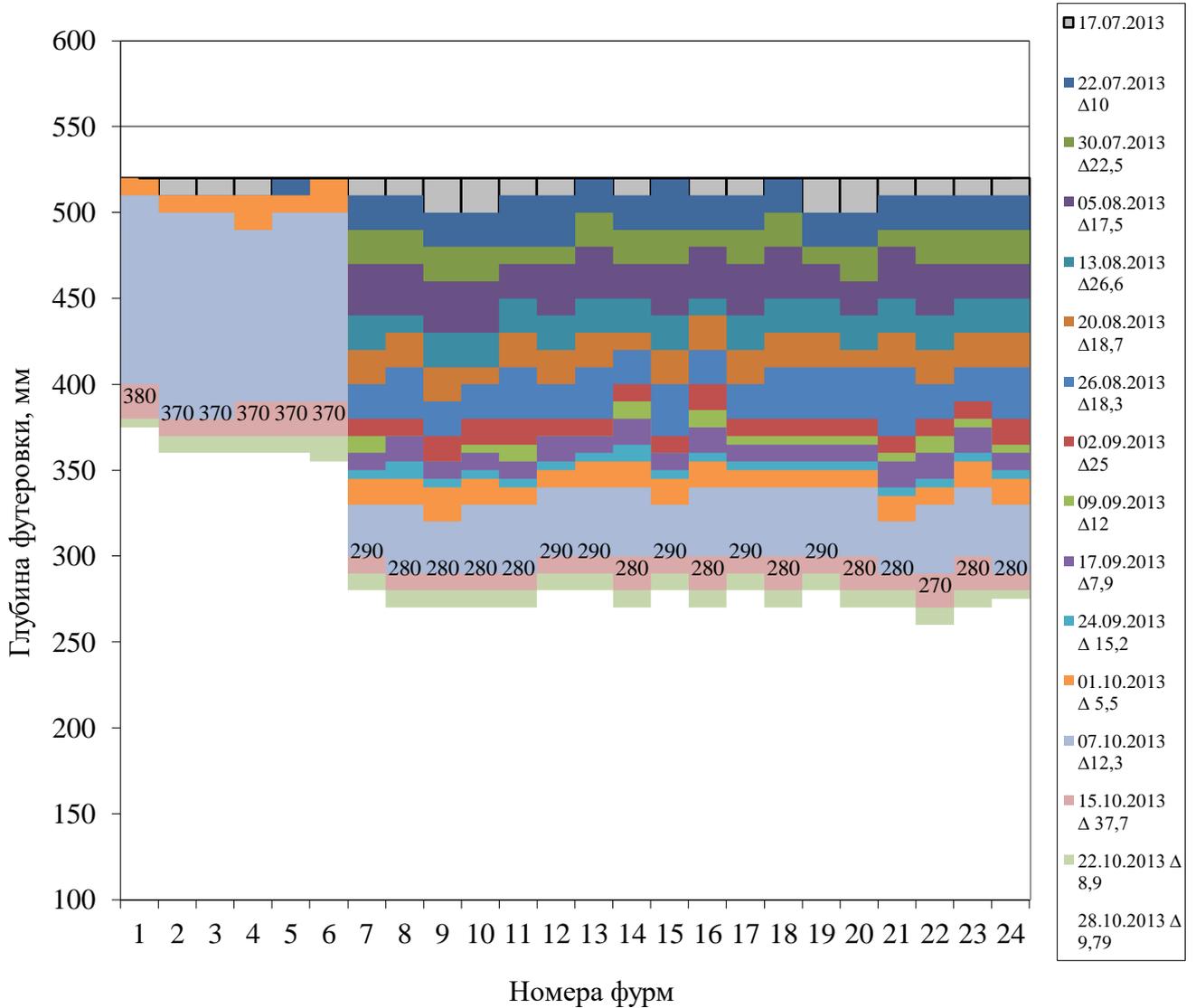


Рисунок 35 - Динамика изменения глубины футеровки в районе фурменного пояса конвертера № 1 за период 17.07.2013-31.10.2013 г.

Таблица 19 – Сравнение показателей эксплуатации ПАП с ВОПР

Наименование	Ед. изм.	без ВОПР	с ВОПР
Продолжительность работы	сут.	107	205
Переработано штейна	т	12117	36363
Переработано шихты	т	20899	47636
в т.ч. клинкера	т	4915	11076
Доля клинкера в шихте	%	24	23
Производительность по штейну	т/сут.	113	177
Производительность по шихте	т/сут.	195	232

Наименование	Ед. изм.	без ВОПР	с ВОПР
Производительность по клинкеру	т/сут.	46	54
Начальная глубина фурменного пояса	мм	520	520
Средняя глубина фурменного пояса после выхода на ремонт	мм	273	188
Скорость износа футеровки в районе фурменного пояса	(мм/сут.)	2,3	1,6

По результатам эксплуатации ПАП с ВОПР разработана программа по устранению причин выхода из строя бронеплиты горловины, которая предусматривает предварительную фильтрацию охлаждающей воды оборотного водоснабжения медеплавильного цеха, а также разрабатывается проект по установке системы охлаждения нагретой воды ВОПР. Система будет включать два контура охлаждения: первый контур будет иметь теплообменники и циркуляцию на хим. очищенной воде; второй будет иметь охлаждение воды за счёт градирен. Это позволит исключить отложение взвесей и солей жесткости на поверхностях теплообмена и емкостях системы.

5.6 Выводы по главе

- 1 Показана возможность использования взрывобезопасной системы охлаждения (ВОПР) для увеличения кампании агрегата СПК.
- 2 Определены параметры системы ВОПР и охлаждаемых элементов для разработки рабочего проекта системы охлаждения агрегата СПК.
- 3 Разработан новый способ футеровки с оребрением фурменной зоны агрегата СПК с системой ВОПР.
- 4 Проведены промышленные испытания системы ВОПР с новым видом футеровки фурменной зоны и определены ее тепловые характеристики.

