

М.М. Ахмедов, Э.А. Теймурова

Переработка
высокожелезистых
сульфидных
свинцовых
концентратов

М.М.АХМЕДОВ, Э.А.ТЕЙМУРОВА

ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

**Y N E
БАКУ - 2008**

Утверждено к печати Ученым Советом Института химических проблем им. М.Ф.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный редактор академик Алиев А.М.

Рецензент доктор технических наук, профессор Гаприндашвили В.Н.

Переработка высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов.

М. М. А х м е д о в, Э. А. Т е й м у р о в а. Баку: XXI–YNE, 2008. – 252 с.

Монография посвящена исследованиям ее авторов в области физико-химических и технологических основ отдельной комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов способом шахтной восстановительной плавки. Представлены сведения о современном состоянии, тенденциях и перспективах развития производства свинца.

Книга предназначена для специалистов научно-исследовательских организаций, связанных с переработкой свинецсодержащих полиметаллических руд, и инженерно-технических работников предприятий цветной металлургии, а также для студентов и аспирантов, специализирующихся в области металлургии тяжелых цветных металлов и технологии неорганических материалов.

Yüksəkdəmirli qurğuşun sulfid konsentratlarının emalı.

М. М. Əhmədov, E. A. Teymurova. Bakı: XXI–YNE, 2008. – 252 s.

Monoqrafiya yüksəkdəmirli qurğuşun sulfid konsentratlarının şaxta sobasında reduksiyaedici əritmə üsulu ilə kompleks emalının fiziki-kimyəvi və texnoloji tədqiqinə həsr edilmişdir. Qurğuşun istehsalının müasir vəziyyəti, tendensiyaları və inkişaf perspektivləri haqqında məlumat verilmişdir.

Bu kitab tərkibində qurğuşun olan polimetall filizlərin emalı ilə məşğul olan elmi-tədqiqat institutlarının mütəxəssisləri, əlvan metallurgiya müəssisələrinin mühəndis-texniki işçiləri, eləcə də ağır əlvan metalların metallurjiyası və qeyri-üzvi materialların texnologiyası üzrə ixtisaslaşan tələbə və aspirantlar üçün nəzərdə tutulmuşdur.

The working out of the high iron sulphide leaden concentrates.

М. М. А х м е д о в, E. А. Т е й м у р о в а. Baku: XXI–YNE, 2008. – 252 p.

The monograph is dedicated to the investigations of its authors in the sphere of the physico-chemical and technological foundations of the individual complex working out of high iron sulphide leaden concentrates by the way of blast furnace reducing melting. The information about the modern conditions, tendencies and perspectives of lead production development has been represented.

This book is intended for specialists of research organizations, working with leadcontaining polymetallic ores and for engineers and technicians of non-ferrous metallurgical enterprises, and also for students and post-graduates, specialized in sphere of the metallurgy of the heavy non-ferrous metals and technology of inorganic materials.

ISBN 978-9952-419-16-0

*Светлой памяти дорогого учителя,
Габибуллы Бахшали оглы Шахтахтинского,
посвящается.*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Земля Азербайджана богата, ее недра хранят жизненно важные для человека природные ресурсы. Наша задача – бережно распорядиться этим даром, являющимся национальным достоянием, сохранить его для будущих поколений.

Азербайджанская Республика является обладателем крупнейших топливно-энергетических и минеральных ресурсов на Кавказе. Экономический потенциал страны зависит от состояния минерально-сырьевой базы народного хозяйства. Использование природного потенциала регионов позволит обеспечить сбалансированное развитие экономики Азербайджана. Это является важным условием сохранения и укрепления энергетической и сырьевой независимости страны.

На территории Азербайджана имеются богатые залежи полезных ископаемых. Крупнейшие запасы полиметаллических руд расположены в Белокано-Шекинской металлургической провинции, в состав которой входят Филизчайское, Кацдагское, Катехское и другие месторождения. Их сокровищами являются руды, содержащие свинец, цинк, медь и многие другие цветные и редкие металлы, представляющие промышленную ценность. Вовлечение этих месторождений в эксплуатацию может иметь большое значение для становления и развития отечественной цветной металлургии.

В масштабах народного хозяйства широко используется природный газ. Его запасы только на месторождении Шах-Дяниз, обнаруженном в 1999 году, составляют от 700 до 1100 млрд.м³*. Большие запасы природных и попутных нефтяных газов, которые могут служить не только топливом, но и эффективным восстановителем, создают предпосылки для их использования в металлургии.

Проблема развития металлургической промышленности Азербайджана весьма актуальна сегодня. «Кто владеет металлургией, тот владеет миром», – гласит давно появившаяся на Западе поговорка**.

Наша работа является практическим осуществлением некоторых идей, научных предвидений Заслуженного деятеля науки Азербайджана, академика Габибуллы Бахшали оглы Шахтахтинского в области развития цветной металлургии, направленных на реализацию природного потенциала и

* Самедова Ф.И. // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2004, № 6, с. 32-35.

** Татарченко Д.М. Металлургия чугуна, железа и стали. М.-Л.: Госиздат, 1929, с. 10.

укрепление сырьевой и энергетической базы страны путем использования запасов цветных металлов и природного газа.

Настоящая монография посвящена, главным образом, развитию физико-химических основ и разработке технологии отдельной комплексной переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата Филизчайского месторождения, предусматривающей агломерирующий обжиг свинцовой шихты и восстановительную плавку свинцового агломерата с использованием конверсированного природного газа в качестве восстановителя.

Первая глава имеет своей целью ознакомить читателя с современным состоянием, перспективами и тенденциями развития мирового свинцового производства.

Во второй главе дана характеристика рудного сырья – высокопиритистых полиметаллических руд месторождения Филизчай и отражены проблемы их технологической переработки.

Последующие три главы посвящены результатам наших многолетних исследований и разработок, выполненных при участии специалистов Казахстана и Российской Федерации.

Мы признательны Заслуженному деятелю науки Казахстана, доктору технических наук, профессору Полывянному И.Р., доктору химических наук, профессору Заргаровой М.И. за консультации и помощь в проведении работы, а также выражаем искреннюю благодарность специалистам-металлургам Чимкентского свинцового завода, завода «Электроцинк» (г.Владикавказ), сотрудникам Управления СМ Азербайджана по геологии (ныне Национальной геолого-разведочной службы при Министерстве экологии и природных ресурсов Азербайджана) – начальнику минерало-петрографической лаборатории Велиевой В.М., начальнику химико-аналитической лаборатории Набиевой Р.Н., начальнику лаборатории спектрального анализа Тагиевой Т.М., руководителю лаборатории «Химия и технология нерудного минерального сырья» Института химических проблем Национальной АН Азербайджана, кандидату химических наук Ёлчиеву Я.М., а также научным сотрудникам ЦНИГРИ (г. Москва) и ИМиО АН Казахстана (г.Алматы) за выполненные химические и физико-химические анализы Филизчайского свинцового концентрата и продуктов его переработки.

ВВЕДЕНИЕ

*Химик-исследователь познает новое, а
химик-технолог создает новое.
Академик Жаворонков Н. М.**

Свинцовая промышленность сегодня развивается в условиях вовлечения в переработку бедного и сложного по составу сырья, поиска путей экономичной и рациональной добычи минерального и энергетического сырья, расширения масштабов использования вторичного свинца, а также создания и внедрения новых прогрессивных технологических процессов.

В технологии производства свинца доминирующее положение по-прежнему принадлежит классическому пирометаллургическому способу, осуществляемому путем шахтной восстановительной плавки предварительно агломерированной свинцовой шихты.

Оценивая перспективы дальнейшего развития свинцовой отрасли промышленности, следует отметить, что, несмотря на наметившуюся в мире тенденцию к разработке и внедрению автогенных процессов прямой плавки сульфидного сырья тяжелых металлов (КИВЦЕТ-ЦС, QSL, TBRC, Outokumpu, Ausmelt), внедрение этих альтернативных технологий в промышленное производство задерживается, так как новые технологии влекут за собой неразрешимые на сегодняшний день проблемы технологического и экономического характера, требуют более высокого уровня металлургического производства в целом, включая аппаратное решение, разработку режимов проведения процессов и т.д.

Объем и интенсивность исследований, проводимых в области совершенствования свинцового производства, свидетельствуют о возможности разработки и внедрения в народное хозяйство в будущем новых высокоэффективных процессов производства свинца.

В настоящее время для развития свинцового производства необходимо решение следующих проблем: совершенствование и интенсификация наиболее распространенного и эффективного способа получения свинца – шахтной восстановительной плавки при максимальном и комплексном использовании свинцового сырья с изысканием и вовлечением в производство новых дополнительных источников (бедных и трудно-обогатимых руд); дальнейшая разработка способов применения кислорода и природного газа непосредственно в технологическом процессе шахтной свинцовой плавки на базе развития и углубления изучения физико-

* Жаворонков Н.М. – Научно-технический прогресс и проблемы химической технологии. – В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленар. доклад. Алма-Ата, 22-27 сентября, 1975г., М., Наука, 1977, с.40.

химических основ окислительно-восстановительных процессов металлургии свинца; повышение извлечения свинца, сокращение расхода кокса и электроэнергии; разработка и внедрение комплексных малоотходных и безотходных экологически безопасных технологических процессов.

В этой связи весьма актуальной является проблема эффективной и комплексной переработки труднообогатимых Филизчайских полиметаллических руд, представляющих комплекс полезных минералов, наиболее полное использование, которых имеет исключительно важное экономическое значение для получения как основных (свинец, цинк, медь), так и извлекаемых попутно элементов (серебро, золото, висмут и др.).

Проблема комплексного использования полиметаллического сырья и, прежде всего, пиритистых руд требует решения весьма важной задачи – разработки эффективной технологии переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов и руд.

Получение высокопиритистых свинцовых концентратов обеспечивает более полное извлечение свинца еще в стадии обогащения руды.

Создание рациональной технологии переработки высокопиритистых свинцовых концентратов должно быть основано на широких исследованиях в области теоретической металлургии и, прежде всего кинетики и механизма окисления сульфидов и восстановления оксидов в процессе переработки исследуемых концентратов.

Наши исследования, представленные в настоящей монографии, посвящены разработке физико-химических и технологических основ окислительно-восстановительных процессов переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов способом шахтной восстановительной плавки с комплексным извлечением металлов-спутников и серы при использовании конверсированного природного газа в качестве восстановителя, включая изучение кинетических закономерностей и механизма окислительно-восстановительных процессов, фазовых превращений минералов, а также отдельных металлов (свинца, железа, меди, цинка и серебра) при осуществлении способа. Экспериментальные исследования выполнены нами непосредственно на высокожелезистом сульфидном свинцовом концентрате Филизчайского месторождения, шихте, агломерате, шлаке с использованием химического, фазового химического, минералогического, микрорентгеноспектрального, рентгенофазового, инфракрасной спектроскопии, спектрального, атомно-абсорбционного, полярографического, дифференциально-термического и экстракционно-фотометрического методов анализа.

Широкое использование вышеуказанных химических и физико-химических методов анализа позволило получить новые данные по кинетике процессов окисления высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата и восстановления высокожелезистого свинцового агломерата, подтверждающие и углубляющие представление о механизме окисления сульфидов и сульфидных концентратов, а также восстановления оксидов, ферритов и силикатов свинца, входящих в состав свинцового агломерата.

Выводы, сделанные по совокупности результатов использованных методов, реально отражают сущность окислительно-восстановительных реакций, составляющих основу разработанной технологии.

На основании полученных нами данных в лабораторном масштабе разработан способ отдельной комплексной переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, включающий подготовку шихты, ее агломерирующий обжиг и восстановительную плавку агломерата при использовании конверсированного природного газа в качестве восстановителя. Получено авторское свидетельство на предложенный способ переработки свинцового концентрата. Технология отдельной комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов внедрена в промышленное производство на Чимкентском свинцовом заводе (Казахстан) при использовании полученных нами результатов.

Разработка рациональной технологии переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов важна с позиции комплексного использования минерального сырья, повышения извлечения основных металлов, а также утилизации серы и сокращения энергозатрат в стадии металлургического производства.

ГЛАВА 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, СЫРЬЕВАЯ СТРУКТУРА, ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МИРОВОГО СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1. СЫРЬЕВАЯ СТРУКТУРА СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА, ДИНАМИКА ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ СВИНЦА

Свинец относится к числу основных промышленно-ценных металлов. Потребность в нем неуклонно растет. На протяжении последних столетий в мире наблюдается интенсивный рост производства свинца из рудного сырья – от 22 тыс.т/год в начале XIX века (1801–1810 годы) [1] до 3,093 млн т/год к концу XX века (1998 год) [2]. Мировое производство рафинированного свинца также значительно возросло – от 1,189 млн т/год в начале прошлого века (1912 год) [3] до 5,994 млн т/год в 1998 году [2], 6,277 млн т/год в 1999 году и 6,532 млн т/год в 2000 году [4]. В настоящее время свинцовая промышленность является одной из ведущих отраслей цветной металлургии.

Производство свинца включает следующие стадии: горнорудную (ГП) и металлургическую переработку (МП), производство потребительских товаров (ПТ) (рис.1) [5]. Классификация металлургического производства свинца на первичный и вторичный свинец осуществляется относительно цикла его переработки из исходного сырья в товарный продукт, то есть свинец впервые (первичный) или повторно (вторичный) поступающий в систему металлургического производства с сырьевыми потоками. Авторы работы [5] в результате анализа глобальной циркуляции материальных потоков свинца (рис.1) определили долю первичного и вторичного свинца в общем объеме свинцового производства в Западном мире в период 1970–2000 гг.

В первичное металлургическое производство свинец, в основном, поступает при переработке сульфидных полиметаллических руд (ПР). Соотношение потоков свинца с продуктами обогащения полиметаллических руд – концентратами следующее, % (отн.): 100 свинцовые; $6,7 \pm 1,3$ цинковые; $10,5 \pm 3,5$ медные; $0,12 \pm 0,04$ оловянные; $0,10 \pm 0,04$ сурьмяные.

Показатель производства свинца в концентратах включает свинец, входящий в состав свинцовых, цинковых и медных полиметаллических концентратов. Вследствие этого тенденции развития первичного свинцового производства (СП) тесно связаны с цинковым и медным производством. Наблюдается также взаимодействующее влияние на рынках этих металлов (рис.2) [5].

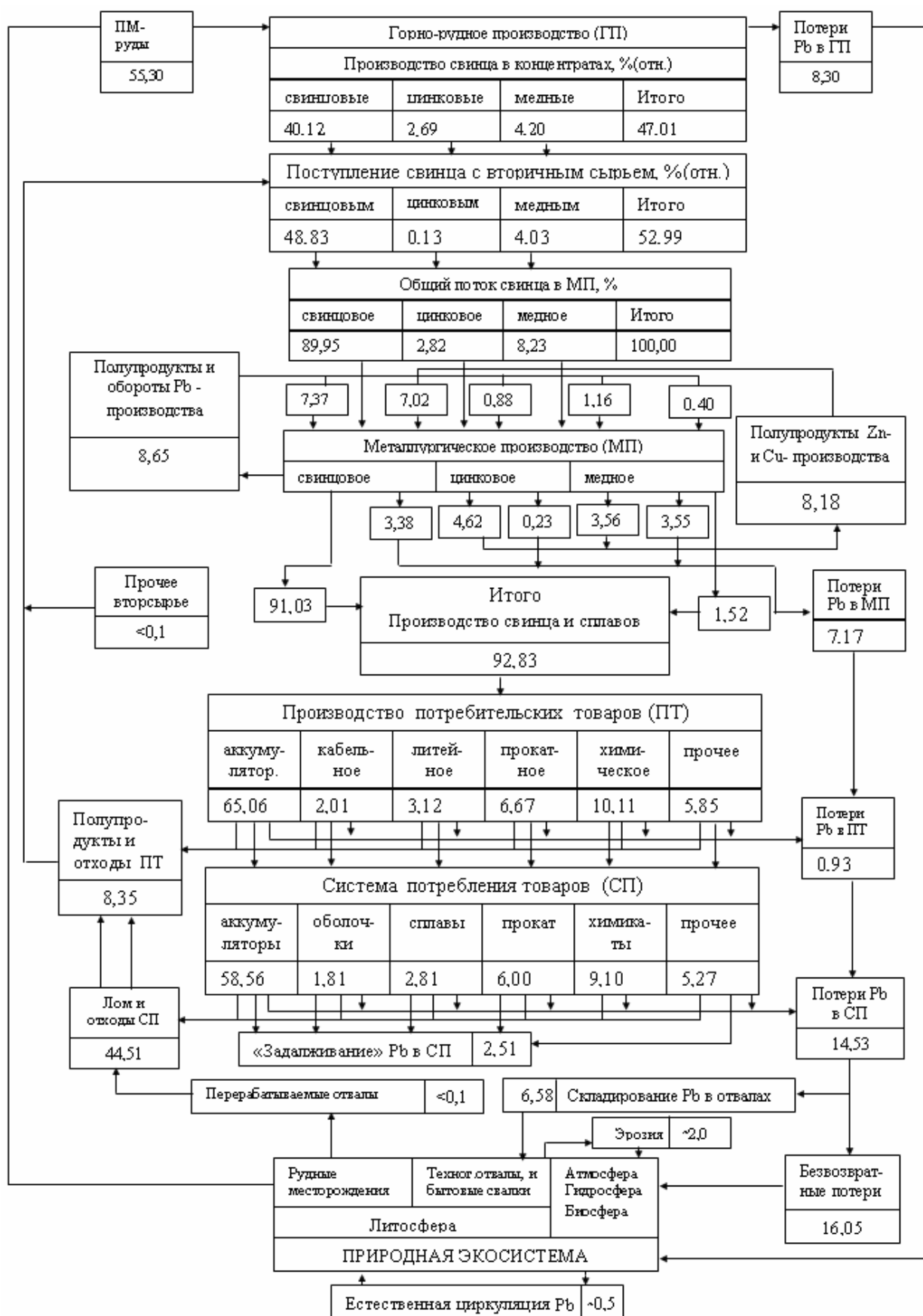


Рис.1. Схема циркуляции материальных потоков свинца.

Так, например, добыча и производство свинца из первичного сырья не могут быть сокращены в должной мере, так как связаны с увеличивающимся спросом и производством цинка [6]. Потоки свинца с полупродуктами переработки цинкового и медного сырья заметно влияют на показатели первичного свинцового производства. Переработка окисленных свинецсодержащих материалов цинкового и медного производств способствует стабилизации уровня первичного свинцового производства.

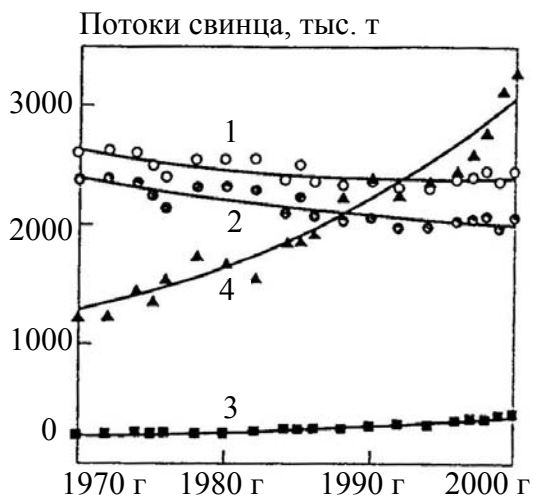


Рис.2. Динамика поступления основных потоков свинца в металлургическое производство: 1 — с первичным полиметаллическим сырьём; 2 — со свинцовыми концентратами; 3 — с цинковыми и медными концентратами; 4 — с вторичным свинцовым сырьём.

темы потребления с потоком вторичного свинца (табл.1) [5]. Установлено, что доля вторичного свинца в общем объеме потребления постоянно растет.

Основными источниками вторичного свинца являются: аккумуляторный лом, отходы аккумуляторной промышленности и, в меньшей степени, различные свинец-сурьмусодержащие отходы свинцовой и химической промышленности. Сырьем для вторичного свинца являются также свинцовые листы, используемые в качестве шумопоглощающей защиты, трубы и защитные оболочки для кабелей. Однако, наблюдается сокращение этого вида свинцового лома ввиду его замены другими материалами — алюминием, пластмассами и т.п. Свинец используется в стекольной и лакокрасочной промышленности, электронике. Высококачественные кристаллы PbO используются для изготовления катодов электронных трубок.

Однако, основной причиной замедления спада абсолютных показателей производства первичного свинца является необходимость компенсации его дефицита в системе потребления [5]. Канадские специалисты придают большое значение попутному получению серебра, без которого большинство свинцовых заводов пришлось бы закрыть [7]. В США и странах Западной Европы — потребителях свинца наблюдаются тенденции, ведущие к увеличению суммарного выпуска свинца в связи с высоким спросом на сопутствующие металлы — серебро и, в некоторой степени, цинк.

