

А.К.ОРЛОВ, канд. техн. наук, доцент, (812)328-84-59

Г.В.КОНОВАЛОВ, канд. техн. наук, доцент, (812)328-84-59

А.Я.БОДУЭН, канд. техн. наук, доцент, (812)328-84-59

Санкт-Петербургский государственный горный университет

A.K.ORLOV, PhD in eng. sc., associate professor, (812) 328-84-59

G.V.KONOVALOV, PhD in eng. sc., associate professor, (812) 328-8459

A.J.BODUEN, PhD in eng. sc., associate professor, (812) 328-8459

Saint Petersburg State Mining University

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ СЕЛЕКЦИЯ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье рассматривается совместная пирометаллургическая переработка медных штейнов и медно-цинковых материалов сложного состава. Дана термодинамическая оценка этого процесса. Предложен новый способ переработки медно-цинковых материалов и его аппаратное оформление.

Ключевые слова: пирометаллургия, медь, цинк, концентрат, аппарат, возгонка.

PYROMETALLURGICAL SELECTION OF COPPER-ZINC MATERIALS

The article says about complex processing copper matte and copper-zinc materials are considered. The thermodynamic estimation this process is given. The new way of processing of copper-zinc materials and new metallurgical aggregate is offered.

Key words: pyrometallurgy, copper zinc, concentrate, apparatus, sublimation

Относительно невысокое содержание тяжелых цветных металлов в сульфидном сырье сложного состава и трудной обогатимости, а также сложность их химического и минералогического состава, практически исключают возможность их переработки традиционными методами, что определяет применение специальных процессов и комбинированных технологических схем. Примером материалов подобного типа является медно-цинковый промпродукт, состав которого широко варьируется, %: 1-10 Cu, 6-30 Zn, 16-39 Fe, 30-47 S. Проблеме переработки таких промпродуктов посвящено большое число научно-исследовательских работ, на основе которых предложены и описаны в технической литературе [2-4, 8] различные варианты возможной переработки с применением как гидрометаллургических, так и

пиро процессов. Некоторые из предложенных технологий испытаны в полупромышленном масштабе, но пока промышленного применения в значительных масштабах по разным причинам не нашли [1, 5, 9].

В основу разработки нового способа пирометаллургической селекции сульфидных медно-цинковых материалов положена термодинамическая оценка реакций 1-19 (см. таблицу) с участием ZnS и ZnO, при которых в качестве одного из продуктов плавки получается цинк в газообразном состоянии, а также ряд окислительных и восстановительных реакций с участием сульфидов и оксидов Cu и Fe.

Расчетные значения изменения энергии Гиббса с учетом теплоемкостей и фазовых превращений в системе Zn-Me-S-O приведены в таблице.