Максимальный уровень тепловой нагрузки соответствует 320-325 мм выше оси фурм.

5 Испытания охлаждающих элементов системы ВОПР в фурменной зоне промышленного агрегата СПК показали, что применение их совместно с футеровкой с оребрением позволяет увеличить кампанию агрегата, в среднем, более чем в два раза.

6 Заключение

1 Тенденция освоения добычи полиметаллических руд и отсутствие приемлемой технологии их обогащения приводят к увеличению производства коллективных медно-свинцово-цинковых концентратов и промпродуктов.

2 Проблема переработки таких концентратов может быть решена за счет использования пироселекции: перевод свинца в возгоны, цинка – частично в возгоны, частично в шлак, меди, золота и серебра в черновую медь в условиях процесса совмещенной плавки-конвертирования.

3 Термодинамическими расчетами показана возможность достижения степени возгонки свинца на уровне 80-90%, цинка до 50%, при этом:

4 возгонка свинца в рассмотренных системах осуществляется в сульфидной, окисленной и металлической формах, соотношение между которыми зависит от окислительного потенциала системы. Чем он выше, тем больше доля в газовой фазе оксида свинца;

5 при постоянном окислительном потенциале введение в систему диоксида кремния снижает выход в газовую фазу оксида свинца и общий переход свинца в газовую фазу;

6 в присутствии углерода снижается окислительный потенциал системы, а свинец возгоняется, преимущественно, в сульфидной форме;

7 цинк возгоняется из расплава только в виде металла и, в дальнейшем, окисляется в газовой фазе.

8 Удельная скорость возгонки сульфида свинца из медно-свинцово-цинкового концентрата при 1373-1423 К в 6 раз выше, чем из штейна (образуются устойчивые свинецсодержащие фазы при расплавлении концентрата), механизм возгонки из концентрата и штейна предположительно одинаков. Коэффициент активности сульфида свинца в медно-свинцово-цинковом штейне при 1373 К равен 0,36, а активность 0,05, что свидетельствует о сильной связи PbS с компонентами

штейна. Для увеличения степени возгонки свинца из концентрата следует создавать условия для быстрого его нагрева до максимально возможной температуры без расплавления.

9 Определены оптимальные параметры промышленной переработки медно-свинцово-цинкового концентрата в агрегате СПК, которые позволили извлекать в возгоны 84 % Pb и 44 % Zn, получать черновую медь не ниже марки МЧ5 и возгоны, удовлетворяющие требованиям цинковых заводов.

10 Показана возможность использования взрывобезопасной системы охлаждения (ВОПР) для увеличения кампании агрегата СПК.

11 Определены параметры системы ВОПР и охлаждаемых элементов для разработки рабочего проекта системы охлаждения агрегата СПК.

12 Разработан новый способ футеровки с оребрением фурменной зоны агрегата СПК с системой ВОПР.

13 Проведены промышленные испытания системы ВОПР с новым видом футеровки фурменной зоны и определены ее тепловые характеристики. Максимальный уровень тепловой нагрузки соответствует 320-325 мм выше оси фурм.

14 Испытания охлаждающих элементов системы ВОПР в фурменной зоне промышленного агрегата СПК показали, что применение их совместно с футеровкой с оребрением позволяет увеличить кампанию агрегата в среднем более чем в два раза.

15 Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

- 1 Оптимизация температурного режима
- 2 Снижение потерь меди и цинка со шлаками
- 3 Организация непрерывного режима конвертирования
- 4 Повышение стойкости футеровки фурменного пояса

Список литературы

- 1 T.J. Harvey, W.T. Yen, J.G. Paterson. Selective zinc extraction from complex copper/zinc sulphide concentrates by pressure oxidation [Text] // Queen's University, Mining Engineering Department, Goodwin Hall, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada (Received 13 March 1992; accepted 27 March 1992).
- 2 Болатбаев К.Н., Набойченко С.С., Садыков С.Б. Флотационно-металлургическая переработка труднообогатимых руд [Текст] // – Петропавловск: СКГУ, 2004. – 401 с.
- 3 Доронин А.Я., Чинаков И.Г. Отчёт о геологоразведочных работах на Рубцовском полиметаллическом месторождении за 1970-1974 гг. [Текст] // М.: Недра. – 1974 г. – 282 с.
- 4 Набойченко С.С., Я.М., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов [Текст] // – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. – 940 с.
- 5 Evans D.J.I., Romanchuk S., Mackiv V.N. Treatment of copper-zinc concentrates by pressure hydrometallurgy [Text] // Can. Mining Metallurg Bull. – 1964. – V. 57. – № 628. –P. 857-866.
- 6 Пыжов С.С., Урубкова Э.И. Тенденция развития автоклавных процессов в производстве тяжелых цветных металлов за рубежом [Текст] // М.: Цветметинформация. – 1985. – 39 с.
- 7 Veltman H., Bolton G.L. Direct pressure Leaching of zinc bobende with simultaneous production of elemental sulphur. A state-of-the-art review [Text] // Erzmetall. – 1980. – Bd. 33 Hf. 2. – P. 76-83.
- 8 Bolton G.L., Zubricky N., Veltman H. Pressure Leaching process for complex zinc-lead concentrates [Text] // – 13-th Int. Miner. Proc. Congr. Warszawa. – 1979. – Vol. 1. – P. 581-607.
- 9 Parker E.G. Oxidative pressure leaching of zinc concentrates [Text] // CIM Bull. – V. 74. – № 829. –P. 145-150.
- 10 Нелень И.М. Автоклавные процессы в цветной металлургии [Текст] // М.: Цветметинформация. – 1966. – С. 99-117.