Значительные потоки свинца поступают в систему его металлургического производства из системы

Таблица 1

Динамика источников поступления свинца в металлургическое производство

Материал	Pb, тыс. т (% от Pb в Pb-концентрате)							
	Материал, тыс. т (% от Pb-концентрата)							
	1970	1976	1980	1984	1988	1992	1996	2000
Свинцовые концентраты, тыс.т/тыс.т	$\frac{2360}{3933}$	$\frac{2133}{3555}$	$\frac{2304}{3840}$	$\frac{2089}{3481}$	$\frac{2033}{3388}$	$\frac{1975}{3292}$	$\frac{2027}{3378}$	$\frac{2048}{3413}$
%(отн.)/%(отн.)	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$
Вторичное свинцовое сырье (лом, полупродукты и отходы) ¹ , %(отн.) /%(отн.)	$\frac{52,9}{45,3}$	$\frac{72,7}{62,3}$	$\frac{72,8}{62,4}$	$\frac{89,1}{76,3}$	$\frac{109,9}{94,2}$	$\frac{114,2}{97,9}$	$\frac{121,7}{104,3}$	$\frac{161,2}{138,2}$
Цинковые концентраты, %(отн.)/%(отн.)	$\frac{4,6 \pm 0,9}{184,7}$	$\frac{5,4 \pm 1,1}{214,0}$	$\frac{4,9 \pm 1,0}{196,1}$	$\frac{6,2 \pm 1,2}{246,6}$	$\frac{6,2 \pm 1,3}{249,6}$	$\frac{7,2 \pm 1,4}{288,9}$	$\frac{6,7 \pm 1,3}{268,0}$	$\frac{7,0 \pm 1,4}{278,8}$
В том числе в гидрометаллургическом производстве ² , %(отн.)/%(отн.)	$\frac{2,6 \pm 0,5}{103,4}$	$\frac{4,0 \pm 0,8}{160,5}$	$\frac{3,9 \pm 0,8}{155,0}$	$\frac{5,0 \pm 1,0}{199,7}$	$\frac{5,2 \pm 1,0}{207,2}$	$\frac{6,1 \pm 1,2}{245,6}$	$\frac{5,8 \pm 1,2}{233,1}$	$\frac{6,1 \pm 1,2}{245,4}$
Медные концентраты, %(отн.)/%(отн.)	$\frac{5,1 \pm 1,7}{505,8}$	$\frac{6,7 \pm 2,2}{670,2}$	$\frac{6,1 \pm 2,0}{608,1}$	$\frac{7,1 \pm 2,4}{706,5}$	$\frac{7,9 \pm 2,6}{784,8}$	$\frac{9,1 \pm 3,0}{913,4}$	$\frac{10,5 \pm 3,5}{1047,0}$	$\frac{12,9 \pm 4,3}{1287,5}$
Вторичное медное сырье (лом, полупродукты и отходы) ³ , %(отн.)/%(отн.)	$\frac{5,4 \pm 2,6}{340,0}$	$\frac{5,8 \pm 2,7}{362,9}$	$\frac{6,3 \pm 3,0}{396,3}$	$\frac{6,8 \pm 3,2}{431,7}$	$\frac{7,8 \pm 3,7}{491,6}$	$\frac{10,3 \pm 4,9}{648,3}$	$\frac{10,1 \pm 4,8}{634,8}$	$\frac{11,1 \pm 5,3}{702,8}$
¹ Включая все свинецсодержащие материалы, перерабатываемые во вторичном СП.								
² Доля цинкового сырья в гидрометаллургическом производстве принята по данным [8] с линейной аппроксимацией его развития до 2000 г.								
³ Включая все медьсодержащие материалы, перерабатываемые во вторичном медном производстве.								

Свинец применяется для получения пигментов, стабилизации структур пластиков, а также для получения сплавов на основе свинца, содержащих As – 0,07%, Sn – 0,07%, Bi – 0,05%, отличающихся повышенной коррозионной стойкостью. Изменение технологии печатания уменьшило применение свинца в полиграфии. Свинец используется в нефтехимической промышленности в качестве антидетонаторов, в военных целях, в ядерной энергетике в целях захоронения ядерных отходов, а также в качестве компонента присадки к асфальтовым покрытиям.

К безвозвратным потерям свинца относятся пигменты, красители и товары народного потребления – дробь, кортечь, пули, рыболовные снасти, припой и т.д.

Как видно из табл.2 [5], а также согласно данным Международной исследовательской группы по свинцу и цинку (ILZSG) в последние годы в структуре потребления свинца ведущее место занимает производство свинцовых аккумуляторов. Более половины продаваемых в мире аккумуляторных батарей (АБ) – свинцовые АБ [9]. Они занимают ведущее место в структуре развития автомобильной промышленности, обладают преимуществами по стоимости, удобны для циклирования, хорошо работают при низких температурах. Разработка научных исследований для изготовления и использования современных высокоэффективных свинцовых АБ проводится в различных направлениях [10]. В настоящее время альтернатива применению свинцовых АБ в транспортных средствах отсутствует [11, 12].

Таблица 2

Развитие производства и потребления свинца в странах Западного мира

Показатель	1970	1976	1980	1984	1988	1992	1996	2000 ¹
Производство свинца, тыс.т: в концентратах	2588	2390	2557	2365	2319	2298	2375	2454
в рафинированном металле и сплавах	3696	3850	4129	4113	4487	4438	4690	5100
В том числе:								
первичного свинца	2466	2328	2480	2284	2299	2213	2263	1964
вторичного свинца	1230	1522	1649	1829	2188	2225	2427	3137
Удельный вес в общем объеме производства, %(отн.):								
первичного свинца	66,7	60,5	60,1	55,5	51,2	49,9	48,3	38,5
вторичного свинца	33,3	39,5	39,9	44,5	48,8	50,1	51,7	61,5
Общее потребление ² , тыс. т.	3483	3836	3950	4008	4435	4484	4937	5657
В том числе, %(отн.):								
аккумуляторы	41,0	45,1	51,9	56,8	61,2	64,9	70,1	72,3
оболочки кабелей	10,0	6,6	4,7	5,7	4,7	3,4	2,2	1,6
топливные добавки	8,8	10,2	8,2	4,6	2,5	1,9	0,8	0,3
листы и трубы	8,2	7,2	7,3	8,2	8,0	7,3	7,2	7,0
сплавы	11,2	9,2	6,3	4,6	3,8	3,5	3,4	3,2
красители и химикаты	13,0	13,9	14,1	13,3	13,2	12,5	10,1	9,4
прочее	7,8	7,8	7,5	6,8	6,6	6,5	6,3	6,2
¹ Данные 2000 г. (особенно структуры потребления) являются оценочными.								
² Дисбаланс в объемах производства и потребления определяется запасами рынка свинца.								

Согласно данным Европейской федерации производителей аккумуляторов, рынок применяемых в промышленности батарей остается в состоянии депрессии, ожидаемый рост потребления в ближайшие годы – 2–3%.

За этот период в Западной Европе ожидается незначительный, но устойчивый рост предложения вышедших из строя автомобильных аккумуляторов [6].

В своей программе по уменьшению глобального потепления США планирует к 2010 году использование миллиона крыш, оборудованных солнечными панелями. Это расширяет возможности использования свинцово-кислотных аккумуляторов типа золотниковых регуляторов, которые, благодаря своей конструкции, не подвержены утечкам кислоты и выделению взрывоопасных газов и поэтому могут быть использованы в домашних условиях. В долгосрочном плане это будет способствовать увеличению спроса на свинец [3].

Обзор тенденций и оценка перспектив развития мирового производства свинца, проведенные Международной группой по изучению положения на рынке свинца [6], выявили все возрастающую роль вторичного свинца в сферах спроса, предложения и производства рафинированного свинца. Однако, при неблагоприятной ситуации на рынке производство вторичного свинца быстро свертывается [7, 13].

В последнее время увеличение поставок рафинированного свинца происходит за счет вторичного свинца (табл.2) [5].

Это является результатом сужения сырьевой мощности по выплавке свинца, вызванной уменьшением мощностей всех имеющихся в мире предприятий по добыче руды, содержащей свинец, вследствие закрытия ряда шахт и уменьшения содержания руды на действующих месторождениях. Так, наблюдается уменьшение объемов добычи руды в США и закрытие шахт в Канаде, Испании, Марокко и Швеции [2].

Наблюдается падение производства свинца в России, занимающей по общим запасам свинца четвертое место в мире после США, Австралии и Казахстана [14]. Снизился экспорт свинца, практически полностью осуществляемый за счет стран дальнего зарубежья [15].

В Дальневосточном регионе производится 2/3 всего свинца России. Для развития рудно-сырьевой базы России в период до 2010 г. планируется осуществление мероприятий по вскрытию и подготовке новых горизонтов и вводу новых рудников [16].

В 2001 году спрос на свинец упал на 3%. Однако, несмотря на более низкий спрос, на рынке свинца все еще наблюдалась нехватка свинцового концентрата. Аналитики Teok Cominco Metals также отмечают возрастающую роль производителей вторичного свинца вследствие сужения сырьевой базы и нехватки свинцовых концентратов [17].

В табл.3 представлены данные о динамике производства свинца в рудах и концентратах, производства и потребления рафинированного свинца в наиболее промышленно – развитых странах мира [2]. Как видно из таблицы 3 [2], в ведущих странах мира, являющихся крупнейшими производителями и потребителями свинца, наблюдается рост его производства и потребления.

Таблица 3

Мировое производство и потребление свинца в 1996, 1997, 1998 годах.

№ n/n	Континенты и страны мира	Производство в рудах и конcentратах (содержание металла)			Производство рафинированного металла			Потребление рафинированного металла		
		тыс. т свинца			тыс. т свинца			тыс. т свинца		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		1996	1997	1998	1996	1997	1998	1996	1997	1998
	Европа	361	368	361	1826	1917	1881	1954	1960	1955
1	Австрия	-	-	-	24	22	23	58	61	63
2	Бельгия	-	-	-	121	111	91	53	60	59
3	Болгария	28	32	21	74	73	71	13	11	9
4	Соед. Королевство	2	2	2	406	427	396	371	365	318
5	Венгрия	-			-			12	8	11
6	Германия	-			238	329	353	342	340	360
7	Греция	8	19	22	5	6	6	8	9	11
8	Ирландия	45	45	36	12	12	12	27	29	29
9	Испания	24	23	19	91	88	85	137	143	152
10	Италия	12	12	7	210	212	202	268	259	264
11	Македония	27	35	35	24	26	26	7	6	8
12	Нидерланды	-	-		22	19	16	57	57	60
13	Польша	59	55	54	66	65	72	57	57	60
14	Португалия	-	-	-	6	6	6	22	25	28
15	Российская Федерация	18	16	16	30	52	50	95	103	90
16	Румыния	19	17	16	19	18	20	22	18	20
17	Словения				13	15	15	15	17	18
18	Украина	-	-	-	21	11	10			
19	Финляндия	3	2	2	-	-		4	4	4
20	Франция	-	-		301	283	289	255	256	258
21	Чешская Республика	-	-	-	22	22	20	32	35	37
22	Швейцария	-	-	-	7	10	10	10	11	11
23	Швеция	99	109	115	84	86	86	41	35	33
24	Югославия	15	14	16	30	24	22	6	11	12
25	Остальные Европейские страны	2	2	-	-	-	-	42	40	40
	Африка	189	180	178	131	126	132	120	122	131
1	Алжир	1	1	1	8	8	8	20	20	21
2	Марокко	74	77	79	62	64	65	9	10	10
3	Намибия	20	18	14	19	2	-	-	-	
4	Нигерия	-	-	-	5	5	5	5	5	5
5	Тунис	5	1	4	-	-		5	5	5
6	Южная Африка	89	83	80	32	43	50	63	64	72

7	Остальная Африка	-			5	4	5	18	18	18
---	------------------	---	--	--	---	---	---	----	----	----

Таблица 3 (продолжение)

	Америка	1157	1125	1115	2122	1174	2187	2056	2088	2178
1	Аргентина	11	13	12	28	32	30	31	34	40
2	Боливия	16	19	19	1			-	-	-
3	Бразилия	8	9	9	48	53	50	110	110	107
4	Венесуэла				25	25	25	30	30	32
5	Гондурас	5	6	4				-	-	-
6	Канада	257	186	189	311	270	261	63	71	65
7	Колумбия				10	10	12	13	14	14
8	Мексика	174	174	174	232	267	263	141	148	154
9	Перу	249	258	254	94	98	104	10	14	13
10	США	436	459	458	1377	1417	1440	1648	1650	1741
11	Чили	1	1	1	-	-		8	8	6
12	Остальная Америка				2	1	1	4	3	4
	Азия	819	859	856	1528	1580	1588	1788	1771	1666
1	Бирма	2	2	2	2	2	2	-	-	-
2	Израиль	-	-	-	8	8	8	10	10	11
3	Индия	35	33	38	67	60	67	85	88	86
4	Индонезия				30	30	22	87	66	44
5	Иран	16	19	19	30	32	32	70	72	72
6	Казахстан	28	29	28	69	82	92	12	10	10
7	Китай (КНР)	643	712	710	706	707	707	470	485	505
8	Корейская Народная Демократическая Республика (Северная Корея)	40	35	30	40	30	25	32	24	20
9	Корейская Республика (Южная Корея)	4	4	4	141	182	180	290	292	237
10	Малайзия	-	-	-	37	36	34	75	73	68
11	Пакистан	-	-	-	3	3	3	9	9	10
12	Саудовская Аравия	-	-	-	15	17	18	-	-	-
13	Тайвань (Китай)	-	-		40	40	40	124	141	132
14	Таиланд	21	6	7	18	20	17	80	48	40
15	Турция	10	10	9	12	9	14	53	54	54
16	Узбекистан	10	2	1	-	-	-	-	-	-
17	Филиппины	-	-		18	22	20	26	28	24
18	Япония	8	5	6	287	297	304	330	330	308
19	Остальная Азия	2	2	2	5	3	3	35	41	45
	Океания	475	486	583	234	235	206	74	70	63
1	Австралия	475	486	583	228	229	200	67	63	54
2	Новая Зеландия	-	-	-	6	6	6	7	7	9
	Всего в мире	3001	3033	3093	5841	6032	5994	5992	6011	5993
	Всего в	2154	2133	2216	4794	4972	4927	5216	5229	5200

	Западном мире								
--	----------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Крупнейшими производителями по добыче свинца являются Китай (23%), Австралия (19%), США (15%), Перу (8%), Канада (6%), Мексика (5,6%), а также Швеция, Южная Африка, Марокко, Польша.

Крупнейшими потребителями рафинированного свинца являются США (около 30% всего мирового потребления), далее – Китай (8,4%), Япония, Германия, Соединенное Королевство, Италия, Франция, Корейская Республика (Южная Корея), Испания, Тайвань (Китай).

Наблюдается интенсивное развитие производства и потребления свинца в Японии, обладающей весьма ограниченными собственными ресурсами.

Происходит стремительное продвижение Китая на I место в мире по производству металлов. За 10 лет, с 1991 по 2001 год, КНР стала крупнейшим экспортером свинца, мощности по производству свинца выросли в 2–3 раза. Развитие экономики Китая стимулирует рост потребления свинца с 240 тыс.т. в год в 1999 г до 700 тыс.т. в год в 2001 году. Но в связи с уменьшением производства свинцовых концентратов, не обеспечивающего спроса на них, в дальнейшем ожидаются трудности. Тем не менее, предусматривается увеличение потребления свинца. Китайская Национальная Индустриальная Корпорация цветных металлов располагает пятью свинцовыми заводами, производящими 55 тыс.т. свинца в год и 15 тыс.т. в год оксидов свинца. Вторичным свинцом занимаются две крупные фирмы Chanxing (г. Xuzhou) и Jinze (провинция Hubei). Малые и неэффективные предприятия будут ликвидированы [18].

Финансовый кризис, разразившийся в Азии в конце 20 века, привел к падению цен на свинец. Запасы свинца на Лондонской Бирже Металлов (ЛБМ) с начала до июля 2002 года удвоились и цена на свинец снизилась до \$530 за тонну [19].

Доходы стало приносить лишь производство изделий из цветных металлов. Ежегодный прирост доходности для тяжелых металлов составил 43,5%. Однако уменьшение производства рафинированного свинца в Европе, Китае и США было в значительной степени компенсировано ростом его выплавки в Австралии, Канаде, Южной Корее, Малайзии и Марокко. В странах Западной Европы также наблюдалось необходимое равновесие между спросом и предложением на рафинированный свинец.

Как видно из табл.3, экспортерами свинца являются: Китай, Канада, Австралия, Перу, Марокко, Южная Африка, Нигерия, Намибия, Боливия, Гондурас, Ирландия, Швеция, Нидерланды, Португалия, Узбекистан.

Страны - импортеры свинца – США, Япония, Германия, Соединенное Королевство, Италия, Франция, Корейская Демократическая Республика, Испания, Тайвань (Китай), Бельгия, Бразилия, Российская Федерация, Индия, Малайзия, Турция, Австрия, Чешская Республика, Венгрия, Словения, Венесуэла, Иран, Израиль, Пакистан, Филиппины, Таиланд [2].

Китай, Канада, Австрия, а также развивающиеся страны являются основными экспортерами сырья для экономически развитых стран – США, Соединенное Королевство, Германии, Японии, Франции, Италии и других, что ставит последних в зависимость от привозного сырья.

Комитетом науки Евросоюза предложено установить лимит на содержание свинца в крови на уровне 30 мг на 100 г [6]. В этом случае почти 30% предприятий Европейской свинцовой промышленности предстоит закрытие или вывод за пределы Евросоюза. Это будет иметь менее негативные последствия для свинцовой промышленности США, где с 1997 года этот показатель снижен с 50 до 40 мг на 100 г и приобретен опыт планирования инвестиций для осуществления ряда мер медицинского характера.

Требования охраны окружающей среды предусматривают обязательную переработку всех видов вторичного свинцового сырья, так как свинец входит в число высокотоксичных веществ, загрязняющих окружающую среду и представляющих опасность для всех живых организмов [11, 20]. В общем объеме переработки вторичного свинецсодержащего сырья более 70% составляет аккумуляторный лом. Это связано с повсеместным ростом числа автомобилей и других транспортных средств, использующих свинцовые аккумуляторы, свинец высокой степени токсичности, а также с истощением месторождений свинцовых руд. От полноты сбора и утилизации аккумуляторного лома зависит обеспечение свинцом ведущих стран мира. Вопросам сбора и переработки вторичного свинцового сырья, прежде всего утилизации выработавших свой ресурс свинцовых аккумуляторов, в последнее десятилетие уделяется особенно большое внимание. Аналитический обзор современного состояния процессов утилизации и переработки лома свинцовых аккумуляторов представлен в работах [12, 21–23]. А.Г. Морачевский отмечает, что в экономически развитых странах проблема утилизации лома свинцовых аккумуляторов имеет важное экономическое и экологическое значение [12]. Промышленно-развитые страны стремятся к утилизации и переработке практически всего аккумуляторного лома (не менее 95%). В Европейских странах действуют организации, ответственные за выполнение программы сбора и переработки лома с учетом окружающей среды [24].

1.2. ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА СВИНЦА

Современная металлургия свинца базируется исключительно на пиromеталлургических способах переработки сырья. Анализ состояния мирового свинцового производства, а также тенденций и перспектив развития его технологии показал, что в настоящее время в связи с крупными масштабами производства при переработке полиметаллизированного сырья и необходимостью переработки различных по составу свинцовых концентратов, свинецсодержащих полупродуктов свинцового, цинкового и медного производств шахтная восстановительная плавка является наиболее

целесообразным и экономически выгодным способом переработки свинецсодержащего сырья [5].

Классический для технологии свинца пирометаллургический способ состоит из следующих стадий: агломерирующий обжиг свинцовой шихты, шахтная плавка агломерата, рафинирование черного свинца (рис.3). Этот способ применим для получения свинца из концентратов и промпродуктов практически любого состава – богатых и бедных, чистых и сильно загрязненных различными металлами и компонентами пустой породы. Такое исключительное положение шахтной свинцовой плавки в современной металлургии объясняется простотой и дешевизной способа. Сам процесс, выдержавший длительную проверку временем, непрерывно совершенствуется [25].

Основными преимуществами шахтной свинцовой восстановительной плавки перед другими способами производства свинца являются следующие:

- сравнительно низкие требования к перерабатываемому сырью;
- высокая удельная производительность шахтных печей;
- высокое прямое извлечение свинца черновой металл, составляющее в среднем 92% (на передовых предприятиях бывшего СССР – Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат (УК СЦК), «Укрцинк» извлечение свинца в черновой свинец достигает 97÷97,5%, а на некоторых других передовых зарубежных заводах – «Порт-Пири» (Австралия), «Нуаэль-Годо» (Франция) и др. – 98%);
- высокий тепловой коэффициент полезного действия;
- относительно малая энергоемкость;
- высокая комплексность использования сырья, обеспечиваемая в комбинации с другими способами;
- широкие возможности интенсификации процесса путем применения кислорода и природного газа.

Несмотря на высокие технологические показатели (удельный проплав, высокое извлечение свинца) и непрерывное совершенствование, шахтная восстановительная плавка имеет некоторые недостатки:

- относительно большой расход кокса (до 17% от веса шихты);
- большой пылевынос (6–8%) за счет значительного выхода газов;
- слабая регулируемость термического режима и восстановительной способности печи.

Второе место среди пирометаллургических способов получения свинца занимает шахтная плавка свинцово-цинкового сырья, разработанная фирмой «Imperial Smelting Process Ltd» (Великобритания), которая обеспечивает переработку свинцового и цинкового сырья в промышленно-развитых и развивающихся странах (Англия, Франция, Германия, Италия, Канада, Австрия, Япония, Замбия, Польша, Румыния). В США, Мексике и КНР также построены заводы по этой схеме. Извлечение свинца и меди, а также чистота чернового свинца приблизительно такие же, как и при шахтной свинцовой плавке и реакционной плавке в короткобарабанных печах Лурги. Способ

Imperial Smelting экономически выгоден для переработки концентратов низкого и среднего качества, содержащих до 45% свинца.