Изменение энергии Гиббса (кДж/моль) в зависимости от температуры

№ п/п	Реакции	Температура, К				
		1200	1400	1600	1800	2000
	Окислительные					
1.	$ZnS + O_2 = Zn_{(r)} + SO_2$	-129,7	-154,6	-179,1	-203,2	-226,9
2.	$ZnS + 1/2 O_2 = ZnO + 1/2 S_2$	-80,3	-79,2	-78,2	-77,1	-76,1
3.	$2/3 ZnS + O_2 = 2/3 ZnO + 2/3 SO_2$	-236,2	-225,8	-215,3	-204,9	-194,5
4.	$2/3 Cu_2S + O_2 = 2/3 Cu_2O + 2/3 SO_2$	-180,8	-165,7	-151,9	-141,6	-131,5
5.	$Cu_2S + O_2 = 2Cu + SO_2$	-187,3	-179,5	-172,9	-166,3	-159,5
6.	$2/3 FeS + O_2 = 2/3 FeO + 2/3 SO_2$	-250,0	-239,7	-227,3	-215,6	-204,4
7.	$FeS + O_2 = Fe + SO_2$	-188,7	-186,0	-180,0	-172,5	-166,6
8.	$Cu_2S + 2 Cu_2O = 6 Cu + SO_2$	-19,5	-41,5	-63,3	-74,1	-84,2
	Восстановительные					
9.	$ZnS + 2 Cu = Zn_{(r)} + Cu_2S$	57,6	4,9	-6,2	-36,9	-67,4
10.	$ZnO + 2 Cu = Zn_{(r)} + Cu_2O$	140,8	115,0	89,0	58,0	27,1
11.	$ZnO + CO = Zn_{(r)} + CO_2$	46,4	22,9	-0,2	-23,1	-45,6
12.	$ZnS + CO = Zn_{(r)} + COS$	144,3	120,0	96,1	72,5	49,2
	Обменного взаимодействия					
13.	$ZnS + 2 ZnO = 3 Zn_{(r)} + SO_2$	319,7	213,5	108,6	5,0	-97,3
14.	$ZnO + 1/3 FeS = Zn_{(r)} + 1/3 FeO + 1/3 SO_2$	99,7	64,2	30,2	-3,667	-37,402
15.	$ZnO + 1/2 Cu_2S = Zn_{(r)} + Cu + 1/2 SO_2$	131,0	94,3	57,4	21,0	-15,0
16.	$ZnS + 2/3 Cu_2O = Zn_{(r)} + 2/3 Cu_2S + 1/3 SO_2$	51,1	11,0	-27,3	-95,5	-61,7
17.	$ZnS + 2 Cu_2O = Zn_{(r)} + 4 Cu + SO_2$	38,1	-16,6	-69,5	-151,6	-111,1
18.	$2Cu + FeS = Cu_2S + Fe$	-1,5	-6,5	-7,0	-6,2	-7,0
19.	$ZnS + Fe = Zn_{(r)} + FeS$	59,1	31,4	0,8	-30,7	-60,4

Термодинамика окислительного процесса показывает более вероятное протекание традиционного конвертирования медных штейнов (реакции 1-8) и, с другой стороны, маловероятное получение цинкового возгона в границе температур до 1500 °С (реакция 14).

В восстановительной и близкой к ней атмосфере наиболее возможны реакции удаления цинка в возгоны за счет взаимодействия оксисульфидного расплава и металлической меди с промпродуктом цинкового производства по реакциям 9,11,16,17. Необходимо отметить равноценность реакций 9 и 11. С этой позиции наиболее благоприятные условия для удаления цинка в возгоны возникают в атмосфере, близкой к нейтральной, во втором периоде конвертирования медных штейнов, когда после удаление шлака освобождается поверхность белого матта с появившимися первыми порциями металлической меди. В этом варианте, в отличие от способа предложенного А.А.Бабаджаном [1], представляется необходимой подача медно-цинковых материа-

лов на второй стадии конвертирования, исключая их загрузку на первой стадии.

При загрузке медно-цинковых материалов на второй стадии конвертирования в окислительной атмосфере часть цинка сублимируется, а остальная часть цинка окисляется и переходит в шлаковую фазу, восстановление цинка из которой нецелесообразно. Ведение процесса в атмосфере восстановительной или близкой к нейтральной при загрузке цинкосодержащих материалов в начало второй стадии конвертирования с появлением первых порций металлической меди без удаленного шлака первой стадии приводит к непосредственному контакту загружаемого материала с расплавом сульфидной и металлической меди, что определяет наиболее выгодные термодинамические условия прямого восстановления соединений цинка.

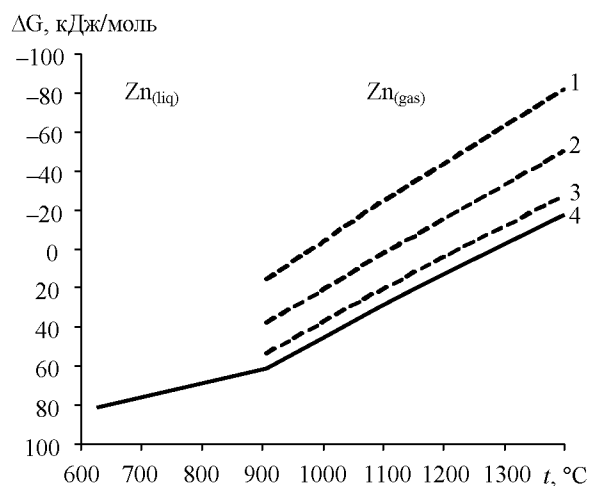
Снижение металлизации расплава железом (реакция 18) возможно при температуре выше 1300 °С, о чем свидетельствует величина изменения энергии Гиббса реакции 19.