- 11 Нафталъ М.Н., Сухобаевский Ю.Я., Полосухин В.А. Развитие автоклавной гидрометаллургии никель-пирротиновых концентратов [Текст] // Цветные металлы. – 1999. – № 11. – С. 68-72.
- 12 Леонов С.Б., Минеев Г.Г., Жучков И.А. Гидрометаллургия [Текст] // – Иркутск: Ирк. ГТУ. – 1998. – 702 с.
- 13 Nabashi F. Recent advances in pressure leaching technology [Text] // Proc. XX Int. Miner. Process Congr. Aachen, 21-26 sept. – 1997. – V. 4. Clanssthal - Zellerfeld. – 1997. – P. 129-139.
- 14 Collins M. J., Ozberk E., Makwana M. Integration of the Sherritt zinc pressure leach process at the Ruhr-Zink Refinery [Text] // Hidrometallurgy' 94, IMM. – L.: Chapman and Hall. – 1994. – P. 869-885.
- 15 Ozberk E., Collins M.J., Makwana M.G. Zinc pressure leaching at the Ruhr-Zinc refinery [Text] // Hydrometallurgy. – 1995. – V. 39. – № 1. – P. 53-61.
- 16 Forward E.A., Veltman H.A. Direct leaching Zinc sulphide concentrates by Sherrit Gordon [Text] // J. Metals. – 1959. – V. 11. – № 12. – P. 836-840.
- 17 Шнеерсон Я.М. Научные основы процесса окислительного автоклавного выщелачивания сульфидных медно-никелевых материалов и создание технологии переработки пирротиновых концентратов на Норильском ГМК [Текст] // Автореф. дисс. докт. техн. наук. 05.16.03. – Ленинград, 1988. – 46 с.
- 18 Ярославцев А.С., Смирнов В.И. Исследование автоклавного выщелачивания цинкового концентрата [Текст] // Цветные металлы. – 1964. – № 2. – С. 26-30.
- 19 Набойченко С.С. Исследование физико-химических закономерностей автоклавных процессов и разработка на их основе схем комплексного использования сырья в металлургии меди [Текст] // Автореф. дисс. докт. техн. наук. 05.16.03. – Свердловск, 1978. – 48 с.
- 20 Соболев С.И. Автоклавная переработка медно-цинковых концентратов. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии» [Текст] // – М.: Цветметинформация, 1966. – С. 82-98.

21 Масленицкий Н.Н., Беликов В.В. Химические процессы в технологии переработки труднообогатимых руд [Текст] // – М.: Недра, 1986. – 202 с.

22 Шкодин В.Г., Абишев Д.Н., Бектурганов Н.С. Щелочное обескремнивание сырья [Текст] // – Алма-Ата: Наука АН Каз. ССР, 1984. – 200 с.

23 Шкодин В.Г., Абишев Д.Н., Малышев В.П., Бектурганов Н.С. Основы автоклавного обескремнивания высококремнистых сульфидных концентратов [Текст] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1977. – № 2. – С. 43-46.

24 Бейсембаев Б.Б., Горкун В.И., Катков Ю.А., Тыныбеков М.И. Комплексная переработка промпродуктов труднообогатимых свинцово-цинковых руд по малоотходной гидрометаллургической технологии [Текст] // Сборник научных трудов «Комбинированные малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов тяжелых цветных металлов». – М.: Гос. НИИ цветных металлов, 1990. – С. 95-103.

25 Dewing H.H., Lay S.E., Cochran A. Recovery of zinc and sulphur from sphalerite concentrates by reaction with sulphuric acid [Text] // Rept. Invest. Bur. Mines U.S. Dep. Inter. – 1982. – № 8690. – 16 p.

26 Паздников П.А., Волкова П.И. Окисление сульфидных концентратов и полупродуктов их переработки азотной кислотой и продуктами её разложения [Текст] // Труды института металлургии УФАН СССР. Вып. 2. – Свердловск: УФАИ СССР, 1958. – С. 219-225.

27 Патент Австралии № 596716. Mangano Peter, Adams Robert William, Matthew Ian George. Hydrometallurgical recovery of metals and elemental sulphur from metallic sulphides [Text]. 10.05.90.

28 Эннс И.И., Быков Р.А., Струнников С.Г. Комбинированные гидрометаллургические схемы переработки труднообогатимых руд [Текст] // Цветные металлы. – 1990. – № 8. – С. 36-38.

29 Brennecke H., Bergman O. Nitric-sulfuric leach process for recovery of copper from concentrate [Text] // Mining Engineering. USA. – 1981. – V. 33. – № 8. – P. 1259-1266.

30 Пыжов С.С., Урубкова Э.И. Тенденция развития автоклавных процессов в производстве тяжелых цветных металлов за рубежом [Текст] // – М.: Цветметинформация, 1985. – 39 с.

31 Barriga F., Palencia I., Carranza F. The passivation of chalcopyrite subjected to ferric sulphate leaching and its reactivation with metal sulphides [Text] // Hydrometallurgy. – 1987. – V. 19. – № 2. – P. 159-167.

32 Jean Frenay. Leaching of oxidized zinc ores in various media [Text] // Hydrometallurgy. – 1985. – V. 15. – № 2. – P. 243-253.

33 Sahoo P.K., Dors S.C. Recovery of lead from zinc plant waste [Text] // Trans Indian Inst. Met. – 1980. – V. 39. – № 6. – P. 604-608.

34 Palencia J., Carranza F., Garcia M. Leaching of a copper-zinc bulk sulphide concentrate using an aqueous ferric sulphate dilute solution in a semiconscious system. Kinetics of dissolution of zinc [Text] // Hydrometallurgy. – 1990. – V. 23. – № 2-3. – P. 191-202.

35 Пономарева Е.И., Свирчевская Е.Г. Взаимодействия сульфидов цинка и свинца с окисью меди в щелочном растворе при повышенных температурах [Текст] // Щелочные гидрохимические способы переработки полиметаллических продуктов. Сборник трудов. – Алма-Ата: Найка, 1969. – С. 29-37.