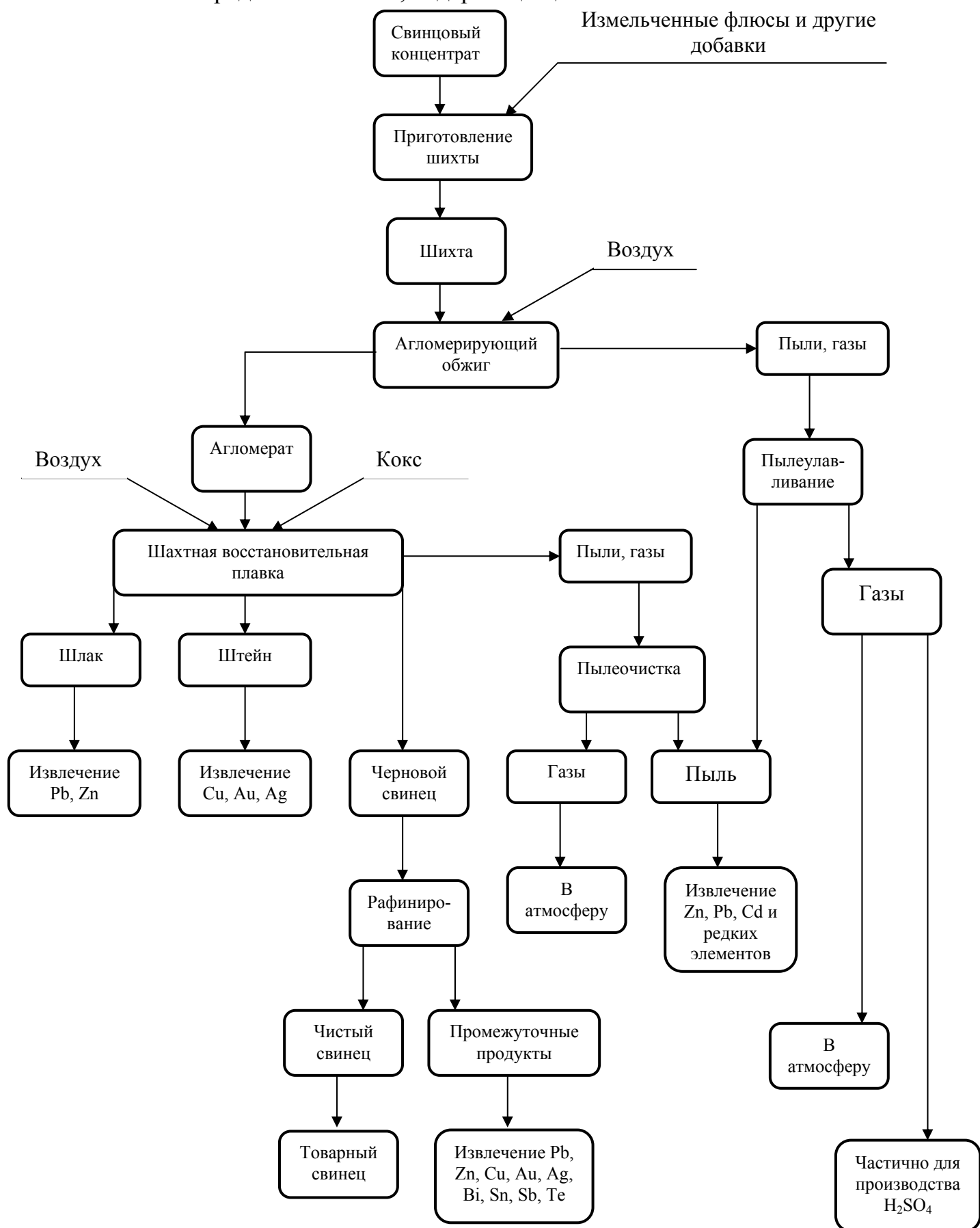


Рис.3. Принципиальная схема комплексной переработки свинцового концентрата методом шахтной восстановительной плавки.

При переработке богатых свинцовых концентратов, содержащих 65% свинца и более, на стадии агломерации получается плотный, плохо обожженный спек, не удовлетворяющий требованиям его дальнейшей переработки способом шахтной восстановительной плавки. В этой связи для переработки богатых свинцовых концентратов свинцовоплавильные заводы применяют другие способы получения свинца, основанные на реакционных процессах. Важнейшими факторами, ограничивающими применение реакционных способов плавки, являются следующие: необходимость переработки концентратов, содержащих не менее 65–72% свинца, так как в настоящее время нет чистых свинцовых руд и свинцовые концентраты сравнительно редко содержат более 70% свинца, а также необходимость переработки большого количества оборотов (около 60% от веса концентрата).

Установлено, что при наличии большого количества цинковых концентратов и качественного кокса способ Imperial Smelting обладает наиболее низкой себестоимостью переработки свинцовых концентратов по сравнению с шахтной плавкой и реакционной плавкой в короткобарабанных печах Лурги. Однако этот процесс ограничивается необходимостью большого расхода качественного кокса и необходимостью одновременного получения цинка, в результате чего не получает широкого распространения.

В связи с тем, что число цинковых заводов в настоящее время достаточно велико, большая часть свинцовых концентратов и в настоящее время, и в будущем будет перерабатываться на свинцовых заводах способом шахтной восстановительной плавки.

Таким образом, достаточно зарекомендовавшие себя эффективные способы, такие как Imperial Smelting, электроплавка, горновая плавка и реакционная плавка в короткобарабанных печах Лурги, применяются ограниченно.

Технический уровень развития металлургической промышленности страны, а также состав и физико-химические свойства свинцового сырья определяют выбор способа его переработки.

Вопреки мнению об экономической нецелесообразности, универсальность технологии свинцовой шахтной плавки по отношению к сложному составу перерабатываемого сырья, широкие технологические возможности и высокая экономическая эффективность доминирующего в свинцовом производстве классического способа – шахтной восстановительной плавки, выдержавшего проверку временем, свидетельствуют о неопровержимой жизнеспособности и значительных резервах улучшения технико-экономических показателей процесса, способствующих сокращению расхода кокса, пылевывоса, повышению

удельного проплава и улучшению регулирования процесса путем его дальнейшего совершенствования и интенсификации [5, 25].

В мировой практике наблюдаются существенные различия в условиях осуществления процесса шахтной плавки на свинцовых заводах, а также в технико-экономических показателях производства. Так, например: один из важнейших показателей процесса – удельный расход кокса колеблется в 2 и более раза. Это дает основание прийти к очень важному заключению: процессы шахтной плавки до сих пор не изучены в достаточной степени [26].

Ниже представлены основные направления развития свинцового производства, предусматривающие дальнейшее усовершенствование шахтной свинцовой плавки и разработку новых технологических процессов.

1. Усовершенствование, эффективное использование резервов технологии шахтной свинцовой плавки и расширение границ её применимости путём изыскания и вовлечения в производство новых источников сырья. В этом аспекте большой практический интерес представляет разработанная нами технология отдельной комплексной переработки высокопиритистых свинцовых концентратов, полученных при обогащении труднообогатимых полиметаллических руд Филизчайского месторождения [27–33]. Технология разработана в Институте неорганической и физической химии АН Азербайджана (ныне Институте химических проблем Национальной АН Азербайджана) и успешно внедрена в промышленное производство на Чимкентском свинцовом заводе. Способ характеризуется следующими показателями: проплав 55-60 т/м²·сутки, содержание свинца в шлаках 1.4 ÷ 1.8%, получение при агломерирующем обжиге богатых по содержанию SO₂ газов (до 5,5 %), высокое извлечение свинца (до 95.7%), серебра (до 98%) и висмута (до 96%) в черновой металл, выпуск дополнительного объема товарной продукции за счет высокого содержания благородных металлов (до 3 кг/т свинца) и висмута (0,3%) в черновом свинце. Высокие технологические показатели свидетельствуют о том, что разработанная технология переработки высокопиритистых свинцовых концентратов является вкладом в развитие и усовершенствование металлургии свинца.

2. Совершенствование и интенсификация, как отдельных переделов шахтной восстановительной плавки, так и всего производства в целом:

а) совершенствование и интенсификация агломерации свинцовых шихт с повышением содержания окисленных материалов:

– оптимизация с применением ЭВМ подготовки шихты, ее усреднения и улучшения качества (увеличение степени дробления флюсов и обратного агломерата: установка дробильного оборудования, обеспечивающего дробление обратного агломерата (100%) до крупности – 6 мм, флюсов до –3 ÷ –4 мм, двойное окатывание, большее распространение штабельной шихтовки с грануляцией всей шихты в барабанных грануляторах, вывод из шихты вторичного сырья, а также оксидных сульфатсодержащих материалов и полупродуктов свинцового и медного производства (пыли, кеки, оксиды));

- внедрение бесфлюсовой агломерации или агломерации с введением в шихту одной, максимум двух флюсующих добавок и, соответственно, плавки на высокоцинковистые шлаки, что обеспечит увеличение производительности агломерационных машин и шахтных печей;

- установка больших агломерационных машин с дутьем и с использованием кислорода на новых и реконструированных действующих заводах, что позволит повысить качество агломерата, значительно снизить количество агломерационных газов, повысить в них содержание сернистого ангидрида и обеспечит возможность максимально полного использования серы обжиговых газов для производства серной кислоты;

- рост утилизации серы серосодержащих агломерационных газов до 85–90%;

б) совершенствование и интенсификация шахтной свинцовой плавки:

- расширение применения природного газа взамен твердого топлива, использование подогретого дутья, кислорода, конверсированного природного газа и плазмохимических процессов для увеличения производительности шахтных печей, прямого извлечения свинца и других ценных компонентов в товарную продукцию [25], сокращения расхода кокса, уменьшения потерь свинца со шлаками, а также для уменьшения выброса углеродистых газов в атмосферу;

- улучшение конструкции шахтных печей: найдут применение более мощные шахтные печи с герметическим колошником, механизированной и автоматизированной загрузкой шихты и применением испарительного охлаждения с целью утилизации тепла;

- вывод из основного свинцового производства металлургических полупродуктов (медные шликеры, пыли, шламы, кеки, обороты вторичного сырья) и их самостоятельная переработка;

- вывод из свинцового производства мышьяка, загрязняющего почти все промпродукты (медные шликеры, пыли, шламы и др.) и усложняющего технологию рафинирования свинца и извлечение его в готовую продукцию;

- внедрение отдельных операций непрерывного пирометаллургического рафинирования свинца путем их полной механизации и автоматизации, укрупнение рафинировочных заводов;

- переход на непрерывную шахтную плавку;

в) повышение комплексности использования рудного сырья:

- расширение сырьевой базы и освоение технологии переработки сложных труднообогатимых руд путем организации комплексной переработки бедных, забалансовых, некондиционных руд и отходов производств;

- создание и внедрение более эффективных способов разработки месторождений и технологических схем обогащения руд, использование для строительных целей попутно добываемых нерудных ископаемых и отходов горного производства;

- учет экономической целесообразности попутного извлечения металлов – спутников;

- рост попутного извлечения металлов – спутников;
- получение качественной готовой продукции, которая определяется качеством сырья и качеством заводских полупродуктов (агломерата, чернового свинца, шлака плавильных печей и т.д.);
- внедрение рациональных и совершенствование существующих технологических схем малоотходной и безотходной переработки минерального сырья, а также свинецсодержащих полупродуктов (свинцовых пылей, кеков и съёмов рафинирования свинца), вторичного свинца с использованием электротермии, шахтной плавки на комбинированном дутье и создание замкнутых технологических процессов с высокими технико-экономическими показателями;
- снижение потерь основных металлов и серы;
- разработка и внедрение безотходной технологии переработки шлаков с использованием их составляющих;
- утилизация промышленных отходов, способствующая предотвращению загрязнения окружающей среды, улучшение санитарно-гигиенических условий труда.

г) значительное снижение себестоимости свинца, которое достигается следующими путями:

- получением минимального количества шлаков при шахтной плавке;
- достижением максимальной производительности шахтных печей без снижения качественных показателей;
- максимальным извлечением попутных металлов (цинка, меди, редких и благородных металлов);
- минимальным количеством обслуживающего персонала.

Комплексная переработка руд и концентратов цветных металлов имеет большое социальное значение, способствует охране недр и окружающей среды, а также рациональному использованию природных ресурсов, позволяет обеспечить многие отрасли промышленности необходимыми для технического прогресса цветными и редкими металлами.

3. Разработка, освоение и внедрение новых прогрессивных процессов и техники, а также создание и развитие научных основ этих технологических процессов.

Выбирая новые технологические схемы необходимо учитывать следующие условия:

- максимальную безвредность процесса;
- иметь убедительные доказательства того, что новая технология более эффективна, обеспечивает высокое извлечение свинца и других компонентов из свинецсодержащего сырья, а также требует наименьших капиталовложений на строительство заводов и низких эксплуатационных расходов.

В настоящее время в мире большое внимание уделяется разработке и внедрению наиболее перспективных способов непосредственной плавки свинцовых концентратов на базе автогенных процессов.

Новые технологии в металлургии свинца направлены на повышение комплексности использования сырья, снижение энергозатрат и максимальное извлечение металлов [34]. Современными альтернативными технологиями свинцового производства являются КИВЦЭТ-ЦС, QSL и Ausmelt [5]. Самой прогрессивной признана технология выплавки свинца в агрегате КИВЦЭТ-ЦС, которая заключается в непосредственной плавке сухих сульфидных концентратов в атмосфере технического кислорода с последующей электротермической доработкой расплава в одном агрегате. Способ КИВЦЭТ-ЦС (кислородно-взвешенной циклонно-электротермической переработки свинцовых и свинцово-цинковых концентратов) внедрен в промышленность в Казахстане, Италии и Канаде [35].

Наиболее общим характерным признаком всех новых разновидностей автогенных процессов плавки (плавка во взвешенном состоянии, циклонный процесс, плавка в расплавах) является максимальное использование собственных энергетических ресурсов сульфидного сырья за счет экзотермических реакций окисления сульфидов и шлакообразования [25]. Автогенные процессы имеют значительные преимущества перед всеми другими применяющимися и разрабатываемыми процессами переработки свинцового концентрата с точки зрения уменьшения расхода энергии, экономии капитальных и эксплуатационных затрат на охрану окружающей среды при одновременном повышении комплексности использования сырья. Преимуществом указанных автогенных процессов является совмещение протекания обжига и плавки свинцовых концентратов в одном аппарате с получением металлического свинца.

Однако эти альтернативные технологии ограничиваются составом перерабатываемого сырья: введение сульфатных окисленных свинецсодержащих материалов (кеков, пылей, шламов) жестко ограничено. Недостатками этих процессов является то, что они сопровождаются образованием достаточно горячих газов ($880\text{--}1300^{\circ}\text{C}$) и большим выносом пыли (15–25% от веса шихты). Процесс QSL характеризуется низкой удельной производительностью – $8,7 \text{ т}/(\text{м}^2 \text{сутки})$ концентрата [36].

Таким образом, тенденции в сырьевой структуре свинцового производства будут в известной степени определять перспективы того или иного известного технологического процесса переработки свинцового сырья [5].

В дальнейшем необходима модернизация этих технологий, чтобы они оставались жизнеспособными как экономически, так и с точки зрения охраны окружающей среды [34]. Программы по внедрению прогрессивных процессов, способствующих решению социальных и экономических проблем развития металлургии свинца до 2015 года, предусматривают техническое перевооружение Чимкентского свинцового завода (ЧСЗ), Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината (УК СЦК), а также свинцового завода ПО «Дальполиметалл» (Приморский край) на основе автогенных процессов кислородно-взвешенной плавки свинцовых концентратов (КИВЦЭТ-ЦС, КФ-КФ), а также свинцового завода

«Электроцинк» (г.Владикавказ) с возможным переводом его на электроплавку сульфидных концентратов с содопоташной смесью [21, 37]. Однако, эти программы не выполняются и свинцовые заводы не реконструируются. На ЧСЗ и заводе «Электроцинк» свинец по-прежнему получают классическим способом шахтной плавки [14, 37], на заводе ПО «Дальполиметалл» действует технология горновой плавки богатых ($> 70\%$ Pb) свинцовых концентратов [38].

Перестройка всех свинцовых заводов мира, работающих по технологии агломерация – шахтная плавка, несомненно, растянется надолго вследствие больших капитальных вложений и объемов строительства новых объектов [39]. Эти обстоятельства способствуют развитию дальнейших исследований, не требующих крупных затрат на реконструкцию производства, направленных на интенсификацию и совершенствование существующей технологии.

4. Развитие производства вторичного свинца

Себестоимость свинца, выплавленного из лома и отходов, примерно в 2 раза ниже себестоимости свинца, полученного из руды, и поэтому эффективная переработка вторичного свинцового сырья является проблемой современной металлургии.

Известные традиционные способы переработки вторичного свинцового сырья [11, 12, 40] разделяются на три группы:

1. металлургическая переработка, включающая частичное обогащение и плавку в электротермической (завод «Нефферал» (Румыния), Лениногорский свинцовый завод), отражательной (США), короткобарабанной и шахтной печах (УК СЦК, завод «Укрцинк», фирма «Варта» (Германия));
2. комбинированный способ, включающий обогащение и металлургическую переработку (способ КЭПАЛ (СССР), завод Бинсфельдхаммер (Германия), фирма Тоннели Милан (Италия));
3. комплексная переработка отработанных аккумуляторов (способ «Paul Bergson» (Дания)).

Существующие способы осуществляются с предварительной разделкой аккумуляторного лома, либо без разделки аккумуляторных батарей на составляющие. Каждая из двух технологий имеет свои достоинства и недостатки и предусматривает осуществление на заводах всего комплекса операций – от отделения электролита и его переработки до производства свинца, его сплавов и промежуточных продуктов.

В мировой металлургической практике около 80% вторичного свинцового сырья перерабатывается наиболее эффективным методом шахтной плавки вследствие высокой удельной производительности шахтных печей ($45\text{--}50\text{т/м}^2\cdot\text{сутки}$), а также неэффективности или недостаточной разработанности других методов [41–43]. В шахтных печах вторичное свинцовое сырье перерабатывается как самостоятельно, так и в качестве добавок к рудному сырью. Извлечение свинца достигает 97,45%.

Весьма перспективными в металлургии вторичного свинца являются электротермические способы [25]. На Лениногорском свинцовом заводе внедрен электротермический способ переработки свинцового сырья с применением карбонатов Na и K и углеродсодержащего восстановителя, предусматривающий непосредственное извлечение Pb и Sb в готовую продукцию и полное сжигание вредных выбросов до H_2O и CO_2 . Способ характеризуется высоким извлечением свинца ($96.5 \div 97.5\%$) и сурьмы ($94 \div 95\%$) в свинцово-сурьмяный сплав [25].

Все описанные выше процессы связаны с выбросами в атмосферу S, Cl, Pb, а в процессах с применением соды образуется также токсичный шлак, легко разлагающийся на воздухе. Захоронение шлака представляет большие трудности. В этой связи получают развитие экологически безопасные технологии, направленные на увеличение производства вторичного свинца, отвечающие возрастающим требованиям к защите окружающей среды.

Таким образом, стратегическое планирование развития новых, более современных технологических схем переработки вторичного свинца должно предусматривать увеличение комплексности использования сырья, снижение энергозатрат, максимальное извлечение металлов, уменьшение выхода оборотных свинецсодержащих отходов на аккумуляторных заводах, рациональное использование лома при условии его переработки на металл и сплавы, аналогичные или близкие по своему составу к исходному сырью, увеличение производства новых аккумуляторов.

В этом аспекте весьма современной и актуальной представляется разработанная и внедренная технология комплексной переработки неразделанного лома аккумуляторных батарей, позволяющая извлекать до 92% Pb, 88% Sb, 97% полиэтилена и эбонита [44]. Продуктами переработки являются марочной свинец, его сплавы с сурьмой, пластмассовая крошка и гипс.

В последние годы происходит объединение и укрупнение, а также репрофилирование предприятий по производству рафинированного свинца. Так, японский производитель первичного свинца Mitsui Mining and Smelting (MMS) решил объединиться с крупнейшей компанией на рынке вторичного свинца Toho-Zinc (TZ) с целью переключения на рециклирование свинца [45]. В 2001 году MMS произвел 70 тыс. т электролитного свинца, из которых 15 тыс. т приходится на первичный свинец. Потребление первичного и вторичного свинца в Японии в 2001 году составило 280 тыс.т.

В Индии крупнейший производитель свинцово-кислотных аккумуляторов (EI) образовал совместное предприятие с Metal Reclamation Industries (MKI) из Малайзии по строительству завода по переработке использованных автомобильных аккумуляторов [46]. Его мощность составит 1000 т/год, в будущем будет увеличена до 20 тыс. т/год.

В настоящее время технологию процесса переработки Zn-содержащих отходов в цветной металлургии приспособливают для промышленной переработки стального и автомобильного лома (технология Contop) [47].

Всего извлекают 35%Al, 89.5%Cu, 91.5%Fe, 82% Pb, 92% Zn и 98%Cd. Промышленный плавильный реактор перерабатывает 4.5÷5.0 т/час отходов.