Для поддержания требуемого температурного режима жидкой ванны 1300-1400 °С, ликвидации дефицита тепла и создания нейтрально восстановительного характера газовой фазы в конвертер вместе с дутьем нужно подавать газообразное топливо (попутный газ от других производств, природный газ и др.)

Снижение содержания кислорода в дутье на стадии загрузки в конвертер медно-цинкового промпродукта может быть разбавлено азотом, получаемым попутно при производстве кислорода из воздуха.

Поскольку особый интерес представляет реакция 9 (см. таблицу) прямого восстановления сульфида цинка металлической медью, то приведенные термодинамические данные (см. рисунок) свидетельствуют, что при равновесном соотношении фаз протекание этой реакции становится термодинамически вероятно при температуре около 1300 °С, а в условиях, удаленных от теоретического равновесия, присущих большинству металлургических процессов, протекание реакции возможно при температуре немногим выше 1100 °С ($P_{Zn} = 0,1$ атм). Это принципиально подтверждает целесообразность предлагаемого пути ведения процесса.

Недостатки горизонтальных конвертеров хорошо изучены специалистами-металлургами, поэтому в качестве альтернативного и более приемлемого варианта аппаратурного оформления для совместной переработки медно-цинкового промпродукта и медного штейна предлагается применить «аппарат струйного вращения» (АСВ), предложенный проф. Л.М.Шалыгиным [6]. При использовании АСВ могут быть устранены многие недостатки, присущие горизонтальным конвертерам. В АСВ реализуется принципиально новый способ подачи дутья. Сущность этого способа заключается в том, что взаимодействие газовой струи с жидкой средой резко изменяется при отклонении от вертикали. Возникает горизонтальная составляющая динамической силы струи, за счет которой в жидкой среде поднимается «отгонная» волна. Скорость движения волны в векторе струи зависит от скорости истечения и расстояния от насадки



Зависимость изменения энергии Гиббса
(реакция $ZnS + 2 Cu = Zn_{(l)} + Cu_2S$)
в условиях равновесного и неравновесного
парциального давления паров цинка P_{Zn} , атм
1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0

до ванны и угла встречи струи с поверхностью жидкости. При «набегании» волны по касательной на цилиндрическую поверхность сосуда жидкость направляется по образующей цилиндра. Наложение на круговую поверхность расплава нескольких таких пространственно-ориентированных струй возбуждает вращение верхнего слоя расплава со скоростью, отвечающей энергетическим характеристикам струй и их ориентации. За счет действия сил вязкости во вращательное движение вовлекается вся масса расплава с закономерным распределением скоростей по глубине и радиальному простиранию ванны.

Регулярный, упорядоченный массоперенос обуславливает однородность теплового и химического полей в объеме расплава, что должно обеспечить наиболее благоприятные условия протекания технологического процесса. Основные закономерности такого массообмена интерпретированы математической моделью на основе анализа дифференциального уравнения Навье – Стокса о движении вязкой жидкости при наложении «касательных напряжений».

В Горном институте была разработана новая конструкция водоохлаждаемых фурм для АСВ [7]. Фурма получила название радиально-осевой. Экспериментальная надеж-

ность радиально-осевых фурм определялась длительными огневыми испытаниями малых образцов при температуре дутьевого кратера 3000 °С. Это достигалось подачей кислорода совместно с жидким топливом. Все использовавшиеся фурмы полностью сохранились без каких-либо изъязнов.

Стационарный аппарат струйного вращения в наибольшей степени пригоден для осуществления пирометаллургической селекции. В этом случае аппарат оборудуется шлакоотводящим каналом, тангенциально примыкающим к цилиндрическому корпусу аппарата. В результате продувки расплава шлаковая фаза смещается в этот шлаковый карман, освобождая штейновую поверхность, что обуславливает оптимальные термодинамические, кинетические и эксплуатационные условия пирометаллургической селекции.