36 Пономарева Е.И., Свирчевская Е.Г. Взаимодействие сульфидов кадмия, индия и таллия с окисью меди в растворе едкого натра [Текст] // В кн. “Щелочные гидрохимические способы переработки полиметаллических продуктов”. – Алма-Ата: Наука АН Каз ССР, 1969. – С. 38-44.

37 Nogucira E.D. The Complex process: non-ferrous metals production from complex piritic Concentrates [Text] // Complex Sulphide Ores. – Pap. Conf. Rome. – London. – 1980. – P. 227-233.

38 Nogucira E.D. Zincex - the development of a secondary zinc process Chemistry and Industry [Text] // Chemistry and Industry. – 1980. P. 63-67.

39 Соболев С.И. Автоклавно-восстановительный способ получения свинца. [Текст] // Цветные металлы. – 1990. – № 6. – С. 24-28.

40 Соболев С.И. Перспективы автоклавного метода получения свинца из сульфидных концентратов [Текст] // Сборник трудов «Автоклавные процессы в цветной металлургии». – М.: Цветметинформация, 1966. – С. 118-131.

41 Evans D.J.I., Romanchuk S., Mackiv V.N. Treatment of copper-zinc concentrates by pressure hydrometallurgy [Text] // Can. Mining Metallurg. Bull. – 1964. – V. 57. – № 628. – P. 857-866.

42 Veltman H., Weir D. Die industrielle anwendung der Sherrit-Drucklaugungstechnologie [Text] // Erzmetal. – 1982. – V. 35. – № 2. P. 67-77.

43 Соболев С.И. Автоклавная переработка медно-цинковых сульфидных концентратов [Текст] // Сборник трудов «Автоклавные процессы в цветной металлургии». – М.: Цветметинформация, 1966. – С. 82-98.

44 Зеликман А.Н., Вольдман Г.Н., Беляевская Л.Е. Теория гидрометаллургических процессов [Текст] // М.: Металлургия, 1983. – 424 с.

45 Rath P.C., Paramguru R.K., Jena P.K. Recovery of metal values from complex sulphide concentrates of Copper, Lead and Zinc through a aqueous chlorination [Text] // JProc. Australia's Inst. Mining and Met. – 1981. – V. 278. – P. 33-38.

46 Andersen E., Bøe G.H., Danielsen T. Production continue en usine pilote de metaux de base a partir de concentres sulfures complexes, parlamethode an chlorure ferrique [Text] // J. Far. Elec. – 1981. – V. 8. – P. 32-40.

47 Sandberg R.G., Huiatt J.L. Recovery of silver gold and lead from a complex sulfide ore using ferric chloride, thiourea and brine leach solutions [Text] // Rept. Invest. Bur. Mines. US Dep. Inter. – 1986. – V. 9022. – 14 p.

48 Мочалов А.М., Захарова Н.Н. О возможности выщелачивания труднообогатительных полиметаллических руд и коллективных концентратов в растворе хлоридного железа [Текст] // Сборник трудов «Совершенствование технологии производства свинца и цинка с целью повышения комплексности использования сырья». – Усть-Каменогорск: ВНИИцветмет, 1985. – С. 22-26.

49 Романтеев Ю.П. Гидрометаллургическая переработка промежуточного продукта обогащения свинцово-цинковых руд [Текст] // Сборник трудов «Вопросы

теории и практики обогащения и металлургии сырья цветных и редких металлов». – Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1983. – С. 49-54.

50 Hoffman J.E. Winning copper via chloride chemistry - an exclusive technology [Text] // Journal of Metallurgy (JOM). – 1991. – V. 43. – № 8. – P. 48-50.

51 Fletcher A.W. Future potential for chloride hydrometallurgy [Text] // 11 Adv. Miner Process. Proc. Symp. honor Nath. Arbiter 75-th birthday. – New Orleans. La March 3-5 1986. – P. 495-508.

52 Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., М.И. Калашникова, Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов [Текст]// – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ- УПИ, 2008. – Т. 1. – 376 с.

53 Горячкин В.И., Серова Н.В., Минихина Н.В., Попова Н.В., Набойченко С.С. Исследование и ориентировочная технико-экономическая оценка автоклавно-флотационной технологии переработки медно-цинковых концентратов Николаевского месторождения [Текст] // Сборник трудов Гинцветмета «Комбинированные процессы в производстве тяжелых цветных металлов». –М.: М-во цв. металлургии СССР, 1988. – С. 65-76.

54 Кершанский И.И. Обжиг в кипящем слое коллективных медно-цинковых концентратов Николаевского месторождения [Текст] // Цветные металлы. – 1987. – С. 22-24.

55 Гецкин Л.С., Ярыгин В.И. Пути снижения ферритообразования при обжиге цинковых концентратов [Текст] // Цветные металлы. – 1986. – № 5. – С. 24-27.

56 Raghavan R., Mohanan P.K., Patnaik S. Innovative processing technique to produce zinc concentrate from zinc leach residue with simultaneous recovery of lead and silver [Text] // Hydrometallurgy. – 1998. – V. 48. – № 2. – P. 225-237.

57 Боянов Б., Димитров Р., Димов Н. Переработка медно-цинковых кеков путем сульфатизации [Текст] // Цветные металлы. – 1986. – № 5. – С. 34-36.

58 Боянов Б., Димитров Р., Балабанов Я. Гидрометаллургическая переработка медно-цинкового огарка [Текст] // Цветные металлы. – 1985. – № 3. – С. 29-31.

59 Ярославцев А.С. Исследование высокотемпературных гидromеталлургических процессов комплексного извлечения цинка и сопутствующих элементов из минерального сырья [Текст] // Автореф. дисс. докт. техн. наук. 05.16.03. – Свердловск. – 1976. – 50 с.

60 Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии [Текст] // – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.