Развитие электронной промышленности явилось стимулом для разработки технологий, направленных на увеличение извлечения вторичного свинца и сопутствующих ему благородных металлов (Ag, Au).

Чешская компания Kovahuto Pribram (КР) вложила 1.1 млн. евро в проект увеличения извлечения Ag, Au и Pb из электронного лома с 12 т/год до 15 т/год [48]. Общее производство КР составляет 30 тыс. т/год, из которых 60-65% приходится на свинец. 70% свинца продается на внутреннем рынке, а остальное - в Европейские страны.

Продолжаются исследования по усовершенствованию существующих и разработке новых способов переработки вторичного свинца с утилизацией различных отходов, не получившие еще широкого внедрения, однако являющиеся весьма перспективными и экономически выгодными.

Разработана схема безотходной технологии бессодовой электроплавки отработавших срок эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторов [49] и подготовлен технологический регламент для типового проекта предприятий мощностью 15 тыс. т/год свинца и сплавов. Предусматривается получение чернового свинца, сурьмянистого свинца и других товарных продуктов.

Авторы работы [50] предлагают разработанную экологически чистую технологию утилизации свинецсодержащих отходов (свинцовый лом, электродные пластины аккумуляторов, оболочки кабелей). Сырье расфасовывают, обрабатывают и подают в плавильную печь ($t=600-850^{\circ}\text{C}$). Продукты сгорания направляются в очистительную установку, а оттуда – в атмосферу. Расплав свинца собирают в форму, шламы направляют на утилизацию, шлак плавки выводится на специальное предприятие.

Заслуживает внимания технология [51] совмещения процесса переработки отходов свинцовых аккумуляторов с их изготовлением из восстановленной активной массы. Исключаются стадии высокотемпературного восстановления окисно-сульфатного шлама в шахтной печи и металлургического рафинирования чернового свинца, взамен которых осуществляется термическая обработка и электрохимическая очистка. Экономическая рентабельность процесса достигает 50–70%.

Отходы свинцово-кислотных аккумуляторов могут использоваться в качестве коллектора благородных металлов (Ag, Au) при пирометаллургической переработке упорных Au – и Ag-руд и концентратов [52]. Извлечение Au и Ag свыше 97% достигается при следующем составе шихты: отходы Pb-51.5%, серебросодержащий пиритный концентрат –26%, железный лом –18.5%, Na_2CO_3 -3.5% и древесный уголь -1.0%.

В настоящее время осуществляется большая работа, способствующая прогрессу аккумуляторных систем, как для электрических, так и гибридных транспортных средств, с большими скоростями. Современные автомобили требуют большого запаса электрической энергии.

Наблюдается тенденция расширения рынка новых аккумуляторов напряжением 36 В, используемых в качестве источника электрической энергии. Они обладают высокими эксплуатационными характеристиками и изготавливаются из высококачественных материалов (свинец, свинцовые сплавы, сепараторы, кислоты) [53, 54]. В будущем предусматривается изменение технологии изготовления свинцовых АБ [55] вследствие перехода систем АБ транспортных средств на более высокое напряжение –42 В [56].

5. Использование резервов роста производства вторичного свинца и снижение его потерь в народном хозяйстве:

- повышение извлечения свинца при переработке лома свинцовых аккумуляторов и отходов;
- использование свободных мощностей родственных химико-металлургических предприятий, а также организация маломасштабных производств в различных регионах в составе или вблизи действующих аккумуляторных заводов [12];
- рациональное использование лома при условии его переработки на металл и сплавы, аналогичные и близкие по своему составу к исходному сырью [57];
- улучшение сбора и рост заготовки лома и отходов [58];
- снижение безвозвратных потерь путем прекращения ремонта старых аккумуляторов во всех отраслях промышленности и в сельском хозяйстве;
- изготовление новых свинцовых АБ для новых моделей автомобилей, обеспечивающих снижение уровня токсичных примесей, содержащихся в составе выхлопных газов [2]. Последний фактор приобретает особую актуальность в условиях современного глобального потепления, реального и опасного, требующего развития технологий, предусматривающих уменьшение выбросов, загрязняющих окружающую среду.

Эти проблемы приобретают актуальность и для Азербайджана, вошедшего в число стран, производящих легковые автомобили.

Исходя из вышеизложенного, следует, что определяющая роль в решении проблемы расширения свинцового производства принадлежит внедрению технологических решений, отвечающих современному уровню науки и техники, основанных на глубоких теоретических и практических исследованиях окислительно-восстановительных процессов свинцового производства.

1.3. КРАТКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕОРИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА СВИНЦА СПОСОБОМ ШАХТНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

Разработка рациональной технологии комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов при развитии теоретических основ окислительно-восстановительных процессов металлургии свинца способствует расширению рудной базы цветной металлургии

и совершенствованию свинцового производства. Многолетние научные исследования и согласующиеся с ними результаты промышленных плавов подтверждают возможность осуществления шахтной восстановительной плавки свинцового сырья, универсального по своему составу, что свидетельствует о гибкости процесса и значительных резервах улучшения его технико-экономических показателей [5, 25].

Разработка и внедрение технологических решений, отвечающих современному уровню науки и техники, основаны на глубоких теоретических и практических исследованиях окислительно-восстановительных процессов металлургии свинца.

Техническая литература, начиная со второй половины XIX века до настоящего времени, характеризуется многочисленными работами в области теории окисления сульфидов и восстановления оксидов, а также практики переработки сульфидных руд и концентратов. При этом большая часть исследований, проведенных в начале прошлого столетия, посвящена, в основном, изучению термодинамических функций и равновесий окислительно-восстановительных реакций, а также кинетике и механизму химических взаимодействий. Далее рассматриваются важные результаты исследований физико-химических основ окислительно-восстановительных процессов производства свинца.

1.3.1. СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-АГЛОМЕРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Окислительно-агломерирующий обжиг является первым этапом металлургической переработки сульфидных свинцовых концентратов, включающим две суммарные последовательно протекающие стадии: окисление сульфидов и образование силикатов и, в меньшей степени, ферритов свинца. Показатели последующего этапа – шахтной восстановительной плавки в значительной степени определяются поведением и состоянием агломерата в печи, а также зависят от качества полученного агломерата. Поэтому ведущая роль в свинцовом производстве принадлежит процессу агломерации.

Главной задачей агломерирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов является получение качественного свинцового агломерата, хорошо обожженного, спекшегося, малосернистого (1,5–2,8%), окускованного, механически прочного и пористого, самоплавкого, с высокой температурой размягчения, обладающего высокой восстановительной способностью.

Вторым продуктом обжига являются сернистые газы, используемые для производства серной кислоты.

Важнейшие показатели агломерации, определяющие качество агломерата, находятся в зависимости от химического, минералогического, гранулометрического составов и газопроницаемости шихты, ее физического состояния перед обжигом, в частности, фракционного состава ее компонентов, а также вида агломерации (с прососом или дутьем снизу вверх) [59, 60].

В этой связи вопросу подготовки шихты агломерирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов уделяется большое внимание.

Наиболее существенные разработки в этом направлении были проведены Институтом металлургии и обогащения АН Каз.ССР на Чимкентском свинцовом заводе (ЧСЗ). Этот завод явился первым предприятием, где был разработан и внедрен способ грануляции сульфидной шихты, позволивший повысить производительность агломашин на 12% [61]. Опыт ЧСЗ использован на предприятиях черной и цветной металлургии. Определены оптимальные параметры агломерации сульфидных свинцовых концентратов применительно к сырью, перерабатываемому на ЧСЗ [62]: количество серы в готовой шихте $-6 \div 8\%$, содержание оборотного агломерата $-165 \pm 10\%$ от сырой шихты, влажность $-5,5 \div 7\%$, расход воздуха $-3,5 \div 4,5$ кратный от теоретического, крупность $-8 \div +6$ мм и количество флюсов $-9 \div 12\%$. Таким образом, с целью совершенствования процесса путем улучшения подготовки шихты, ее газопроницаемости и физического состояния перед обжигом шихту подвергают окатыванию–грануляции, что позволяет повысить скорость процесса обжига.

Впоследствии результаты этих исследований были использованы на Лениногорском свинцовом заводе (ЛСЗ) и заводе «Электроцинк».

К числу необходимых операций на стадии шихтоприготовления относятся усреднение шихты, состоящей из нескольких различных по составу концентратов (до двадцати), поступающих с разных обогатительных фабрик, и промпродуктов.

В настоящее время в свинцовом производстве перерабатываются исключительно сульфидные свинцовые концентраты и свинецсодержащие полупродукты свинцового, медного и цинкового производства.

На многих заводах большое распространение получила подготовка шихты перед обжигом методом окатывания в барабанных и чашевых грануляторах («Трейл» -Канада, «Бункер-Хилл», «Эль-Пасо»- США, «Бинс-фельдхаммер»- Германия, «Порт-Пири», «Маунт-Иза»-Австрия, «Наосима», «Камиока»-Япония, «Ля-Оройя»-Перу).

На Чимкентском свинцовом заводе и заводе «Электроцинк» окатывание шихты перед агломерацией проводится в барабанных окатывателях, на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате (УК СЦК) – в чашевых грануляторах [60].

В штабельном шихтарнике компоненты шихтуют послойно: концентраты, флюсы (крупностью до 4мм), шлак –5%, оборотный агломерат (крупностью до 4–6 мм) – 130÷150%.

С помощью шихтоусреднительной машины шихта подается на агломерационную машину посредством системы транспортеров и через барабан смеситель-окатыватель, в котором осуществляется окатывание шихты. Затем шихта равномерным слоем укладывается на паллеты агломерационной машины.

Осуществляется агломерирующий обжиг свинцовых концентратов на ленточных агломерационных машинах, работающих в режиме как прососа газов, так и продува воздуха снизу вверх. Очень редко применяются круглые машины (заводы Германии), котлы, чаши («Ганду»-Индия) и решетки («Монпхен»-КНДР).

В зависимости от качественного состава перерабатываемого сырья применяются два вида обжига: одностадийный с возвратом оборотного агломерата и двухстадийный [63].

На свинцовых заводах бывшего СССР используется исключительно одностадийный агломерирующий обжиг с возвратом от 120 до 240% от веса «сырой» шихты оборотного агломерата.

При агломерирующем обжиге температура в слое шихты достигает 1000÷1100°C. Хорошим терморегулятором процесса агломерации является CaCO_3 , вводимый в шихту вместе с известковым флюсом, благодаря эндотермической реакции его диссоциации [64]:



Температура отходящих газов, идущих в сернокислотное производство – 350÷500°C, концентрация SO_2 –4÷6,7%. Обожженная шихта, спекшаяся и оплавленная силикатами, ферритами свинца и других цветных металлов, а также их эвтектиками остывает под действием интенсивно просасываемого (или продуваемого) воздуха, превращаясь в прочный, пористый, крупнокусковый агломерат. Готовый агломерат с температурой 350 ÷ 400°C поступает на стационарную колосниковую решетку с зазором 200мм, где с помощью дробилки дробится на куски + 25 ÷ -200мм и подается в шахтную печь.

В современном свинцовом производстве используется лишь 40% серы от агломашин. Для получения серной кислоты используются только богатые сернистым ангидридом обжиговые газы, отбираемые с одной трети головной части аглоленты [65].

Использование обжиговых газов для производства ценных продуктов приобретает все большее значение для увеличения эффективности агломерирующего обжига и комплексности использования сырья. Мировая практика испытывает различные варианты решения данной проблемы.

В настоящее время все большее признание и применение получает агломерация с продувом воздуха снизу вверх. Агломашины с дутьем снизу вверх, созданные фирмой «Lurgi», широко распространены в мире и постепенно вытесняют агломашины с прососом.

Агломерирующий обжиг с воздушным дутьем снизу вверх осуществляется на Чимкентском свинцовом заводе, Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате, а также на заводах «Порт-Пири», «Маунт-Иза» (Австрия), «Бинсфельдхаммер» (Германия), «Геркулениум» (США), «Нуайель –Годо» (Франция), «Ля-Специя» (Италия), «Камиока» (Япония) и на заводах, работающих по способу «Империл-Смелтинг».

Рядом исследований [65, 66] установлено, что способ агломерации на дутье снизу вверх имеет преимущества по сравнению с агломерацией с прососом, такие как более высокая удельная производительность по агломерату (до $15 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$) и выжигу серы (до $2,0 \text{ т/м}^3 \cdot \text{сутки}$); более высокая степень десульфуризации; более высокое качество агломерата, как по прочности, пористости, так и по степени выжига серы. Процесс протекает автогенно, равномерно и стабильно, позволяет обжигать богатые свинцовые шихты без заплавления колосников и вакуумкамер, с минимальной утечкой воздуха; получаются более богатые по сернистому ангидриду обжиговые газы; обеспечивается возможность наиболее рационального использования кислорода для интенсификации агломерирующего обжига.

Разработке агломерирующего обжига свинцовых концентратов с применением воздушного дутья, обогащенного кислородом, предшествовали теоретические исследования Д.М.Чижикова, Г.С.Френц, Б.Я.Трацевичкой [67], И.Р. Полывянного, А.Г.Гайворонского [59] и других ученых [66, 68–72] свидетельствующие о том, что повышение концентрации кислорода в воздушном дутье способствует увеличению скорости окисления и степени десульфуризации сульфида, повышению концентрации сернистого ангидрида в обжиговых газах.

Установлено, что обогащение воздушного дутья кислородом является важным фактором интенсификации агломерирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов, причем количество дутья и концентрация кислорода в нем не выше 30%.

На Чимкентском свинцовом заводе в 1966 году впервые в практике агломерации цветной и черной металлургии осуществлено внедрение агломерирующего обжига с дутьем снизу вверх, обогащенным кислородом до 23-24%, позволившее заводу поднять производительность по агломерату на 21-25% (до $15 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$), по выжигу серы – на 25-30% (до $2,0 \text{ т/м}^3 \cdot \text{сутки}$), увеличить содержание сернистого ангидрида в богатых газах с 5,4 до 7%, улучшить качество агломерата – увеличить его прочность до 86-92%, добиться более полного выгорания серы – содержание серы в агломерате составляет 1,8–2,1%; практически полностью использовать обжиговые газы путем подачи в сернокислотный цех газовой смеси из очищенных бедных и богатых по сернистому ангидриду газов, содержащих $4,1 \div 4,5\% \text{ SO}_2$, обеспечить максимальную комплексность использования сырья [25, 59, 60,

73]. Впоследствии способ обогащения дутья кислородом был внедрен при агломерации в никелевом, медном производствах и в черной металлургии [25].

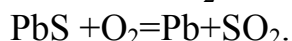
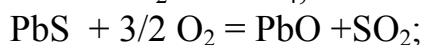
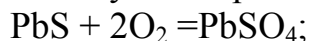
Разработка теоретических основ процесса окисления многокомпонентных сульфидных свинцовых концентратов продолжала привлекать все большее внимание исследователей и металлургов в связи с недостаточной изученностью физико-химических основ окислительно-агломерирующего обжига ввиду сложностей реакции при обжиге концентратов, состоящих из сульфидов многих металлов, оксидов и порообразующих минералов.

Большим вкладом в развитие физико-химических основ окисления сульфидов металлов явились исследования В.А.Ванюкова, В.Я.Мостовича, А.Н.Вольского, Я.И.Герасимова, Д.М.Чижилова, В.И.Смирнова, В.Д.Пономарева, Н.П.Диева, А.И.Тихонова, А.И. Окунева, Г.И.Чуфарова и других ученых [60].

Работы, проведенные в последующие годы [59, 60, 68, 69, 73–81] были посвящены раскрытию механизма, химической сущности отдельных стадий процесса окисления сульфидов и установлению влияния состава многокомпонентных свинцовых концентратов, продуктов обжига и порообразующих компонентов, а также режима протекания процесса на скорость окисления и характер получаемых продуктов.

Наибольший интерес представляют исследования, связанные с изучением кинетики и фазовых превращений основного минерала свинцового концентрата – галенита (PbS) в процессе агломерирующего обжига, как при непосредственном его окислении кислородом воздуха, так и за счет кислорода твердых составляющих шихты.

Термодинамический анализ реакций окисления сульфида свинца при окислительно-агломерирующем обжиге сульфидных свинцовых концентратов в интервале температур 673–1423К позволил установить возможность протекания следующих реакций [25, 82]:



Уточненные расчеты изменения энергии Гиббса (ΔG) и логарифмов константы равновесия ($\lg K_p$) реакций окисления сульфида свинца в зависимости от температуры приведены в таблицах 4 и 5 [25].

Таблица 4

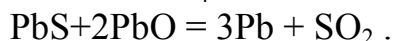
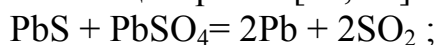
Зависимость энергии Гиббса (ΔG) и логарифма константы реакций ($\lg K_p$) окисления сульфида свинца от температуры

Температура		PbS+2O ₂ =PbSO ₄		PbS+3/2O ₂ =PbO+SO ₂		PbS+O ₂ =Pb+SO ₂	
°С	К	-ΔG, Дж/моль	lgKp	-ΔG, Дж/моль	lgKp	-ΔG, Дж/моль	lgKp
400	673	646270	209,86	372015	118,10	210689	68,43

450	723	640380	193,64	358662	107,81	211087	63,87
500	773	623670	176,41	354923	100,34	212146	60,13
550	823	606060	161,20	351159	94,48	213202	56,62
600	873	597247	149,60	346729	86,82	213700	53,49
700	973	570880	125,85	338552	76,06	215236	48,35
800	1073	544351	110,88	330094	67,37	216438	44,01
850	1123	535425	104,21	325937	64,25	217401	42,31
900	1173	517814	96,49	321670	59,94	217636	40,55
950	1223	507183	90,88	317194	56,85	219093	39,43
1000	1273	496548	85,26	313128	53,76	220541	37,85
1100	1373	472871	75,08	304687	48,50	221446	34,99
1150	1423	460369	70,73	300291	46,18	221906	34,09

Наименьшая величина энергии Гиббса позволяет судить о предпочтительности протекания при низких температурах (400°С) реакции образования сульфата свинца. Выше 800-850°С при определенных концентрациях кислорода окисление может протекать с образованием металлического свинца.

Величины изменения энергии Гиббса (ΔG) и логарифмов константы равновесия ($\lg K_p$) показали, что при температурах выше 800–850°С возможны также вторичные реакции между сульфидом свинца и продуктами обжига свинцовых концентратов [60, 83]:



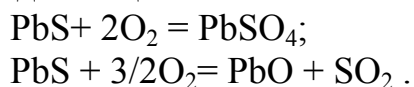
Относительно близкие значения ΔG и $\lg K_p$ вторичных реакций, особенно при температурах выше 800-850°С, не позволяют определить предпочтительность протекания той или иной реакции (табл.5).

Таблица 5

Зависимость энергии Гиббса (ΔG) и логарифма константы реакций ($\lg K_p$) окисления сульфида свинца от температуры

Температура		$\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$		$\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$	
°С	К	$-\Delta G, \text{Дж/моль}$	$\lg K_p$	$-\Delta G, \text{Дж/моль}$	$\lg K_p$
400	673	161459	-52,44	98164	-31,88
450	723	142274	-43,03	85821	-25,96
500	773	123035	-34,80	77325	-19,50
700	973	48234	-10,87	37959	-8,54
800	1073	11702	-2,38	18724	-3,81
850	1123	-7377	1,44	9249	-1,80
900	1173	-29309	5,47	-126	0,025
1000	1273	-60297	10,35	-18582	3,19
1100	1373	-94802	15,09	-36452	5,86

Большая часть исследований окисления сульфидов посвящена изучению равновесий и термодинамических функций в системе Pb-S-O. Исследования, проведенные Шенком и Расбахом [84–87], показали, что конечными продуктами при взаимодействии сульфида свинца с кислородом являются сульфат и оксид свинца:

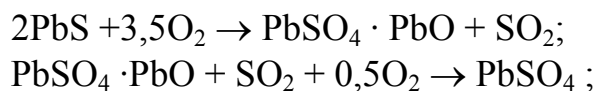


Методом термического анализа Шенк, а позднее Егер и Гермс [88], показали, что при этом образуются основные сульфаты: $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ и $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$.

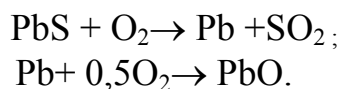
Рейндерс [89] дополнил результаты этих исследований, открыв области сосуществования различных соединений свинца и металлического свинца. Позже, в 60-х годах Келлог и Басу [90] исследованиями в области термодинамики показали, что при низких температурах устойчивы сульфат свинца и, особенно, основной сульфат $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$; оксид свинца устойчив при высоких температурах и в жидком состоянии.

Вандерпуртен и Мойниер [91] с использованием рентгенографического и термогравиметрического методов исследования окисления сульфида свинца установили две области температур, в которых действуют различные химизмы реакций окисления:

при 550–800°C:



при 800–900°C:

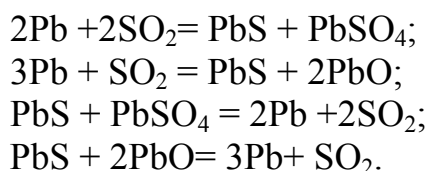


Мелин [92] также пришел к заключению, что первичным продуктом окисления сульфида свинца является сульфат свинца, а при достаточно высокой температуре образуется одноосновный сульфат ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). Енгел [93], Кирквуд и Нуттинг [94] пришли к выводу, что для образования оксида свинца необходимы высокие температуры и процесс может энергично протекать в жидкой фазе. Однако, исследованиями Польшванного И.Р. [60] показано, что даже в жидкой фазе (выше 1000°C) наряду с оксидом может образоваться основной сульфат.