Выводы

1. Проведена термодинамическая оценка процесса пирометаллургической селекции медных цинкосодержащих материалов, которая показала наиболее выгодные условия ведения плавки, совмещенной с конвертированием медных штейнов при загрузке цинкового сырья на второй стадии конвертирования во время появления в расплаве первых порций металлической меди. Таким образом, участие металлической меди в отгонке цинка позволит снизить расход дорогостоящего восстановителя.

2. В качестве аппаратного оформления процесса пирометаллургической селекции выбран агрегат новой конструкции, удовлетворяющий технологическим, энергетическим, экологическим и экономическим требованиям, предъявляемым к современным пирометаллургическим процессам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаджан А.А. Пирометаллургическая селекция. М.: Металлургия, 1968.

2. Лебедь Б.В. Повышение использования комплексности сырья в медеплавильном производстве / Б.В.Лебедь, Г.М.Харитади, Г.В.Скопов // Цветные металлы. 1979. № 12.

3. Набойченко С.С. Автоклавная переработка медно-цинковых и цинковых концентратов. М.: Металлургия, 1989.

4. Набойченко С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. / С.С.Набойченко, Я.П.Шнеерсон, Л.В.Чугаев. Екатеринбург, 2002.

5. Орлов А.К. Селективный окислительный обжиг медно-цинкового промпродукта как основа для комбинированной технологии его переработки // Обогащение руд. 1999. № 4.

6. Пат. 2236474 РФ, МПК C22B15/06. Способ переработки радиоэлектронного лома / Л.М.Шалыгин, Н.М.Теляков, Г.В.Коновалов. Опубл. 20.09.2004.

7. Пат. 2349648 РФ, МПК C21C5/48. Способ конвертирования медно-никелевых штейнов / Л.М.Шалыгин, Г.В.Коновалов, Т.Р.Косовцева. Опубл. 20.03.2009.

8. Промышленные испытания по получению и переработке медно-цинковых промпродуктов Райской обогатительной фабрики / Б.В.Лебедь, Р.С.Гузайров, Г.И.Аржанников и др. // Комплексное использование минерального сырья. 1983. № 1.

9. Рациональные способы переработки медно-цинковых руд Казахстана и перспективы автогенной кивцетной технологии / А.М.Кунаев, С.М.Кожамбетов, Л.С.Гецкин и др. // Вестник АН КазССР. 1976. № 4.

REFERENCES

1. Babadzan A.A. Pyrometallurgical selection. Moscow: Metallurgy, 1968.

2. Lebed B.V., Haritadi G.M., Skopov G.V. Increase of use of integrated approach of raw material in copper-smelting manufacture // Nonferrous metals. 1979. N 12.

3. Naboychenko S.S. Autoclaved processing of cooper-zinc and zinc concentrates. Moscow: Metallurgy, 1989.

4. Autoclaved hydrometallurgy of nonferrous metals / S.S.Naboychenko, Y.P.Shneerson, L.V.Chugaev. Ekaterinburg, 2002.

5. Orlov A.K. Selective oxidizing roasting cooper-zinc materials on a basis for the combined technology of his(its) processing // Enrichment of ores. 1999. N 4.

6. Pat. 2236474 RF, МПК C22B15/06. A way of treatment electronic waste / L.M.Shalygin, N.M.Teljakov, G.V.Konovalev. From 20.09.2004.

7. Pat. 2349648 RF, МПК C21C5/48. A way of conversion cooper-nikel matte / L.M.Shalygin, G.V.Konovalev, T.R.Kosovtseva. From 20.03.2009.

8. Industrial tests on reception and processing cooper-zinc middlingses of Paradise concentrating factory / B.V.Lebed, R.S.Gusairow, G.I.Arzhannikov et al. // Complex use of mineral raw material. 1983

9. Rational ways of processing of cooper-zinc ores of Kazakhstan and prospect autogenous technologies / A.M.Kunaev, S.M.Kozhahmetov et al. // Bulletin KasSSR. 1976. N 4.