61 Пусько А.Г., Юренко В.М., Снурников А.П. Полупромышленные испытания сбалансированного обжига медно-цинковых сульфидных концентратов [Текст] // ЦНИИЭИ. – Цветная металлургия. – 1965. – № 15. – С. 26-28.

62 Neon-Siugouna P., Fournalis G. A Kinetic study of ferric chloride leaching of an iron - activated bulk sulphide concentrate [Text] // Hydrometallurgy. – 1990. – V. 23. – № 2-3. – P. 203-220.

63 Neon-Siugouna P., Scordilis D. Sulphation of a Greek complex sulphide concentrate [Text] // Hydrometallurgy. – 1990. – V. 25. – № 3. – P. 367-374.

64 Зак М.С., Чехова Е.Ф., Серебренникова Э.Я. Комплексная переработка труднообогатимых свинцово-цинковых руд [Текст] // Сборник научных трудов «Металлургия и обогащение руд тяжелых цветных металлов». – М.: Гинцветмет, 1989. – С. 111-116.

65 Лейзерович Г.Я., Зак М.С. Процесс совмещенного окислительно-хлоридовозгонного обжига в кипящем слое полиметаллического сульфидного сырья [Текст] // Сборник научных трудов «Применение кипящего слоя в цветной металлургии». – М.: Металлургия, 1975. – 456 с.

66 Зак М.С., Чехова Е.Ф., Серебренникова Э.Я. Комплексная переработка труднообогатимых свинцово-цинковых руд [Текст] // Сборник научных трудов «Металлургия и обогащение руд тяжелых цветных металлов». – М.: Гинцветмет, 1989. – С. 111-116.

67 Шевко В.М., Анарбаев А.А., Медеуов М.К. Переработка труднообогатимой свинцово-цинковой Жайремской руды хлоридным способом [Текст] // Комплексное использование минерального сырья. – 1989. – № 12. – С. 49-51.

68 Neon-Siugouna P., Fourlaris G. A Kinetic study of ferric chloride leaching of an iron - activated bulk sulphide concentrate [Text] // Hydrometallurgy. – 1990. – V. 23. – № 2-3. – P. 203-220.

69 Худяков И.Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. Metallurgy of copper, nickel, and associated elements and design of plants [Text] // – M.: Metallurgy, 1993. – 432 p.

70 Мечев В.В. Развитие автогенных технологий плавки полиметаллического сульфидного сырья [Текст] // Цветные металлы. – 1990. – № 7. – С. 9-14.

71 Мечев В.В. Автогенный процесс для переработки полиметаллического сырья [Текст] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 4-7.

72 Даулетбаков Т.С., Нестеров П.В., Битгеев А.Б. Переработка полиметаллических концентратов в печи вакуумкипящего слоя [Текст] // Цветные металлы. – 1992. – № 2. – С. 19-20.

73 Костин В.Н., Сычев А.П., Чередник И.М. [Текст] // Цветные металлы. – 1974. – № 5. – С. 17.

74 Григорян Г.Б., Цейдлер А.А. [Текст] // Цветная металлургия. Бюллетень института Цветметинформация. – 1964. – № 3. – С. 26.

75 Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Быстров В.П. [Текст] // Цветные металлы. – 1966. – № 4. – С. 29.

76 Синявер Б.В., Абрамашвили С.И., Галушко Ю.С. [Текст] // Цветная металлургия. Бюллетень института Цветметинформация. – 1974. – № 18. – С. 37.

77 Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник [Текст] / С.С. Набойченко, Н.Г. Агеев, С.В. Карелов, С.В. Мамяченков, В.А. Сергеев. // – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – 564 p.

78 Скопов Г.В., Корюкин Е.Б. Математическая модель плавления сульфидной частицы в шлаковом расплаве [Текст] // Цветные металлы. – 2004. – № 4. – С. 34-37.

79 Н.П. Диев, И.П. Гофман. Metallurgy of lead and zinc [Text] // M., GNTI. – 1961. – 401 p. with illustrations.

80 Д.М. Чижиков. *Металлургия тяжелых цветных металлов* [Текст] // М., Издательство АН СССР. – 1948. – 1056 с. с илл.

81 Збежнева С.Г., Макаров А.В. *Масс-спектральное изучение пара над нанокристаллическим оксидом цинка* [Текст] // *Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия.* – 2002. – Т. 43. – № 3. – С. 143.

82 А.В.Ванюков, Р.А.Исакова, В.П.Быстров. *Термическая диссоциация сульфидов металлов* [Текст] // – Алма-Ата. «Наука» КазССР, 1978. – 272 с. с илл.

83 Ревебцов В.В., Монтильо И.А., Хохлова А.М. *Особенности кинетики возгонки цинка и свинца из сульфидных расплавов* [Текст] // *Труды ин-та «Унипромедь».* – 1970. – Вып. 13. – С. 225-233.

84 Бабаджан А.А. *Пирометаллургическая селекция* [Текст] // М.: *Металлургия*, 1968.

85 Окунев А.И., Аглицкий В.А. [Текст] // – ДАН СССР, 1956. –Т. 109. – № 6. – С. 1183-1186.

86 Гречко А.В., Калнин Е.И., Ломов С.Б. *Повышение комплексности использования сырья при пирометаллургической переработке медно-цинковых материалов* [Текст] // – ЦНИИЭИ. *Цветная металлургия.* – 1998. – № 5-6. – С. 40-44.

87 Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В. *Автогенные процессы в цветной металлургии* [Текст] // М.: *Металлургия*, 1991. – 413 с.

88 Walker M. *Kivcet smelter on-stream at Trail* [Text] // *Mining Mag.* – 1998. – № 5-6. – С.40-44.

89 Gamrothetal M. *Features and applications of the CONTOP Smelting Process* [Text] // –23-rd Annual Conference of Metallurgists. Quebec. August. – 1984.