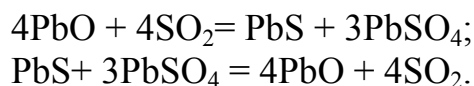
В процессе окисления сульфида свинца кислородом сернистый ангидрид – основной газообразный продукт обжига сульфидных концентратов – может в определенной степени влиять на процесс окисления. Одной из возможных реакций является взаимодействие металлического свинца с сернистым ангидридом.

В работах Дженкинса и Смита [95] указывается на то, что диоксид серы адсорбируется свинцом с образованием сульфида, оксида и сульфата свинца.

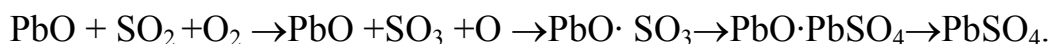
Исследованиями Шенка и Расбаха [84] равновесных давлений в системах Pb-PbS-PbO-SO_2 и $\text{Pb-PbS-PbSO}_4\text{-SO}_2$ определены области протекания следующих реакций [81].



Авторами работы [84] установлена возможность протекания следующих побочных реакций:



В работах Польшванного И.Р., Гайворонского А.Г. [60, 72, 96] указывается на то, что к лимитирующим реакциям суммарного процесса окисления следует отнести реакцию образования вторичных сульфатов по схеме.



Газообразные продукты обжига (SO_2) с концентрацией более 10% сернистого ангидрида, оказывают тормозящее влияние на процесс окисления сульфидов свинца и увеличивают содержание сульфата свинца в продуктах [73]. Концентрация SO_3 в газах является функцией концентрации в них SO_2 и кислорода. Реакция образования сульфата свинца в условиях обжига будет протекать при условии, если парциальное давление серного ангидрида превышает давление диссоциации сульфата свинца [60].

С помощью диаграмм парциальных давлений, построенных на основе термодинамического анализа систем свинец-сера-кислород для диапазона температур 650–1473K, определено влияние концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе, температуры и давления на вероятный процесс окисления галенита [97].

На рисунке 4 представлены изотермические разрезы диаграммы парциальных давлений при различных температурах, соответствующие им концентрационные треугольники Гиббса, позволяющие определить вероятные реакции, протекающие в исследуемой системе, а также последовательность возможных равновесных превращений в зависимости от температуры, давления и состава газовой фазы.

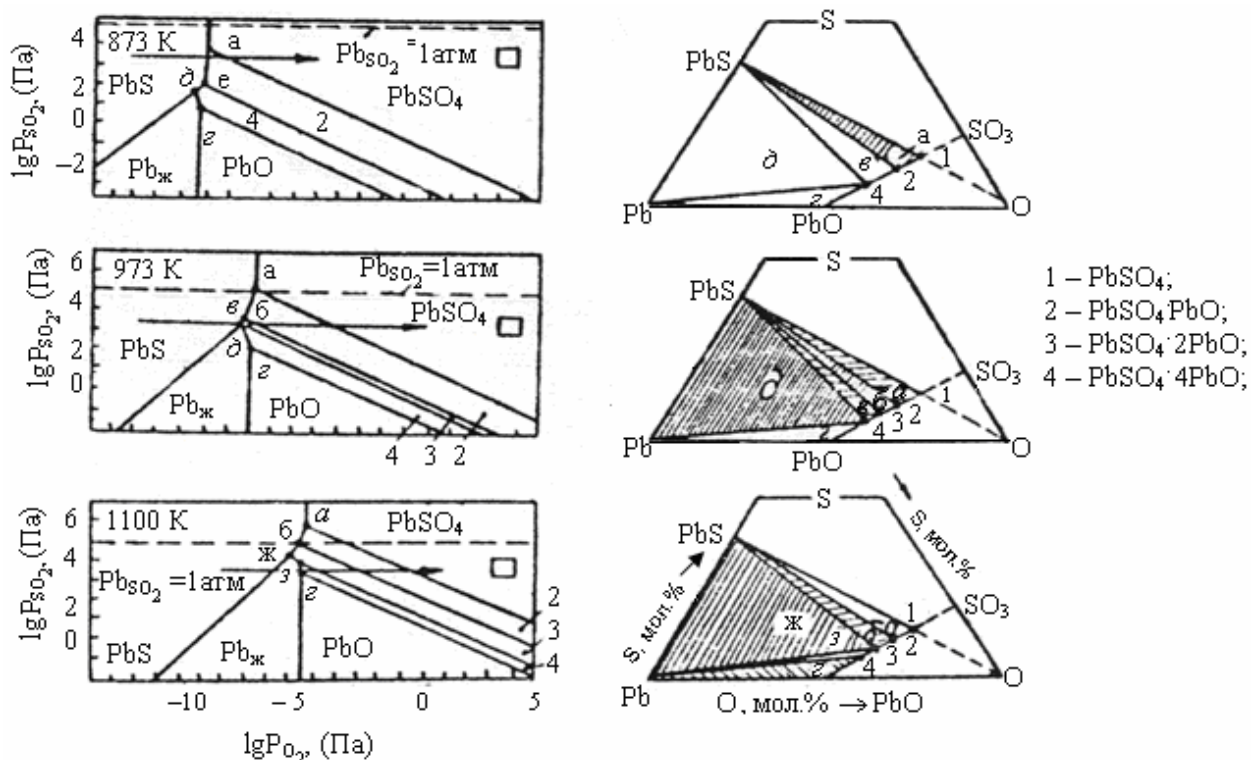


Рис. 4. Равновесия конденсированных фаз в системе свинец-сера-кислород:

а) $PbS + PbSO_4 + PbSO_4 \cdot PbO + \text{газ}$; б) $PbS + PbSO_4 \cdot PbO + PbSO_4 \cdot 2PbO + \text{газ}$;
 в) $PbS + PbSO_4 \cdot 2PbO + PbSO_4 \cdot 4PbO + \text{газ}$; г) $Pb + PbSO_4 \cdot 4PbO + PbO + \text{газ}$;
 д) $PbS + Pb + PbSO_4 \cdot 4PbO + \text{газ}$; е) $PbS + PbSO_4 \cdot PbO + PbSO_4 \cdot 4PbO + \text{газ}$;
 ж) $PbS + Pb + PbSO_4 \cdot 2PbO + \text{газ}$; з) $Pb + PbSO_4 \cdot 2PbO + PbSO_4 \cdot 4PbO + \text{газ}$;
 I – 873 K, II – 973 K, III – 1100 K.

В результате этих исследований М.М.Спивак установил, что даже небольшое изменение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе может изменить характер химических превращений при окислении PbS . Так, при 973K и концентрации сернистого ангидрида 5–10% вероятность образования металлического свинца мала, тогда как при уменьшении концентрации сернистого ангидрида до 1–2% это возможно:



В работе [97] представлены возможные превращения галенита в процессе окисления кислородом в зависимости от температуры:

ниже 800K: $PbS \rightarrow PbSO_4$;

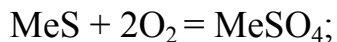
873K: $PbS \rightarrow PbSO_4 \cdot PbO \rightarrow PbSO_4$;

973K: $PbS \rightarrow PbSO_4 \cdot 2PbO \rightarrow PbSO_4 \cdot PbO \rightarrow PbSO_4$;

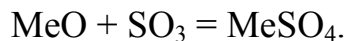
1100K: $PbS \rightarrow Pb_{\text{ж}} \rightarrow PbSO_4 \cdot 4PbO \rightarrow PbSO_4 \cdot 2PbO \rightarrow PbSO_4 \cdot PbO \rightarrow PbSO_4$.

На основании систематического изучения теории окисления сульфидов металлов разработаны «сульфатная» и «оксидная» теории окисления сульфидов.

«Сульфатная» теория окисления сульфидов металлов предполагает в качестве первичного акта образование сульфатов, разлагающихся при высоких температурах до оксидов металлов и диоксида серы:

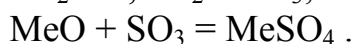
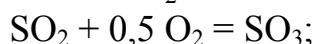
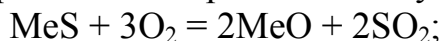


Оксиды металлов могут сульфатизироваться с образованием вторичных сульфатов:

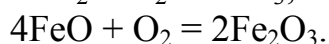
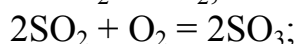
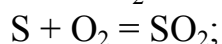
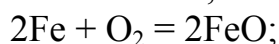
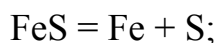


Сторонниками «сульфатной» теории являлись В.А.Ванюков, В.И.Смирнов, Г.И.Чуфаров, Мейер, Ашкрофт и другие [60]. Д.М.Чижиков [67] поддерживал эту теорию. Он полагал, что получение оксидов при обжиге сульфидов является, в основном, результатом взаимодействия образовавшихся сульфатов с сульфидами с получением металлической фазы и последующим ее окислением до оксидов, и, в меньшей степени, следствием термической диссоциации образовавшихся сульфатов.

Согласно «оксидной» теории вначале при окислении образуются оксиды, которые при низкой температуре и большой концентрации серного ангидрида могут сульфатизироваться с образованием сульфатов:



Сторонниками этой теории являлись Н.П.Диев, Ю.В.Корякин, Г.О.Гофман, Тафель, Перетти, Клейн и другие [60]. А.Н.Вольский [98] и А.Л.Цефт [99] также придерживались оксидной теории. Однако, А.Н.Вольский считал, что окисление сульфидов проходит через их предварительную диссоциацию на металл и серу. На примере окисления сернистого железа он предложил следующую схему окисления сульфидов:



Однако, «сульфатная» и «оксидная» теории сводятся, по существу, к представлению конечных суммарных реакций, не рассматривая возможный механизм и скорость протекания реакций.

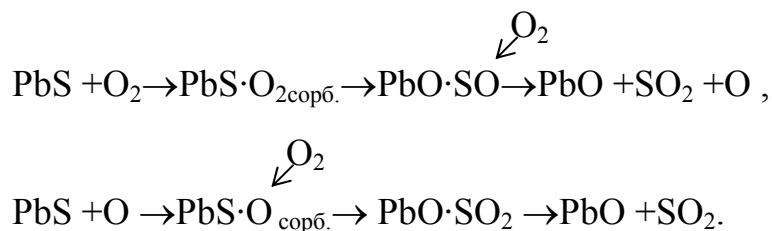
Классические работы Шенка, Рейндерса и других ученых [84, 86, 89, 100] в области исследования равновесных реакций в системе Me–S–O также не могли раскрыть механизм окисления сульфидов.

Существенные данные при изучении механизма процесса окисления сульфидов металлов получены кинетическим методом [69, 75, 101]. На основании полученных результатов И.Р. Полывяному принадлежит впервые

- адсорбционно-химическая (хемосорбционная);
- стадия кристаллохимических превращений;
- диффузионная (прямая и обратная диффузия).

$$\begin{array}{l}
 \text{PbS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PbS} \cdot \text{O}_{2\text{copб.}} \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{PbO} \cdot \text{SO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4, \\
 2\text{PbS} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbS} \cdot \text{O}_{2\text{copб.}} \begin{cases} \nearrow \text{PbO} \cdot \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{PbO} \cdot \text{SO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4, \\ \searrow \text{PbO} \cdot \text{SO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{PbO} + \text{SO}_2 + \text{O} \end{cases} \\
 \text{PbSO}_4 + \text{PbO} = \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}.
 \end{array}$$

При температурах выше температуры воспламенения сульфида свинца – 750÷800°С окисление сульфида свинца протекает, в основном, до оксида по хемосорбционно-диссоциативной схеме с цепным развитием процесса:



Процесс отличается образованием многомолекулярных оксисульфатов $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ [103]. Хагихара [104] с использованием электрофизического метода также обнаружил, что при низких температурах образуется только сульфат свинца. Хемосорбционный характер первоначального акта считается признанным работами [68,69,75,105-108].

$$\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO} \rightarrow \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}.$$

Авторы работ [74, 79, 80] также установили следующую последовательность фазовых превращений сульфида свинца при его окислительном обжиге, представленную ранее И.Р.Полывянным в работе [59]



Изучению кинетики окисления сульфидного свинцового концентрата предшествовали систематические исследования, посвященные химизму окисления сульфидов тяжелых цветных металлов (Pb, Zn, Cu и др.) и железа газообразным кислородом, а также исследования кинетических закономерностей окисления бинарной (PbS и ZnS), тройной (PbS, ZnS и Cu₂S) и четверной (PbS, ZnS, Cu₂S, FeS₂) смесей чистых природных сульфидов тяжелых металлов в присутствии компонентов пустой породы (кремнезема, оксида кальция, глинозема), в зависимости от температуры, природы сульфида, обогащения воздуха кислородом в широком диапазоне изменения его концентрации (21–95%) в области 500–1000°C [25, 59, 60, 66–72, 81].

Кинетика окисления сульфида свинца в исследуемом температурном интервале в начальной стадии описывается уравнением реакции первого порядка. С увеличением продолжительности процесс переходит из кинетической области в диффузионную, где его кинетические характеристики описываются уравнением Дроздова-Ротиняна. При равных температурных условиях и различных концентрациях кислорода механизм окисления сульфида свинца воздухом, обогащенным кислородом, остается одинаковым.

Применение воздуха, обогащенного кислородом до 29–35%, может явиться эффективным фактором интенсификации окислительно-агломерирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов [59].

Фазовые превращения минералов, входящих в состав свинцовых концентратов, при их агломерирующем обжиге явились предметом обширных исследований [59, 60, 63, 68, 77, 81, 82, 109–127].

Достаточно много работ посвящено взаимодействию галенита со свободными и связанными в виде силикатов и ферритов оксидами свинца, а также с кремнеземом и оксидами железа, образующимися в процессе агломерации и вводимыми в шихту совместно с оборотными материалами [59, 63, 109, 111, 115–117]. Установлено, что реакции непосредственного окисления сульфида свинца, а также его взаимодействия с продуктами обжига (оксидами, сульфатами, силикатами, ферритами) могут протекать как при взаимодействии в смесях, так и в процессе агломерирующего обжига свинцовых концентратов и шихт. Наиболее медленная из них – реакция сульфида свинца с силикатами, которая в известной мере определяет степень десульфуризации и образование конечных продуктов обжига.

Полученные результаты определили решающее влияние температуры и состава сульфидных свинцовых концентратов на их суммарную скорость окисления, а также свидетельствуют о больших потенциальных возможностях интенсификации окислительных процессов за счет применения воздуха, обогащенного кислородом [59]. Установлено, что основными продуктами обжига сульфидных свинцовых концентратов являются оксиды,

силикаты, ферриты свинца и других металлов, а также сульфат, металлический и остаточный сульфид свинца. Количественное соотношение этих фаз определяется режимом обжига, химическим и минералогическим составом свинцовых концентратов.

Начало интенсивного протекания окислительно-агломерирующего обжига свинцовых концентратов характеризует температура их воспламенения ($295\text{--}310^{\circ}\text{C}$), которая зависит от содержания легковоспламеняемых сульфидов железа и меди – пирита и халькопирита. В условиях постепенного подъема температуры при $295\text{--}310^{\circ}\text{C}$ наблюдается появление сернистого ангидрида, количество которого также зависит от содержания легковоспламеняемых сульфидов – пирита, халькопирита и др. При окислении таких сульфидов с увеличением их содержания температура начала выделения сернистого ангидрида понижается [59]. Интенсивность дальнейшего окисления концентратов также определяется содержанием легковоспламеняемых сульфидов.

При $550\text{--}700^{\circ}\text{C}$ степень десульфуризации сульфидных свинцовых концентратов определяется скоростью окисления сульфидов железа и меди. Сравнительно высокая скорость окисления концентрата при 550°C в начале процесса обжига является следствием интенсивного окисления пирита.

С увеличением содержания легковоспламеняемых сульфидов железа и меди максимальная скорость окисления и степень десульфуризации свинцовых концентратов в области температур $550\text{--}700^{\circ}\text{C}$ возрастают благодаря более высокой скорости окисления пирита и халькопирита при относительно низких температурах по сравнению с галенитом и сфалеритом.

Вследствие взаимного прорастания легковоспламеняющихся сульфидов пирита и халькопирита с галенитом и сфалеритом после воспламенения свинцового концентрата происходит разрушение кристаллов свинца и цинка. В результате окисления этих сульфидов в прилегающем слое увеличивается температура, что приводит к дополнительному развитию кристаллохимических превращений.

Концентраты, отличающиеся высоким содержанием пирита и халькопирита, легко окисляются и имеют большую максимальную скорость окисления по сравнению с концентратами с высоким содержанием цинка. Степень десульфуризации галенита также характеризуется более высокими значениями.

При обжиге свинцовых концентратов различного состава в интервале $550\text{--}700^{\circ}\text{C}$ образуются сульфаты свинца, содержание которых возрастает по мере увеличения содержания железа и кальция в исходном концентрате.

Оксиды железа, образующиеся в процессе обжига, оказывают каталитическое влияние на скорость окисления основных сульфидов – галенита и сфалерита. При этом степень десульфуризации галенита, входящего в состав концентрата, обычно выше при обжиге концентратов, содержащих большее количество легковоспламеняемых сульфидов.

При температуре выше 650°C наблюдается образование ферритов Pb, Fe(II), Cu, Zn и Cd [64].

Кольмейер [118, 119] установил температурные границы существования в жидком, размягченном и в твердом виде различных смесей PbO и Fe₂O₃, исследовал свойства полученных продуктов. Он пришел к выводу о возможности образования пяти ферритов свинца: 3PbO·Fe₂O₃; 3PbO·2Fe₂O₃; PbO·Fe₂O₃, 2PbO·3Fe₂O₃ и PbO·2Fe₂O₃, которые разлагаются при плавлении. Наиболее легкоплавкая эвтектика PbO-3PbO·Fe₂O₃ плавится при 752⁰С [64].

Авторы работы [120] относят ферриты свинца по времени образования к вторичным образованиям, возникающим на стадии окончательного формирования агломерата при охлаждении, на что указывает их участие в структурах распада твердых растворов состава феррит-магнетит.

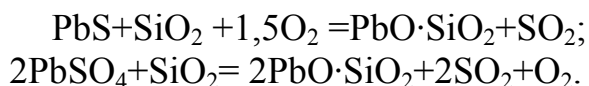
При увеличении температуры до 700⁰С ускоряется окисление пирита, а также значительно возрастают скорости окисления сфалерита и галенита. Это приводит к увеличению максимального значения суммарной скорости окисления сульфидов, входящих в состав свинцового концентрата.

Сульфидами, определяющими суммарную скорость окисления свинцовых концентратов при 700⁰С, являются пирит, галенит и сфалерит.

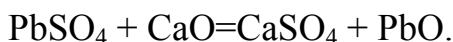
Однако присутствие кремнезема ограничивает окисление галенита и затрудняет выжиг серы в результате образования силикатов свинца, оплавливающих и спекающих концентрат при температуре около 700⁰С.

Наиболее легкоплавкими соединениями, образующимися при обжиге, являются силикаты свинца 2PbO·SiO₂ (t_{пл.}=740⁰С), 3PbO·2SiO₂ (690⁰С), PbO·SiO₂ (766⁰С) и их эвтектики (670⁰С) [64].

Диоксид кремния, содержащийся в шихте агломерации, может разлагать сульфиды и сульфаты свинца при 550-720⁰С по реакциям [59,116]:



Оксид кальция также взаимодействует с сульфатом свинца:



Однако эта реакция не способствует десульфуризации, так как сульфат кальция остается в агломерате [121].

При увеличении температуры окисления до 850, 900 и 1000⁰С (выше температуры воспламенения сульфида свинца –750÷800⁰С) максимальные значения суммарной скорости окисления сульфидов, входящих в состав свинцового концентрата, последовательно увеличиваются. В области этих температур интенсивно окисляется основное количество сульфидов с образованием оксида свинца и многомолекулярных окисульфатов свинца, а также получают развитие реакции взаимодействия в конденсированных фазах между сульфидами металлов и продуктами обжига.

В продуктах обжига свинцовых концентратов при температурах 850, 900 и 1000⁰С превалирует содержание свободных и связанных оксидов. В огарке содержится незначительное количество сульфатных и металлических фаз, уменьшающееся с увеличением температуры.

Однако максимальная суммарная скорость окисления концентратов увеличивается с повышением температуры с 850 до 1000⁰С неодинаково для различных по составу концентратов. При 900⁰С наибольшей степенью десульфуризации отличаются малопримесные свинцовые концентраты.

Концентраты, отличающиеся высоким содержанием галенита и пирита, имеют большую максимальную скорость окисления по сравнению с концентратами с высоким содержанием цинка. Однако эта закономерность характерна лишь для начальной стадии – до появления жидких продуктов и спеков (силикатов, ферритов). С увеличением продолжительности окисления свинцовых концентратов, отличающихся высоким содержанием железа, получают интенсивное развитие вторичные реакции взаимодействия сульфидов свинца с оксидами железа, в результате чего содержание свободных и связанных оксидов в продуктах обжига возрастает. Обжиг свинцовых концентратов при 850–1000⁰С характеризуется образованием жидкой фазы (силикатов и ферритов).

При 870⁰С в условиях агломерации диоксид кремния разлагает сульфат кальция по реакции [127]:



Однако, сульфаты Са не разлагаются полностью до конца процесса агломерации. Таким образом, введение в шихту известкового флюса сдерживает десульфуризацию [122, 123].

Содержание силикатов и ферритов свинца, входящих в состав свинцового концентрата, с увеличением температуры последовательно возрастает. Основными свинецсодержащими соединениями свинца в агломерате являются силикатные стекла, аналогичные составам мета-(PbO·SiO₂) и ортосиликатов (2PbO·SiO₂) свинца и, в меньшей степени, 4PbO·SiO₂. Степень и скорость взаимодействия сульфидов свинца с силикатами и ферритами свинца наряду со скоростью окисления кислородом сульфидов металлов, входящих в состав свинцового концентрата, являются основными факторами, определяющими суммарную степень десульфуризации свинцового концентрата. Образование жидкой фазы (силикатов и ферритов), оплавляющей сульфиды, приводит к росту диффузионных сопротивлений, в результате чего уменьшается суммарная скорость окисления свинцового концентрата, несмотря на увеличение скорости химического акта.

Таким образом, суммарная скорость окисления свинцовых концентратов при температурах обжига 850, 900 и 1000⁰С определяется диффузионными условиями [59].

Избыток SiO₂ резко ухудшает условия разложения сернистых соединений, образуется вязкая масса.

Наличие большого количества силикатов свинца, полезное для формирования агломерата, оказывает вредное воздействие при его плавке в шахтной печи. Это связано с тем, что силикаты свинца, расплавляясь в верхних зонах печи при низкой температуре, затрудняют процесс шахтной плавки и способствуют образованию настывей. Снизить содержание

силиката свинца без нарушения самоплавкости агломерата невозможно. Поэтому для устранения большого настывеобразования в верхних зонах шахтной печи в шихту агломерации вводят некоторое количество восстановителя (коксика), разрушающего силикат свинца, восстанавливающего свинец до металлического.

Наличие металлического свинца в агломерате затрудняет процесс агломерирующего обжига, особенно когда он осуществляется с прососом воздуха через слой шихты сверху вниз. Несмотря на это, наличие металлического свинца в агломерате является оправданным, так как агломерирующий обжиг и шахтная восстановительная плавка представляют единый технологический процесс свинцового производства.

Установлено, что CaO понижает вязкость силикатных расплавов [124, 125], вследствие чего процесс обжига сульфидов при температуре выше 900°C интенсифицируется [126]. В работе [126] также отмечено положительное влияние CaO на процесс агломерации: улучшается комкуемость материала, в зонах переувлажнения и сушки уменьшается степень разрушения структуры шихты и гранул, в результате чего сохраняется высокая газопроницаемость шихты, получается более жаропрочный агломерат, увеличивается пористость полученного агломерата, так как при высоком содержании CaO свинцово-силикатный расплав затвердевает в более коротком интервале температур. При определенном оптимальном соотношении CaO и SiO_2 в свинцовой шихте можно получить силикатный расплав с наибольшей окислительной способностью [127].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что скорость обжига сульфидных концентратов в значительной степени зависит от условий обжига (температуры, скорости и состава газового потока), химического и минералогического составов концентратов. Поэтому наряду с применением кислорода для обогащения воздушной смеси необходимым условием, обеспечивающим интенсификацию обжига, является тщательная подготовка шихты агломерирующего обжига [59, 60].

Полученные результаты явились теоретической основой для разработки и внедрения интенсификации процесса агломерации свинцовых концентратов, повышения качества агломерата и максимального выжига серы путем использования воздушного дутья, обогащенного кислородом.

Дальнейшее развитие и совершенствование агломерирующего обжига на свинцовых заводах предусматривает наряду с тщательной подготовкой шихты интенсификацию процесса окислительно-агломерирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов с рециркуляцией хвостовых обжиговых газов, максимальный выжиг серы, а также повышение использования обжиговых газов [25, 59, 73].

1.3.2. СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕОРИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ШАХТНОЙ СВИНЦОВОЙ ПЛАВКИ

Целью шахтной восстановительной свинцовой плавки является максимальное извлечение свинца в черновой металл и получение наиболее экономичного шлака, содержащего металлы, в основном, в форме оксидов, связанных в виде силикатов и ферритов, и, в меньшей степени, в сульфидной и металлической формах, а также минералы пустой породы.

В настоящее время процесс шахтной восстановительной плавки осуществляется с использованием исключительно агломерированной шихты и имеет две разновидности:

- рудная шахтная плавка, когда плавке подвергается только агломерат (не менее 95% от веса шихты) – Чимкентский и Лениногорский свинцовые заводы, «Электроцинк», «Ледвилл», «Эль-Пасо»-США, «Маунт-Иза»-Австралия;
- шахтная плавка агломерата совместно с оборотными материалами свинцового производства (от 10 до 50% от веса шихты), когда в шихту плавки вводятся обороты свинцового производства, шлаки, железный скрап и другие материалы («Порт-Пири»-Австралия, «Трейл»-Канада, «Геркулениум»-США, «Серро-де-Паско»-Перу, «Сан-Гавино»-Италия, «Бинсфельдхаммер», «Штальбергер», «Мехерник»-Германия,).

Шахтная восстановительная свинцовая плавка проводится в слабо-восстановительной атмосфере, обеспечивающей селективное восстановление металлов при равновесных давлениях кислорода $P_{O_2} = 10^{-8} \div 10^{-7}$ [128-130].

Качественный кокс здесь является одновременно и топливом, и восстановителем. Исследованиям химизма горения кокса в шахтных печах посвящены работы [8, 60, 131–136]. Кокс должен обладать развитой поверхностью, малозольностью (7,5÷8% золы) и высокой реакционной способностью. Пористость кокса обычно составляет 37–57,5%. Расход кокса зависит от его качества, содержания в нем золы, а также от физико-химических свойств шихты (теплотребления и восстановительной способности), состава шлака, скорости и характера плавки [60].

По характеру ведения процесса и получаемым продуктам шахтная плавка может быть бесштейновая и с получением полиметаллического штейна. Образованию штейна способствует повышение равновесного давления кислорода до $10^{-6} - 10^{-5}$ Па, вызванное нарушением режима плавки при уменьшении соотношения восстановитель:кислород [128]. Штейн свинцовой плавки содержит сульфиды железа, свинца, меди, цинка и серебра, а также металлические серебро и золото. В дальнейшем штейн направляется на конвертирование. Если при обжиге мышьяк и сурьма недостаточно полно удалены, то образуется шпейза. Отделение и переработка шпейзы связаны с большими трудностями.

На большинстве свинцовых заводов осуществляется бесштейновая плавка, при которой медь восстанавливается до металлической и

переводится в черновой свинец, а затем при обезмеживании - в медные шликеры. При бесштейновой плавке получается более бедный по меди и свинцу шлак вследствие уменьшения увлечения медно-свинцового штейна шлаком [60].

Большое количество свинца, цинка и сопутствующих металлов (Cd, In, Se, Te, Tl и др) выносятся с отходящими газами, очистка которых проводится преимущественно в рукавных фильтрах.

Выход пыли при агломерации $-1\div2\%$, при шахтной плавке – $4\div6\%$ от массы агломерата. Пыли свинцового производства являются ценным полиметаллическим сырьем, при переработке которого наряду со свинцом получается ряд ценных металлов – спутников (In, Te, Cd, Se, Tl).

Технология переработки пылей свинцового производства основана на сульфатизации пылей серной кислотой [137, 138].

В табл.6 приведено распределение основных металлов по продуктам шахтной восстановительной плавки [130].

Общее извлечение свинца в черновой металл с учетом переработки шлаков, пылей и других промежуточных продуктов составляет 97–98%.

Таблица 6

Распределение свинца, цинка и меди при шахтной свинцовой плавке, (%)

Продукты плавки	Свинец	Цинк	Медь
Черновой свинец	90÷93	—	75÷85
Шлак	1,5÷3,0	85÷90	10÷20
Пыль	3÷4	3-5	0,5÷1,0
Потери	1÷2	8÷10	—

В шлак переходит более 80% Zn, ~ 20% Cu, 2–3% Pb (табл.6), а также ряд ценных элементов (индий, германий, таллий, серебро, золото). С целью повышения комплексности и экономической эффективности использования сырья шлаки подвергаются дальнейшей переработке методами фьюмингования, вельцевания и электроплавки.

При плавке с получением штейна медь на 70–80% переходит в штейн, при бесштейновой плавке – на 85% переходит в черновой свинец. Благородные металлы на 98-99% извлекаются в черновой свинец.

На стадии рафинирования чернового свинца (рис.3) осуществляется его очистка от примесей (Cu, As, Sn, Sb, Ag, Au, Bi и др.) до получения марочного металла по ГОСТу-3778-65 [130]. Большинство свинцовых заводов используют пирометаллургический метод рафинирования свинца.

Основными технологическими показателями шахтной свинцовой плавки являются: извлечение свинца в черновой металл, содержание свинца в шлаке, удельный проплав печей, характеризующий интенсивность процесса, расход топлива на тонну свинца, пылевывос. Эти параметры определяются следующими основными данными процесса: характером перерабатываемого сырья (качество агломерата) и топлива (кокса или коксогазового), расходом дутья, характером плавки (рудная или с большим количеством оборотов), характером восстановителя, условиями ведения процесса (плавка на обычном

дутье или дутье, обогащенном кислородом, с применением природного газа), конструктивными особенностями шахтных печей и оборудования, а также параметрами рабочего режима печи: температурой и составом восстановительных газов в горне, продолжительностью процесса, газораспределением в шихте, проплавом.[60]. В зависимости от характера перерабатываемого сырья и вида топлива-восстановителя создаются определенные конструкции печей и применяются соответствующие режимы плавки (с низкой или высокой сыпью шихты). Большинство свинцовых заводов использует прямоугольные печи. Обеспечение свинцовых заводов бывшего СССР новейшим оборудованием, механизация и автоматизация трудоемких процессов, конструкции шахтных печей (УК СЦК, ЧСЗ) находятся на уровне передовых зарубежных заводов [130].

На рис.5 представлена типовая шахтная печь, действующая на Чимкентском свинцовом заводе [130]. Отличительной особенностью шахтных свинцовоплавильных печей является наличие внутреннего горна для свинца и сифона для его непрерывного выпуска.

Вкратце остановимся на процессах, протекающих в шахтной печи при восстановительной свинцовой плавке.

Кокс загружают в печь послойно с агломератом (рис.6) [64]. Через фурмы в фокус печи, состоящий из раскаленного кокса, подается сжатый воздух для создания необходимой интенсивности горения кокса, теплового режима плавки и создания газовой атмосферы. Печные газы, проходя через толщу шихты, нагревают ее и участвуют в реакциях восстановления окисленных соединений свинца и других металлов. Температура в фокусе печи достигает 1500°C , на выходе из печи (в колошнике) – $200\div 400^{\circ}\text{C}$. По мере выгорания кокса и выплавления свинца и шлака столб шихты (4–6м) медленно (1м/час) опускается вниз и его пополняют очередными нагрузками агломерата и кокса (колошами).

В ходе плавки кокс доходит до области фурм и образует там постоянный слой. Многолетние наблюдения показали, что в больших шахтных печах отсутствует послойное распределение кокса и агломерата. Явно выраженная коксовая постель наблюдается только в районе фокуса печи. Возможно, на малых печах при относительно большом весе колош происходит послойное распределение кокса и агломерата [139]. До участка плавления агломерат, опускаясь, должен сохранять достаточную пористость и жаропрочность. При температуре 750°C происходит заметное восстановление свинца из агломерата. Ход шахтной свинцовой плавки во многом определяется поведением и состоянием агломерата в печи до $850\text{--}900^{\circ}\text{C}$. Процесс восстановления свинцового агломерата интенсифицируется при $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Трудновосстановимые оксиды (глинозем, кремнезем, оксид кальция, закись железа, оксид цинка) сплавляются и образуют шлак.

Восстановление и вытапливание свинца происходит более интенсивно при плавке более пористого агломерата вследствие меньшего диффузионного сопротивления шихты. Зона плавления агломерата определяется не расходом кокса, а составом и физико-химическими свойствами шлака. Основным

продуктом, определяющим температуру в горне, является перегретый шлак, не имеющий определенной точки плавления. Шлак плавится в температурном интервале от начала размягчения агломерата до его жидкотекучести.

Температура размягчения агломерата имеет большое значение для осуществления высокопроизводительной шахтной плавки и зависит от состава и строения агломерата, а также условий ведения процесса агломерации. Наиболее положительное влияние на температуру размягчения оказывает СаО. Низкокальциевистые агломераты ($<8\div 10\%$ СаО) обладают наибольшей размягчаемостью, их плавка в шахтной печи осложняется [140].

СаО ускоряет процесс восстановления агломератов и, соответственно, их упрочнение [141], оказывает положительное влияние на восстановление свинца из силикатов, что обусловлено повышением температуры размягчения агломерата и, как следствие этого, тугоплавкости плавов, а также частичной их раскристаллизацией [140].

Горячий жидкий свинец растворяет легковосстановимые примеси: медь, мышьяк, сурьму, олово, висмут, серебро, золото, а также некоторое количество сульфида свинца.

Жидкие продукты плавки – черновой свинец и шлак стекают вниз, проходят фокус печи и собираются во внутреннем горне, расположенном в нижней части печи. После отстаивания и расслаивания по плотности черновой свинец и шлак выпускают из печи по мере накопления

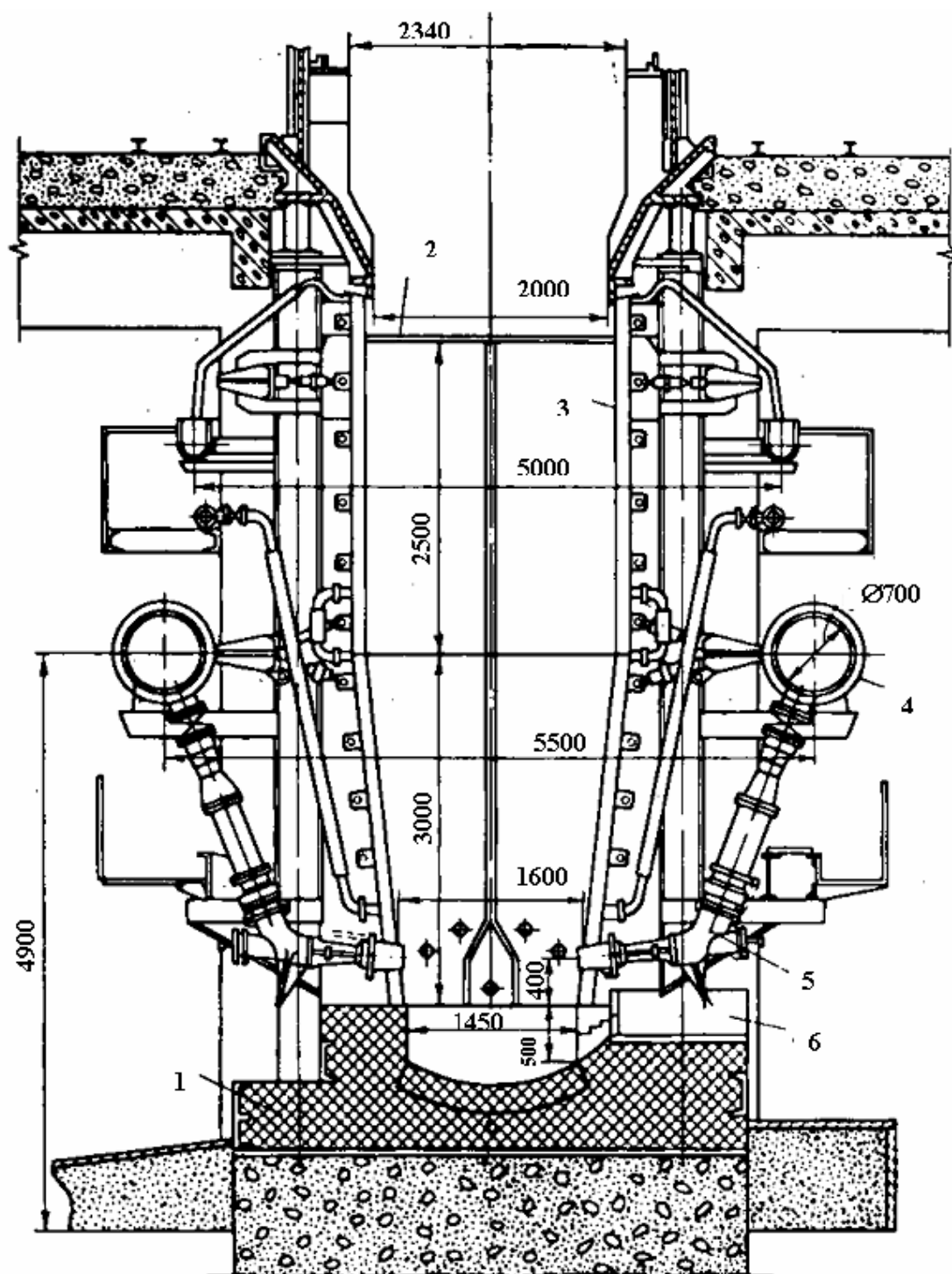


Рис.5. Типовая шахтная печь для выплавки свинца: 1 – ванна; 2 – торцовые кессоны; 3 – боковые кессоны; 4 – воздушный коллектор; 5 – фурменный прибор; 6 – сифонная чаша.

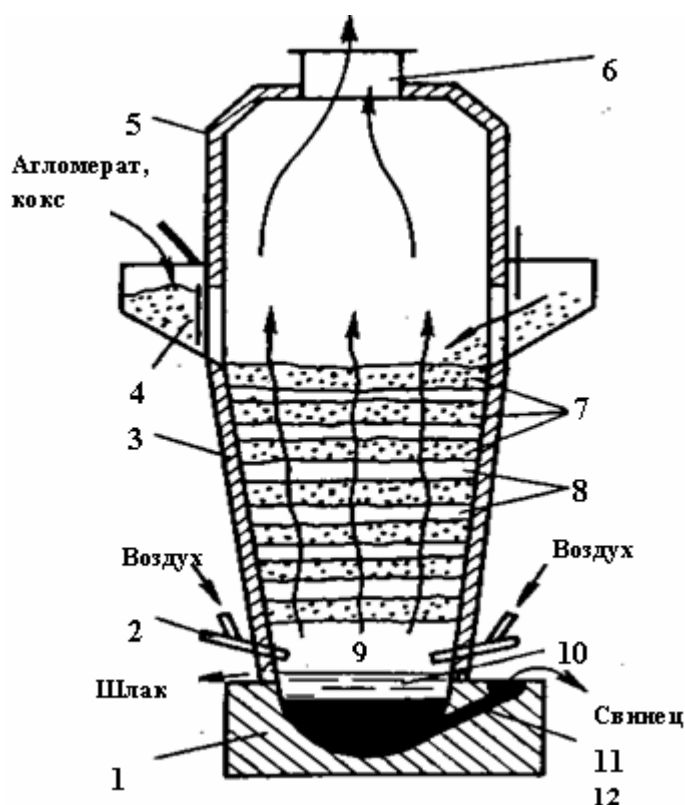
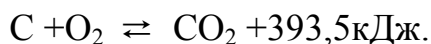


Рис.6. Принципиальная схема шахтной печи свинцовой плавки: 1 – горн; 2 – фурмы; 3 – шахта печи; 4 – загрузочные люки; 5 – колошник; 6 – газоход; 7 – агломерат; 8 – кокс; 9 – фокус печи; 10 – шлак; 11 – сифон для выпуска свинца; 12 – свинец.

Разница в температурах чернового свинца и шлака в горне печи объясняется большей теплопроводностью и малой теплоемкостью свинца по сравнению с теплопроводностью и теплоемкостью шлака и штейна [139].

Основным условием эффективной работы шахтных печей свинцовой плавки является концентрация фокуса горения кокса, которая определяется условиями ведения плавки, конструкцией печи, а также физико-химическими свойствами агломерата, такими как жаропрочность, размягчаемость, восстановимость, пористость, структура и др. [142].

Состав газовой атмосферы в шахтной печи формируется в результате горения кокса [143]. Углерод кокса окисляется до CO_2 кислородом воздуха в фокусе печи вблизи фурм (рис.7) [64]:



Нагрев и расплавление компонентов шихты, а также тепловой режим шахтной плавки обеспечиваются за счет тепла, выделяющегося в результате этой реакции. Температура здесь достигает $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. Диоксид углерода поднимается вверх с печными газами, нагретыми до $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$, и взаимодействует с избытком раскаленного кокса с образованием оксида углерода:



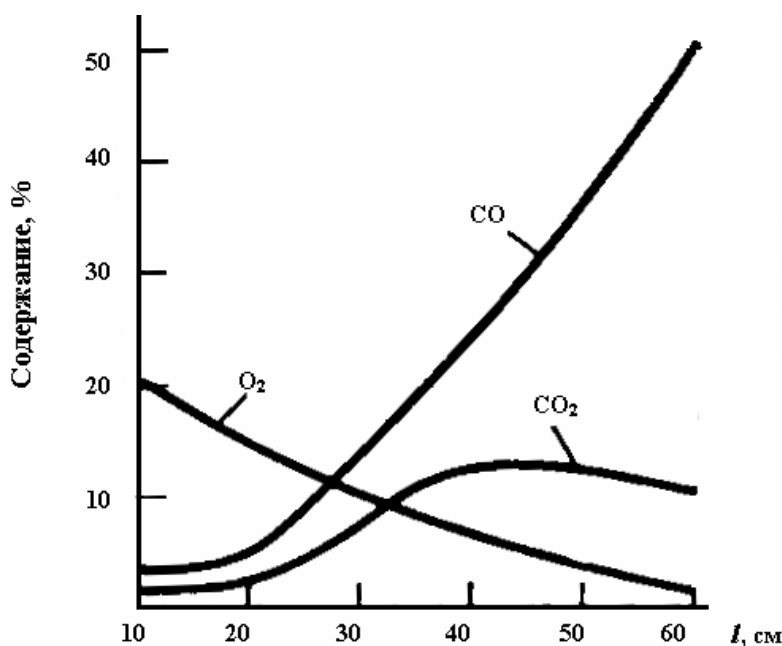
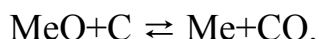
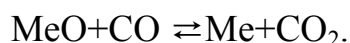


Рис.7. Состав газов в плоскости фурменной зоны шахтной печи свинцовой восстановительной плавки. l – расстояние от носа фурмы.