90 Алентов П., Александровская В. *Пути дальнейшего совершенствования цветных процессов с утилизацией сернистого ангидрида* [Текст] // *Цветные металлы.* – 1990. – № 7. – С. 59-61.

91 Тарасов А.В., Гречко А.В., Кириллин А.Н. *Автогенная переработка металлургических и нетрадиционных видов сырья – перспективное научно-*

техническое направление в народном хозяйстве [Текст] // ЦНИИЭИ. Цветная металлургия. – 1996. – № 7. – С. 14-19.

92 Генералов В.А., Тарасов В.А. Современное состояние и перспективы внедрения автогенных процессов в металлургии тяжелых цветных металлов [Текст] // – ЦНИИЭИ. Цветная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 23-27.

93 Ушаков К.И. Автогенная шахтная плавка сульфидного сырья и клинкера цинкового производства [Текст] // Цветные металлы. – 1987. – № 11. – С. 60-65.

94 Шашурин Ю.С., Посадына И.В., Костюхин Ю.Ю. Экономическая эффективность комплексной переработки медно-цинковых руд Урала [Текст] // Сборник трудов «Технико-экономическая оценка направлений совершенствования металлургического производства». – М.: Моск. институт стали и сплавов, 1990. – С. 120-126.

95 Халемский А.М., Тарасов А.В., Казанцев А.Н. Плавка в печи Ванюкова медно-цинкового сульфидного сырья [Текст] // – Екатеринбург: Кедр, 1993. – 80 с.

96 Мызенков Ф.А. Новые технологии плавки металлургического сырья в вертикальном конвертере с комбинированным дутьем [Текст] // «Комбинированные малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов тяжелых цветных металлов». – М.: Гос. НИИ цветных металлов, 1990. – С. 26-33.

97 Мызенков Ф.А., Мечев В.В., Калнин Е.И. Разработка нового способа переработки медно-цинкового рудного и вторичного сырья [Текст] // Цветные металлы. – 1990. – № 11. – С. 38-41.

98 Спитченко В.С., Досмухамедов Н.К., Егизеков М.Г., Жарнов Н.Н. Переработка медно-цинкового концентрата в конвертерах [Текст] // Комплексное использование минерального сырья. – 1988. – № 10. – С. 48-50.

99 Клушин Д.Н. О бесштейновой технологии переработки медных и медно-цинковых концентратов [Текст] // Цветные металлы. – 1984. – № 2. – С. 12-14.

100 Сорокина В.С., Рыскин М.Я., Пыжов В.С. О возможности переработки медно-цинковых промпродуктов методом восстановительно-сегрегирующего обжига [Текст] // Цветные металлы. – 1986. – № 11. – С. 18-19.

101 Даулетбаков Т.О., Нестеров П.В., Биттеев А.Б., Цожухай И.Ю. Переработка полиметаллических концентратов в печи вакуумкипящего слоя [Текст] // Цветные металлы. – 1992. – № 2. – С. 19-20.

102 Пат. № 2148096 Российская Федерация, МПК С 19 В 7/10, F 23 В 1/22, F 20 D 9/10. Способ переработки цинксодержащих концентратов [Текст] / Васильев М.Г., Васильев В.М. – N 99108050/02; заявл. 19.04.1999.; опубл. 27.04.2000.

103 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов [Текст] // – М.: Metallurgia, 1993. – 384 с.

104 Плавка в жидкой ванне [Текст] / Под редакцией Ванюкова А.В. – М.: Metallurgia, 1988. – 206 с.

105 Зайцев В.Я. [Текст] // Цветные металлы. – 1993. – № 1. – С. 9.

106 Смирнов В.И., Цейдлер А.А., Худяков И.Ф., Тихонов А.И. Metallurgia меди, никеля и кобальта. Ч. 1. [Текст] // – М.: Metallurgia, 1964. – 458 с.

107 Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов [Текст] // – М.: Metallurgia, 1989. – 334 с.

108 Смирнов В.И. Metallurgia меди и никеля [Текст] // – М.: Metallurgizdat, 1954. – 356 с.

109 Окунев А.И. [Текст] // Цветные металлы. – 1956. – № 1. – С. 40-46.

110 Окунев А.И., Половинкина Л.А. [Текст] // Дан СССР. – 1956. – Т. 107. – № 1. – С. 97-98.

111 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента [Текст] // – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981, – 116 с.

112 Шумская Е.Н., Соловьева Л.М., Турсунова Н.Б. и др. Технология обогащения медно-свинцово-цинковых руд Рубцовского месторождения [Текст] // Горный журнал. Специальный выпуск. – 2008. – С. 40-45.

113 Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Чехолсаев Л.С. Основы вакуумной пироселекции полиметаллического сырья [Текст] // – Алма-Ата: Наука КазССР, 1973. – 255 с.

114 Кожухметов С.М., Пензимонж И.И., Цефт А.Л. и др. Скорость улетучивания сульфида свинца в атмосфере различных газов при 900-1400°C [Текст] // – Химия и металлургия. Иркутск. – 1960. – С. 117-124.

115 Исакова Р.А. Давление пара сульфидов цветных металлов [Текст] //– Алма-Ата: АН КазССР, 1963. – 129 с.

116 Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента. Изд. 2-е. [Текст] // – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.

117 Диомидовский Д.А. Металлургические печи [Текст] // М.: Металлургия. – 1970, – 704 с.

118 Рафалович И.М. Теплопередача в печах и аппаратах, работающих на расплавленных средах [Текст] // М.: Металлургия. – 1972. – 216 с.

119 Кобахидзе В.В. Тепловая работа и конструкция печей цветной металлургии [Текст] // – Москва, «МИСиС», 1994. – С. 355.

120 Ермаков А.Б., Осипов Б.В. Работа охлаждаемого элемента в интенсивно движущихся шлако-штейновых расплавах [Текст] // Цветные металлы. – 1976. – № 1. С. 31-33.