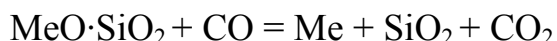
Эта реакция, называемая реакцией газификации твердого углерода или реакцией Будуара, протекает с поглощением тепла и сопровождается увеличением объема газовой фазы. Следовательно, в соответствии с правилом Ле-Шателье, при повышении температуры и при снижении давления равновесие данной реакции в системе $C-CO-CO_2$ ($P_{\Sigma} = P_{CO} + P_{CO_2}$) сдвигается в сторону образования оксида углерода. На рис.8 отражена зависимость содержания CO в системе $C-CO-CO_2$ от температуры и давления [64]. В шахтной печи в условиях плавки (при $P_{\Sigma} = 25-50$ кПа) содержится значительное количество CO , необходимое для восстановления оксидов металлов. В фокусе печи весьма интенсивно протекает реакция восстановления оксидов твердым углеродом (коксом):



Однако, прямое восстановление оксидов свинца твердым углеродом имеет локальное и небольшое значение, так как поверхность контакта между твердым углеродом и оксидами металлов в верхних горизонтах печи незначительна. Доминирующая роль в процессе шахтной плавки принадлежит газообразным восстановителям, образующимися в ходе плавки – оксиду углерода и водороду [144]. Основным восстановителем свинцовой шахтной плавки является оксид углерода:



При восстановлении легкоплавких силикатов свинцы по реакции:



образуется тугоплавкий кремнезем, вследствие чего свинцовый агломерат упрочняется [130].

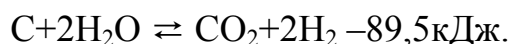
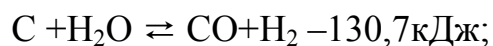
В зависимости от состава газовой фазы в печи происходит либо восстановление оксида металла оксидом углерода, либо окисление металла диоксидом углерода. Основное восстановление оксидов свинца до металла (более, чем на 70%) завершается до фурменного пояса печи. Поэтому состав газовой фазы и температура по высоте шахтной печи в области выше фурменного пояса должны быть регулируемы в соответствии с составом шихты [144].

В плоскости фурм содержание кислорода в газовой фазе снижается по мере удаления от носа фурм (рис.6). Кислород воздуха расходуется практически полностью. Остаточное содержание кислорода в колошниковых газах составляет 1–2%.

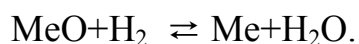
На расстоянии более 0,35м от носа фурм концентрация CO_2 стабилизируется на уровне 10–15%, а концентрация CO по мере удаления от носа фурм возрастает и достигает 50% на расстоянии 0,6 м от носа фурм (рис.7) Для образования возможно большего количества CO необходим достаточно высокий слой кокса в фокусе печи. Увеличение высоты слоя шихты в печи (высоты сыпи) способствует повышению восстановительной способности газовой фазы, так как при этом возрастает продолжительность ее контакта с коксом при равном его расходе. При постоянном дутье высота слоя кокса в фокусе печи определяется его расходом. Следовательно, повышение расхода кокса обеспечивает более высокую восстановительную газовую атмосферу в шахтной печи.

Напротив, увеличение расхода воздуха в дутье или содержания в нем кислорода снижает восстановительную способность газовой атмосферы шахтной печи, потому что при повышении концентрации в дутье на фурмах происходит ощутимое переокисление ранее восстановленного свинца. При умеренном проплаве печи окисленный свинец вновь успевает восстановиться и перейти в металлическую фазу во внутреннем горне печи [129].

Другой газообразный восстановитель, имеющий в свинцовой шахтной плавке подчиненное значение – газообразный водород. Пары воды, содержащиеся во влажной шихте, в воздухе окисляют углерод в фокусе печи:



Обе реакции сопровождаются увеличением объема системы. С повышением температуры и снижением давления смеси газов CO , CO_2 , H_2 и H_2O равновесие сдвигается вправо. Восстановление оксидов металлов водородом происходит в результате протекания реакции:



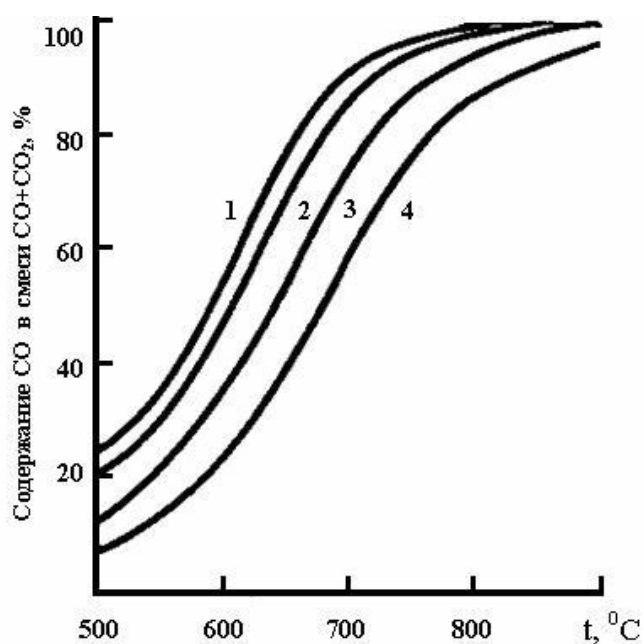


Рис. 8. Равновесное содержание СО для реакции $C+CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ в зависимости от температуры и давления (p_{Σ}), кПа: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100.

Восстановительная способность газовой фазы шахтной печи находится в зависимости от расхода топлива, дутья и теплового режима печи. Восстановимость агломератов зависит от их химического состава, размягчаемости, от состава и степени неоднородности свинцово-силикатной массы (стеклофазы), в состав которой кроме силиката свинца входят оксиды железа, цинка, кальция, алюминия и других металлов. Влияние температуры, концентрации газа-восстановителя и времени на процесс восстановления находится во взаимосвязи с этими факторами [145].

Угроза экологического коллапса, связанного с накоплением в атмосфере диоксида углерода, вызывает повышенный интерес к разработке металлургических процессов, основанных на использовании водорода в качестве восстановителя.

В настоящее время ведущим направлением интенсификации и совершенствования шахтной свинцовой плавки является применение нагретого дутья, кислорода и природного газа.

Впервые в практике свинцового производства на Чимкентском свинцовом заводе Институтом металлургии и обогащения АН Каз.ССР совместно с ГИНЦВЕТМЕТОм осуществлены промышленные испытания и последовательное внедрение ряда способов шахтной плавки с использованием природного газа в качестве топлива, дополнительного к сжигаемому в шахтных печах [25, 60, 61]:

- с нагретым до 450°C (от сжигания природного газа) дутьем, стабилизирующим процесс и сокращающим расход кокса на 12%;
- с дутьем, обогащенным кислородом ($28 \pm 1\%$), интенсифицирующим процесс (удельный проплав увеличился на 20%) и сокращающим расход кокса на 15%;
- с нагретым (до 400°C) дутьем, обогащенным кислородом (до 28%), что увеличивает удельный проплав печи и уменьшает расход кокса на 25%.

На свинцовых заводах при шахтной свинцовой плавке широко используется кислород с различной степенью обогащения дутья: «Бункер-Хилл» «Ист-Хелена» (США) $23 \div 24\% \text{O}_2$, «Трейл» и «Торртон» (Канада) $22 \div 25\% \text{O}_2$, «Хобокен» (Бельгия) $23 \div 27\% \text{O}_2$, «Ля Оройя» Перу $22 \div 25\% \text{O}_2$. Свинцовые заводы Японии используют подогретое до 250° дутье.

Исследования, посвященные использованию природного газа в шахтной свинцовой плавке, продолжались. Проведены промышленные испытания шахтной свинцовой плавки с использованием природного газа в качестве топлива (путем сжигания в воздухонагревателях для подогрева воздушного дутья) и восстановителя (путем подачи в печь конверсированного природного газа) [60]. Основы теории конверсии и горения природного газа разработаны Н.Н.Семеновым, В.Н.Кондратьевым, В.В.Воеводским, Н.Н.Лавровым [146].

Наиболее эффективным из всех способов явился способ коксогазовой плавки с нагретым до $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ дутьем, обогащенным кислородом, при вдувании природного газа в фурмы шахтной печи – комбинированный способ шахтной свинцовой плавки. Этот вид плавки позволяет при максимальной температуре в области фурм $1530\text{--}1600^{\circ}\text{C}$, содержании кислорода в дутье 28-29%, вдувании в фурмы около 5% природного газа по отношению к расходу дутья снизить расход кокса с 16 до 9,8–10,5% от веса шихты, повысить удельный проплав более, чем на 40%, уменьшить пылевынос на 25-30% и количество выбрасываемых в атмосферу углеродистых газов на 33% [60]. Извлечение свинца в черновой свинец доходит до 90,6%, в шлак – до 1,8%.

Дальнейшее развитие получают разработки способа коксогазовой шахтной плавки при использовании водородсодержащего природного газа, полученного при его частичной конверсии методом предварительного неполного сгорания в камерах сжигания или плазмотронах.

Большой интерес представляют промышленные испытания шахтной свинцовой плавки с применением кислорода и природного газа, проведенные на шахтных печах Чимкентского свинцового завода [147]. Содержание кислорода в дутье составило 27%, природный газ и воздух подавались в вихревые камеры КСВ-9, установленные на кессонах шахтных печей, где сжигались при коэффициенте избытка кислорода $\alpha=0,84$. Продукты сгорания поступали в шихту в области фурм. Температура воздуха, подаваемого в камеры сгорания и фурмы, составляла в среднем 210°C . Восстановительными агентами в процессе коксогазовой плавки являются твердый углерод (кокс), оксид углерода, метан и образующийся в результате его конверсии

молекулярный и атомарный водород. При проведении плавки в оптимальном режиме расход кокса сократился до 12,3% при достаточно низком содержании свинца в шлаке – 1,13%. Однако, внедрение данного способа было приостановлено из-за ряда технических и конструктивных несоответствий шахтных печей.

Одним из вариантов использования предварительного частичного сжигания природного газа в плазмотронах является способ шахтной восстановительной плавки свинцового агломерата, включающий подачу горячего восстановительного газа (природного газа, конверсированного в плазмотронах) противотоком в шихту; непрерывный выпуск свинца и периодический выпуск шлака, отличающийся тем, что восстановительный газ состава(%): $\text{CO}=16,71$; $\text{CO}_2=0,88$; $\text{H}_2=29,0$; $\text{H}_2\text{O}=7,11$; $\text{N}_2=46,27$ подается при 1200-1650⁰С на границу металл-шлак в количестве 8-12% от общего его расхода в интервале между выпусками шлака, при постоянном общем расходе газа с повышением интенсивности продувки после выпуска шлака и понижением перед его выпуском [148]. Этот способ был усовершенствован, на что авторы взяли патент[149].

На Чимкентском свинцовом заводе были проведены опытно-промышленные испытания шахтной свинцовой плавки с использованием плазмохимической технологии [25]. Восстановитель – конверсированный в плазмотроне газ, содержащий 6,3% H_2 , подавался через водоохлаждаемые втулки в реакционную зону шахтной печи, загруженной свинцовым агломератом и коксом (5% от массы шихты). Получены высоковосстановительные газы с температурой более 2000⁰С. Нагрев дутья не требовался, так как при расходе кислорода $\alpha=0,35\%$ температура в низкотемпературном плазмотроне превышала 2300⁰С. Необходимая температура в печи (не более 1700⁰С) достигалась разбавлением воздухом. Опытно-промышленные испытания восстановления свинцового агломерата с использованием генераторов низкотемпературной плазмы показали перспективность применения высокотемпературных газов – восстановителей для интенсификации восстановительных процессов шахтной свинцовой плавки.

Плазмохимическая технология обеспечивает наибольший экономический и технологический эффект [25]: снижение расхода кокса до 5% – величины, определяемой газопроводностью шихты, извлечение свинца из свинцовых агломератов при возврате возгонов и пылей в голову процесса – 96%, содержание в шлаке свинца – 1,57%, цинка – 1,3%.

Результаты опытно-промышленных испытаний коксогозовой шахтной плавки свинцового агломерата на Чимкентском свинцовом заводе показали, что применение частично конверсированного природного газа в качестве восстановителя является фактором интенсификации суммарного процесса шахтной свинцовой плавки.

Решение проблемы интенсификации и совершенствования шахтной плавки свинцовых агломератов путем применения кислорода и природного

газа неразрывно связано с развитием теории восстановительных процессов, в первую очередь, термодинамики и кинетики восстановления агломератов.

Основоположниками теории восстановительных процессов являются А.А.Байков [150, 151], А.М.Павлов [152], И.А.Соколов [153, 154], О.А.Есин, В.П.Гельд [155], О.Кубышевский [156], А.Н.Вольский [157], С.Т.Ростовцев [158], Г.И.Чуфаров [159], Д.М.Чижиков [63,160] и др.

В настоящее время существуют различные теории, восстановления оксидов металлов. «Двухстадийная» теория, выдвинутая в XIX веке Грюнером и развитая А.А.Байковым, состоит в том, что процесс восстановления оксида металла протекает в две стадии [150,151]:

1) диссоциация оксида с отрывом кислорода:



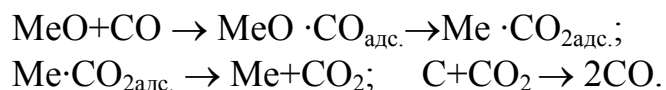
2) соединение кислорода, полученного от диссоциации оксида с восстановителем:



или суммарно: $\text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + \text{CO}_2$.

Согласно этой теории, оксиды металлов представляют собой системы, находящиеся в состоянии диссоциации и способные существовать только в определенных условиях. Эта теория малоприменима к процессам, протекающим при низких температурах, когда степень диссоциации оксидов ничтожна, а скорость восстановления значительна [60, 161].

Г.И.Чуфаров развил и выдвинул адсорбционно-каталитическую теорию восстановления оксидов металлов [162–164], согласно которой процесс восстановления состоит из ряда последовательных превращений: адсорбция молекул восстановителя на поверхности оксида, поверхностная химическая реакция адсорбционных молекул с кислородом кристаллической решетки, кристаллохимические превращения и десорбция газообразных продуктов реакции. Согласно этой теории восстановление оксидов металлов углеродом осуществляется посредством косвенного взаимодействия с оксидом углерода, образованного в результате реакции газификации углерода, по схеме:



Наиболее медленной является поверхностная реакция, связанная с кристаллохимическими превращениями; при этом исключаются диффузионные осложнения. Процесс восстановления оксидов может развиваться в условиях, когда диссоциация весьма незначительна. Эта теория применима для случаев низкотемпературного взаимодействия оксидов с газовыми восстановителями. В случае высокотемпературного восстановления и наличия в зоне восстановления конденсированных продуктов теория Г.И.Чуфарова неприменима.

Известна теория, предусматривающая механизм восстановления оксидов металлов посредством возгонки металла и последующего его взаимодействия с углеродом [60].

Существует также точка зрения, что происходит контактное взаимодействие оксидов металлов с твердым углеродом, осуществляемое после образования слоя металла, посредством диффузии углерода к оксиду через этот слой [60]. Следует отметить, что попытки создания универсальных теорий были бесперспективны, так как даже восстановление одного и того же оксида в различных условиях может осуществляться по различным механизмам, причем, нередко возможно действие нескольких механизмов (стадия испарения и диссоциации оксидов) [60].

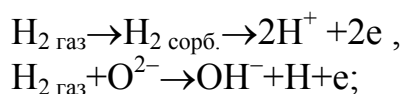
В этих теориях отсутствует всестороннее представление динамики химических превращений и отражаются лишь отдельные стороны сложного гетерогенного процесса восстановления оксидов. Они не учитывают структуру исходных оксидов, а также превращений восстановителей, сорбированных на поверхности оксидов и в газовой фазе [103].

С использованием кинетического метода Польшянским И.Р. разработана теория радикально-цепного механизма восстановления оксидов свинца, цинка, малых металлов, сложных оксидных систем (силикатов, ферритов) этих металлов, агломератов газовыми (CO , H_2 , CH_4) и твердым (C) восстановителями в твердой и жидкой фазах [25, 60].

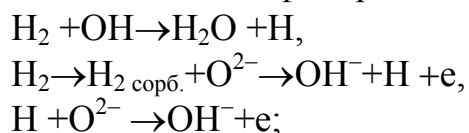
В качестве исходного положения принимается то, что при высокотемпературном восстановлении пластических и жидких свинцовых силикатных стекол водородом и оксидом углерода адсорбированные молекулы действуют как примеси, внедренные в поверхность стекла.

При восстановлении водородом стекла не только поглощают водород, но и сорбируют его с образованием комплексов OH . Свинцовые силикатные стекла ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_4$, $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) в пластическом и жидком состоянии восстанавливаются по смешанному типу (на поверхности раздела фаз и в массе) реакций по схеме:

1) высокотемпературное восстановление стекол водородом осуществляется посредством хемосорбции, сопровождаемой диссоциацией молекул водорода и ионизацией с образованием атомов и ион-радикалов:



2) возможно осуществление в газовой фазе радикально-цепного процесса:



3) свободные электроны системы участвуют во взаимодействии с ионами свинца и превращают их в атомы $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}_{\text{мет}}$, которые, мигрируя в стекле, образуют металлические свинцовые корольки;

4) процесс жидкофазного восстановления свинцовых силикатных стекол осуществляется на поверхности и в объеме стекла.

При восстановлении свинцовых силикатных стекол оксидом углерода, хемосорбированном на поверхности стекол, возможно образование карбонил-подобных комплексов, диссоциирующих при дальнейших превращениях.

Полученные результаты были использованы при разработке интенсивной шахтной плавки с применением водородсодержащего природного газа и кислородного дутья.

Физико-химические исследования в области термодинамики, кинетики и механизма восстановления структурно-свободных и связанных оксидов свинца, а также свинцовых агломератов послужили основой для решения проблемы интенсификации и совершенствования шахтной свинцовой плавки.

В этой связи при термодинамическом анализе восстановительных процессов свинцового производства исследовалась, в первую очередь, термодинамическая вероятность протекания реакций восстановления оксида и силикатов свинца оксидом углерода, водородом, метаном, являющимся составной частью природного газа, и твердым углеродом.

Результаты исследований представлены в работах Я.И Герасимова [165], А.И Крестовникова [166], Ю.Б.Цветкова [167], Ланге [168], Келли [169], М.А Абдеева [170], Зауэрвальда [171], Л.П.Владимирова [172], А.Лупу [173], Л.Григориу [174], И.Р. Польшанного и других ученых [25, 60, 175–177].

Я.И.Герасимовым, А.Н.Крестовниковым [165] и Ю.Б.Цветковым [167] выполнены расчеты термодинамических функций, в частности, энергии Гиббса и констант равновесия реакций восстановления оксида и силикатов свинца оксидом углерода и водородом. Их исследования были дополнены авторами работ [26, 60, 178] для случая применения водорода и природного газа в процессе коксогововой шахтной плавки при взаимодействии оксидов и силикатов свинца с восстановителями – твердым углеродом, оксидом углерода, метаном и образующимся в результате его конверсии молекулярным и атомарным водородом (табл.7, 8, 9) [25], рис.9 [178]. Эти термодинамические исследования имеют четко выраженную технологическую направленность.

Термодинамический анализ установил вероятность протекания реакций восстановления оксида и силикатов свинца оксидом углерода, водородом, метаном и твердым углеродом (табл.7, 8, 9).

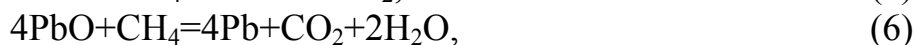
Термодинамические расчеты указывают на возможность восстановления оксида свинца метаном при температуре выше 600°C . При температурах выше температуры крекинга метана (800°C) ожидается более эффективное восстановление оксидов свинца метаном (природным газом), чем оксидом углерода и водородом [60].

Установлено, что при высоких температурах (900°C и выше) водород является более активным восстановителем, чем оксид углерода. При высокотемпературном (выше 1000°C) жидкофазном восстановлении твердый углерод является более высокоактивным восстановителем свинцовых силикатных стекол, чем оксид углерода.