121 Гальнбек А.А., Барсуков Н.М., Иванов А.А., Серебряный Я.Л., Немков Н.А. О возможности охлаждения фурменного пояса горизонтального конвертера [Текст] // Цветные металлы. – 1981. – № 4. С. 22-24.

122 Ванюков А.В. Васкевич А.Д. Плавка в жидкой ванне [Текст] // – М.: Металлургия. – С. 208.

123 Шмонин Ю.Б., Декопов Ю.Д., Лепихин Б.В. Особенности тепловой работы фурм при верхней продувке расплавов [Текст] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1977. – № 5. – С. 98-101.

124 Гальнбек А.А. Непрерывное конвертирование штейнов [Текст] // – М.: Металлургия. – 1983. – С. 86.

125 Абрамович Г.Н., Крашенинников С.Ю., Секундов А.Н., Смирнова И.П. Турбулентное смещение газовых струй [Текст] // – М: Наука. – 1974.

126 Шец Дж. Турбулентное течение. Процессы вдува и перемешивания [Текст] // – М.: Мир. – 1984. – С. 247.

127 Гальнбек А.А., Барсуков Н.М. Системы охлаждения металлургических узлов и безопасность эксплуатации печей [Текст] // Цветные металлы. – 2006. – № 10. – С. 17-19.

128 Сатарова А.С., Зубаков С.М. Повышение стойкости огнеупорной футеровки конвертеров [Текст] // – ЦНИИИ, Москва. – 1976. – С. 52.

129 Кузьмин Л.И., Мезенцев Е.П., Симонов К.В., Тимофеев А.Д., Панфилов Р.А., Бушуева А.Е. и др. Повышение стойкости футеровки конвертеров [Текст] // – ЦНИИИ, Москва. – 1976. – № 6. – С. 32-34.

130 Кононенко Г.В., Пивоваров Е.М., Ерошкина В.И. и др. Блочная футеровка фурменного пояса горизонтальных конвертеров [Текст] // – ЦНИИИ, Москва. – 1979. – № 23. – С. 42-43.

131 Спесивцев А.В., Галушко О.Я., Романов В.Д., Яхно В.М., Копаев Н.Г. Оценка разгара футеровки в фурменной зоне горизонтального конвертера при различных способах подачи дутья [Текст] // Цветные металлы. – 1978. – № 11. – С. 36-38.

132 Барсуков Н.М., Король Ю.А., Русаков М.Р., Гальнбек А.А., Пашковский А.А., Пронин А.Ф. Переработка никелевых штейнов в горизонтальных конвертерах с фурмами в защитной оболочке [Текст] // Цветные металлы. – 1992. – № 3. – С. 12-13.

133 Fujivara J.L.A. Converter operation progress at Saganoseki smelter [Text] // – Copper and nickel Converters Welting in new Orleans, Lonisiana, Febryary, 1979. – P. 19-21.

134 Берлин З.Л. Рациональное использование вторичных энергоресурсов цветной металлургии [Текст] // – М.: Металлургия. – 1972. – С. 272.

135 Гордеев А.П., Мечев В.В. и др. Испытания кессонированного фурменного пояса в конвертере медно-никелевого производства [Текст] // – Цветная металлургия, Цветметинформация. – 1968. – № 6. – С. 26.

136 Arima K., Goto S., Kametani H. The Explosions of the Matte by water [Text] // J. Mine a metal Just Japan. – 1957. –V. 73. – № 829. –P. 449-452.

137 Flory K., Paoli R., Mesler R. Molten metal-water Explosions [Text] // Chem. Ind. Pr. – 1969. – V. 65. – № 12. – P. 50-54.

138 Алешин Г.Я., Зайцев В.Ф., Шестаков С.М. Экспериментальные исследования процесса взрыва в расплавленных солях [Текст] // Физика горения и взрыва. – Новосибирск, Наука АН СССР, 1981. – № 6. – С. 95-99.

139 Шалыгин Л.М., Косовцева Т.Р., Коновалов Г.В. Методы комплексного исследования технологий и аппаратуры конвертерного передела штейнов [Текст] // Цветные металлы. – 2001. – № 10. – С. 10-17.

140 Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача [Текст] // – М.: Энергоиздат. – 1981. – С. 416.

141 Лыков А.В. Тепломассообмен [Текст] // – М.: Энергия. – 1978. – С.48.

142 Патент №2134393. Нейл Б.Г., Джонатан А.Х. и др. Футеровка стенки печи и способ ее изготовления [Текст] / опубл. 10.08.1999.

143 Чечеткин А.В. Высокотемпературные теплосистемы [Текст] // – М.: Энергия. – 1971. – С. 496.

144 Диомидов И.Г. Исследование влияния переменного отношения термических сопротивлений на распределение температуры в компактном пластинчато-ребристом теплообменнике / Диссертация на соискание степени к.т.н. – Новосибирск. – 2013. – 125 с.

145 Васильев Ю.В., Китанин Э.Л., Гальнбек А.А., Барсуков Н.М. Кризис теплообмена при движении воздушно-водяной смеси в горизонтальной трубе [Текст] // Сборник трудов: Газотермодинамика многофазных потоков в энергоустановках. – Харьков, 1979. – Вып. 2. – С. 83-86.

146 Барсуков Н.М., Алексеева О.Ю., Рыжов О.А., Левин Н.Б., Алексеев М.С. Особенности теплообмена при охлаждении элементов печей кремний органических теплоносителей [Текст] // Сборник трудов: Исследования в области металлургии никеля и кобальта. – Л, 1983. – С. 80-84.

147 Гальнбек А.А., Барсуков Н.М., Чумаков Ю.А. Водяное охлаждение под разрежением узлов печей [Текст] // Цветные металлы. – 1989. – № 6. – С. 42-45.

148 Гальнбек А.А., Барсуков Н.М., Русаков М.Р. и др. Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологических процессов в никель-кобальтовом производстве [Текст] // Сб. науч. тр. – Л.: Гипроникель. – 1959. – С. 115-120.

149 Чумаков Ю.А., Зудин Ю.Г., Петрович Н.Ю., Гальнбек А.А. Усовершенствование системы охлаждения металлургических печей [Текст] // Цветные металлы. – 2000. – № 4. – С. 41-45.

150 Русаков М.Р. Конструкция обеднительного агрегата для процесса высокоинтенсивного обеднения шлака [Текст] // Цветные металлы. – 2006. – № 10. – С. 28-33.

151 Чумаков Ю.А. Разработка и внедрение системы водяного охлаждения под разрежением узлов металлургических печей [Текст] // Диссертация на соискание степени к.т.н. – Никель-Заполярный. – 2000. – 243 с.

152 Патент № 2555697 Российская Федерация, МПК F 27 D 1/12. Футеровка стенки металлургической печи [Текст] / Якорнов С.А., Булатов К.В., Скопин Д.Ю., Исаков И.И., Лепин С.А., Барсуков Н.М.; заявитель и патентообладатель ООО «ММСК». – N 2013146135/02; заявл. 15.10.2013; опубл. 10.07.2015; Бюл. N 19.

153 Альтшуль А.Д. Гидравлическое сопротивление [Текст] // М: Недра. – 1982. – 223 с.

154 Бурмистров Г.Н. Материаловедение для футеровщиков-каменщиков и огнеупорщиков [Текст] // М: Стройиздат. – 1987. – С. 207.

155 Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения [Текст] // М.: Мир. – 1972. – С. 440.

156 Коняев О.А. Плещев В.П., Словиковский В.В. [Текст] // Цветные металлы. – 2011. – № 4. – С. 24-27.

157 Бабенко Ю.И. Тепломассообмен [Текст] // Л.: Химия. – 1986. – С. 144.

158 Булатов К.В., Скопин Д.Ю. Система охлаждения металлургических узлов под давлением ниже атмосферного [Текст] // Промышленность и безопасность. – 2014. – № 7. – С. 56-57.

159 Патент № 2487947 Российская Федерация, МПК С 21 В 7/10, F 27 В 1/24, F 27 D 9/00. Способ охлаждения узлов металлургических печей и устройство для

его осуществления [Текст] / Якорнов С.А., Булатов К.В., Скопин Д.Ю., Сорокин С.В., Азнабаев Р.А., Барсуков Н.М.; заявитель и патентообладатель ООО «ММСК». – N 2011148191/02; заявл. 25.11.2011; опубл. 20.07.2013; Бюл. N 20.

Приложение 1

Экономическая оценка эффективности внедрения системы ВОПР

Сравнение показателей на 2015 года без ВОПР и с ВОПР (в расчете на год)

Показатели	Ед. изм.	Вариант 1 (БАЗА)			Вариант с ВОПР			Отклонение, руб.
		кол-во	цена, руб.	сумма, руб.	кол-во	цена, руб.	сумма, руб.	
Затраты связанные с внедрением ВОПР								
Стоимость работ ООО "Проммет"	руб.						2 711 864	2 711 864
Капитальные затраты по объекту "Система водяного охлаждения под разряжением фурменного пояса конвертора № 2 и ПАП (Инв. № 81856)	руб.						1 938 613	1 938 613
Услуги ЦКР монтажу системы ВОПР	руб.						645 199	645 199
Итого затраты на внедрение	руб.						5 295 676	5 295 676
Дополнительная выручка от переработки клинкера								
- медь в черновой меди	т				5,6	236 500	1 328 620	
- переработка золота в клинкере	г				2 068	600,00	1 240 920	
- переработка серебра в клинкере	г				79 894	7,67	612 945	
Итого	руб.						3 182 485	3 182 485
Технологические и эксплуатационные затраты (переменные)								
Затраты на текущий ремонт ПАП (затраты взяты по факту за сентябрь 2014 г.)	ремонт	2	1 460 000	2 920 000				-2 920 000
Эл. энергия на работу насосов при эксплуатации системы ВОПР (на 344 суток)	тыс. кВт.ч				372	2 798,00	1 039 513	1 039 513
Эл. энергия на работу ПАП за период, когда оборудование вместо ремонта находится в работе (30 суток)	тыс. кВт.ч				2	2 798,00	4 654	4 654
Замена элементов оребрения (изготовление РМЦ) 2 раза в год								0
- 2 комплекта одинарных	шт.				424	790,93	335 354	335 354
- 2 комплекта двойных	шт.				424	1 572,34	666 672	666 672
Затраты на брикетирование сырья за 30 суток, когда ПАП находится на ремонте								
- КБЖ	т	438	8 520,00	3 731 760				-3 731 760
- сульфат алюминия	т	212	3 418,90	724 807				-724 807
- газ природный	тыс. м3	102,9	4 097,38	421 620				-421 620
- эл. энергия	тыс. кВт.ч	146,19	3 078,36	450 025				-450 025
Затраты МПЦ на переработку сырья на шахтных печах за 30 суток, когда ПАП находится на ремонте								
- антрацит	т	150	7 712,00	1 156 800				-1 156 800
Покупка меди в дополнительном клинкере	т				7,277	60 000,00	436 620	436 620
Итого технологические и эксплуатационные затраты	руб.			9 405 013			2 482 813	-6 922 200
Результат	руб.			-9 405 013			699 672	10 104 685

Расчет срока окупаемости

Капитальные затраты	руб.	5 295 676
Результат за год	руб.	10 104 685
Результат без учета налога на прибыль	руб.	8 083 748
Простой срок окупаемости	лет	0,66

Начальник ПТО

Начальник ЭО

Главный металлург

О.Л. Миндиярова

Е.В. Михайлова

Д.Ю. Скопин