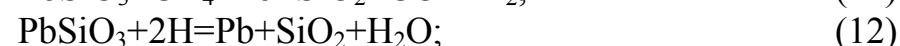
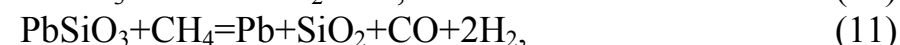
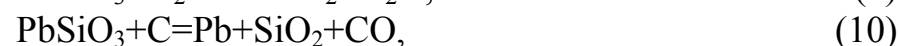
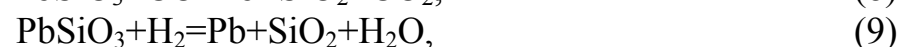
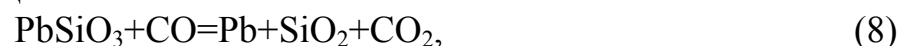
Зависимость энергии Гиббса ($-\Delta G$) и логарифма константы ($\lg K_p$) равновесия реакций восстановления оксида свинца водородом и метаном от температуры

Темпе- ратура, $^{\circ}\text{C}$	$\text{PbO} + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{PbO} + \text{CH}_4 = \text{Pb} + \text{CO} + 2\text{H}_2$		$3\text{PbO} + \text{CH}_4 = 3\text{Pb} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$		$4\text{PbO} + \text{CH}_4 = 4\text{Pb} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
	$-\Delta G^0$, Дж/моль	$\lg K_p$	$-\Delta G^0$, Дж/моль	$\lg K_p$	$-\Delta G^0$, Дж/моль	$\lg K_p$	$-\Delta G^0$, Дж/моль	$\lg K_p$
300	52618	20,07	-	-	-	-	-	-
400	57035	18,52	-	-	-	-	-	-
500	61302	17,33	-	-	-	-	-	-
600	65485	16,40	65999	12,35	187184	46,90	258405	64,72
700	69617	15,64	96757	21,85	222677	50,08	294137	66,16
800	73750	15,02	127632	27,72	257718	52,56	333076	67,93
900	77920	14,52	158620	29,60	292353	54,54	364118	58,00
1000	82157	14,11	189654	32,60	326573	56,13	398414	68,87
1100	86763	13,77	220730	35,13	353780	56,38	432257	68,89
1200	90950	13,50	-	-	-	-	-	-

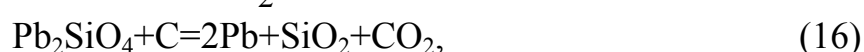
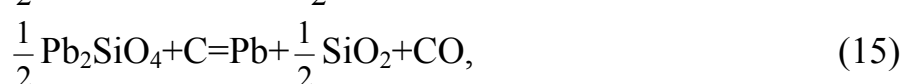
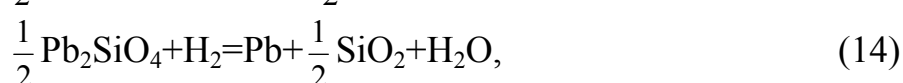
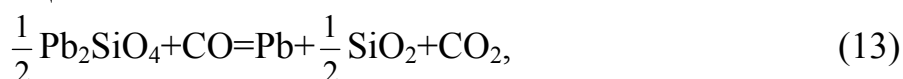
Ниже представлены температурные зависимости энергии Гиббса реакций взаимодействия восстановителей коксогазовой шахтной плавки с оксидом свинца:

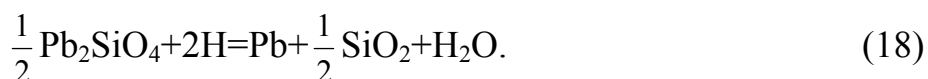
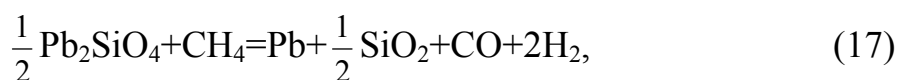


с метасиликатом свинца:



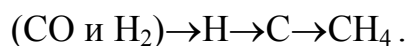
и с ортосиликатом свинца:





Как видно из представленных таблиц 7, 8, 9 [25] и рис. 9 [178], энергия Гиббса становится более отрицательной, а следовательно, вероятность взаимодействия материала с восстановителем возрастает для большинства реакций в ряду $\text{PbO}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4-\text{PbSiO}_3$ с повышением температуры. При низких температурах восстановление структурно-свободного оксида свинца возможно лишь по реакциям: (1),(2),(4),(6),(7), причем, наиболее вероятной является реакция (2) взаимодействия оксида свинца с молекулярным водородом. В области средних и высоких температур, типичных для пирометаллургических процессов, наибольшей отрицательной энергией обладает реакция взаимодействия оксида свинца с атомарным водородом (7).

При восстановлении силикатов свинца в исследуемом интервале температур отрицательное значение свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$) возрастает в ряду восстановителей:



Наибольшей восстановительной активностью обладают атомарный водород и продукты конверсии метана (основного составляющего природного газа) – смесь водорода и оксида углерода.

Проведенные исследования показали, что при восстановлении свинца из свинцовых соединений, находящихся в шахтной печи в твердом или жидком состояниях, наиболее термодинамически предпочтительными являются реакции с использованием в качестве восстановителей водорода, продуктов конверсии природного газа и самого природного газа по сравнению с коксом [178].

Таблица 8

Зависимость энергии Гиббса ($-\Delta G$, Дж/моль) реакций восстановления оксидных соединений свинца оксидом углерода, водородом и метаном от температуры

Реакция	Температура, $^{\circ}\text{C}$					
	600	700	800	900	1000	1100
$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO} = \text{Pb} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	52773	53686	54837	56252	61000	63290
$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	45425	49499	53677	58019	62545	67302
$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CH}_4 = \text{Pb} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 + \text{CO}$	42800	72288	101853	131505	161208	190956
$3(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CH}_4 = 3\text{Pb} + 3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	127004	162317	194185	232654	267758	302845
$4(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CH}_4 = 4\text{Pb} + 4\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	182038	213658	249080	284523	319991	355526
$1/2(2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CO} = \text{Pb} + 1/2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	89250	98101	107719	118044	129035	140666
$1/2(2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{H}_2 = \text{Pb} + 1/2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	81797	95447	106668	120054	134017	148529
$1/2(2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CH}_4 = \text{Pb} + 1/2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 + \text{CO}$	56269	87073	118027	148973	180334	211624
$3/2(2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CH}_4 = 3\text{Pb} + 3/2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	240124	301820	365399	431185	498625	567765
$2(2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CH}_4 = 4\text{Pb} + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	328897	400009	473905	549996	628586	709629

Зависимость энергии Гиббса ($-\Delta G^0$, Дж/моль) реакций восстановления оксидных соединений свинца твердым углеродом от температуры

Реакция	Температура, $^{\circ}\text{C}$								
	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
$\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}$	-707	17711	35903	53947	71794	89489	106626	124454	141725
$2\text{PbO} + \text{C} = 2\text{Pb} + \text{CO}_2$	69102	88685	108179	127038	146193	165055	183851	202588	221270
$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{C} = 2\text{Pb} + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}$	-5828	42063	92009	143677	196906	251500	307388	364453	422632
$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{C} = 2\text{Pb} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	64869	94777	126858	160743	196253	233241	271598	311224	352064
$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Pb} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$	200147	-2056	15864	33709	51525	69269	86993	104696	122390
$2(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{C} = 2\text{Pb} + 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	46877	70463	94915	119966	145578	171704	198342	225465	251986

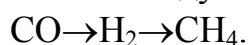
Восстановительные процессы в производстве свинца являются скоростными и осуществляются в условиях более или менее удаленных от равновесия [60]. Поэтому необходимо детальное изучение кинетики этих процессов.

Дальнейшие теоретические исследования были связаны с изучением кинетики и механизма восстановления оксидных соединений свинца и свинцовых агломератов газообразными и твердыми восстановителями. Большинство исследований по кинетике восстановления оксидных форм свинца и свинцовых агломератов оксидом углерода, водородом и их смесями связано с исследованием восстановления кристаллических структурно-свободных оксидов и в значительно меньшей степени связанных в виде силикатных свинцовых стекол при относительно низких температурах (300–800 $^{\circ}\text{C}$) [140, 145, 179–195].

Д.М.Чижигов, обобщая полученные результаты, отмечает, что процесс восстановления соединений свинца протекает в следующей последовательности:

ферриты свинца $\rightarrow$ структурно-свободный оксид свинца $\rightarrow$ силикаты свинца.

Активность восстановителей по отношению к температуре начала восстановления оксида свинца убывает в следующей последовательности [186]:



Ранее проведенными исследованиями по восстановлению свинцовых агломератов в области умеренных температур было установлено решающее влияние на скорость восстановления как внешних условий (температуры, продолжительности, давления, характера восстановителя, скорости потока газа), так и физико-химических свойств самого агломерата, его минералогического состава, структуры, состояния поверхности [145, 164, 190–192].

Однако, эти исследования были недостаточными для установления закономерностей, необходимых для управления процессом свинцовой плавки, так как проводились в области температур (300–800 $^{\circ}\text{C}$), не охватывающих основные температурные интервалы шахтной плавки. Температура в шахтной печи свинцовой плавки на 4/5 ее активной высоты находится в пределах 800–1350 $^{\circ}\text{C}$.

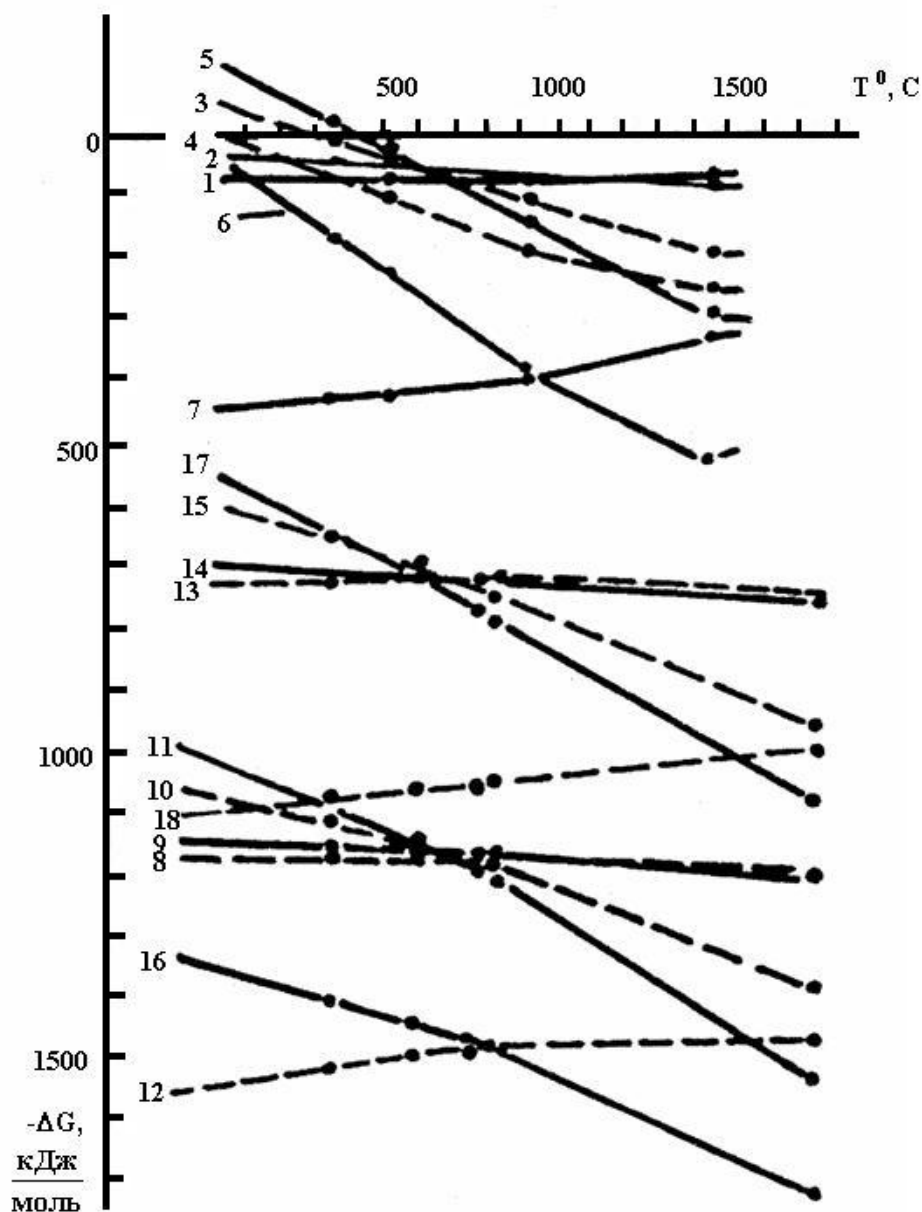


Рис.9. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для реакций (1) – (18). Номера кривых соответствуют номерам реакций.

На первых верхних горизонтах (0,5÷1,0м от верхнего уровня шихты) температура не превышает 750⁰С, а концентрация оксида углерода на этих горизонтах -15÷18%, диоксида углерода –16÷19%. При этих условиях на верхних горизонтах печи происходит весьма незначительное восстановление агломерата (от 1 до 8% свинца), благодаря восстановлению легковосстановимых форм – феррита и оксида свинца.

В условиях шахтной плавки свинцового агломерата феррит свинца (PbO·Fe₂O₃) практически полностью восстанавливается до зон с температурами меньше 800⁰С, то есть выше фурменного пояса шахтной печи [60].

Восстановление свинцовых силикатных стекол и оксидов свинца, составляющих основу свинцового агломерата, осуществляется на горизонтах при температурах выше 740–750⁰С. В этой связи большую практическую

ценность и теоретическую значимость представляют фундаментальные систематические исследования кинетики восстановления свинцового агломерата и входящих в его состав оксидных соединений свинца, а также кинетики частично восстановленного агломерата в области высоких температур (600–1000⁰С) в условиях жидкофазного и твердофазного восстановления углеродом, природным газом и продуктами его конверсии – оксидом углерода и водородом, представленные в монографиях [25, 60]. Основные результаты этих исследований вкратце изложены ниже.

Определяющими факторами восстановления оксида свинца и свинцовых силикатных стекол, соответствующих составу наиболее распространенных силикатов свинца $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ и $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, а также феррита свинца $-\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в твердом и жидком состояниях водородом, оксидом углерода, их смесями, углеродом и природным газом являются характер восстановителя, температура, состав свинцовых стекол, агрегатное состояние как исходных стекол, так и продуктов восстановления.

Исследованиями кинетических закономерностей восстановления оксида свинца, свинцовых силикатных стекол и феррита свинца водородом, оксидом углерода, природным газом и углеродом установлено, что в начальной стадии эти реакции описываются уравнением реакции первого порядка. Следовательно, процесс восстановления оксидных соединений свинца может быть интенсифицирован [25].

Восстановители по эффективности восстановления оксидных соединений свинца (PbO , $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) располагаются следующем в порядке:

водород → природный газ → оксид углерода → твердый углерод.

Однако в случае жидкофазного восстановления свинцовых силикатных стекол твердый углерод более активен, чем оксид углерода. Исследования кинетических параметров восстановления свинцовых силикатных стекол ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) и феррита свинца ($\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) смесью водорода и оксида углерода показали, что они аналогичны таковым при использовании в качестве восстановителя чистого водорода, однако энергетические затраты при реализации процесса в начальной стадии меньше при использовании в качестве восстановителя смеси водорода и оксида углерода [25].

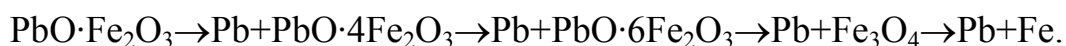
Восстановление оксидных соединений свинца при использовании всех вышеуказанных восстановителей протекает в следующей последовательности:



Наиболее трудновосстановимым является стекло типа метасиликата свинца ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$). На нижних горизонтах шахтной печи в остатках от восстановления свинцовых агломератов находятся, в основном, стекла типа метасиликата свинца.

Автором работы [60] высказана точка зрения на механизм восстановления феррита свинца оксидом углерода и водородом в

исследуемом интервале температур через образование промежуточных ферритов свинца:



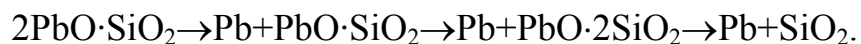
Восстановление ферритов свинца протекает с большей скоростью, чем структурно свободного оксида свинца вследствие структурных особенностей и непрочности кристаллической решетки ферритов свинца (на что указывает ограниченная температурная область их устойчивости), а также каталитического действия металлического железа, полученного в процессе восстановления [184].

Теоретический и практический интерес представляет проблема возможности присутствия ферритов свинца в шлаках свинцовой шахтной плавки. Ограниченная температурная область устойчивости ферритов свинца связана с непрочностью их кристаллической решетки, определяющей адсорбционные свойства и способность к кристаллическим превращениям восстанавливаемого вещества [60]. Потери свинца, меди и цинка со шлаками нельзя относить на счет ферритов, входящих в состав свинцового агломерата, так как в условиях восстановительной шахтной свинцовой плавки происходит полное разрушение ферритов [196].

Автор работы [197] и другие исследователи, допускающие существование ферритов свинца в шлаках, ссылаясь на данные, полученные Кольмейером, утверждают, что эти соединения устойчивы лишь в твердом состоянии. Они разлагаются при нагревании на составляющие их оксиды еще до достижения температуры плавления.

Ряд исследователей [198, 199] также указывают на термическую неустойчивость ферритов свинца. Однако, они полагают, что последние, благодаря их низкой температуре плавления, быстро проходят восстановительную зону в шахтной печи и растворяются в шлаке.

Восстановление свинцовых силикатных стекол типа ортосиликата протекает по схеме [60]:



Выделение кремнезема происходит после насыщения расплава бисиликатом свинца.

Восстановление свинцовых агломератов отличается несколько большей интенсивностью по сравнению с чистыми свинцовыми силикатными стеклами вследствие ускоряющего влияния оксида кальция и каталитического действия металлического железа, полученного в процессе восстановления. Интенсивность восстановления агломерата в значительной степени зависит от его состава и определяется содержанием свинцовых силикатных стекол, в основном мета- и орто-силикатов.

Главным показателем, характеризующим степень восстановления свинцового агломерата, является степень восстановления структурно-свободных и связанных оксидов свинца, являющихся основными кислород-

содержащими соединениями в свинцовых агломератах – PbO , $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$; $4\text{PbO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [25, 59].

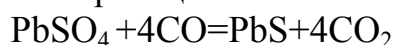
В связи с тем, что связывание оксида свинца в силикаты существенно затрудняет процесс восстановления свинца, с увеличением доли силикатов свинца степень и константа скорости восстановления агломерата уменьшаются. Увеличение же общего содержания свинца и последовательное повышение температуры восстановления способствуют увеличению степени и скорости восстановления свинца из агломерата [60].

Систематическими исследованиями установлено, что в типичной пробе заводского свинцового агломерата свинец присутствует преимущественно в виде свинцовых силикатных стекол – около 70%, реже – силикатов свинца, а также в виде свободного оксида свинца – $5 \div 7\%$, металлического свинца – $2 \div 3\%$, феррита свинца – $3 \div 5\%$, сульфида свинца – $2 \div 2,5\%$ и сульфата свинца – $0,1\%$ [60].

В процессе восстановительной плавки свинцового агломерата сульфид свинца, входящий в состав агломерата, взаимодействует с находящимися в контакте с ним оксидными соединениями свинца (силикатами, ферритами, оксидом), в результате чего получается металлический свинец и сернистый ангидрид [138, 200]. Наряду с этим возможно его взаимодействие с железом, которое в незначительном количестве образуется при восстановительной плавке в фокусе шахтной печи, по реакции: $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$. Однако, степень его превращения невелика и составляет около 60%. Остальной сульфид свинца образует с сульфидами меди галенит-халькозиновые и галенит-борнитовые эвтектические расплавы, которые вместе с сульфидами железа и цинка образуют штейновую фазу [60].

Сульфатная сера, содержащаяся в агломерате, оказывает отрицательное влияние на процесс шахтной плавки. Это объясняется тем, что сера снижает температуру плавления свинцово-силикатной массы, выполняющей в агломерате роль связки [201].

Присутствие PbSO_4 в агломерате нежелательно также и потому, что в результате побочной реакции:



снижается извлечение свинца в черновой металл, увеличиваются его потери со шлаками [130].

Активность восстановителей свинцового агломерата, основными составляющими которого являются свинцовые силикатные стекла, убывает в следующем ряду:



Различия в восстановительной способности водорода и оксида углерода обусловлены различием их физико-химических свойств, определяющих характер связей в процессе хемосорбции [72]. При температурах выше 1000°C , когда процесс восстановления свинцового агломерата сопровождается появлением локальных жидких фаз, восстановление

агломерата твердым углеродом осуществляется более активно, чем оксидом углерода [60].

Осуществленные впервые в мировой практике свинцового производства фундаментальные исследования в области макрокинетики восстановления и фазовых превращений свинцового агломерата непосредственно на шахтной печи с применением кислорода и природного газа методом зондирования и замораживания печи без выдува способствовали раскрытию сущности процессов, протекающих в шахтной печи, отличающихся сложностью и многообразием [60].

Установлена последовательность восстановления и плавки агломерата с применением нагрева дутья, обогащенного кислородом, и вдуванием водородсодержащих газов, исследованы изменение скорости и степени восстановления соединений свинца агломерата и шихты по ходу процесса, а также изменение состава восстановительной газовой фазы по горизонтам и по всей высоте печи. Полученные данные в значительной степени позволили усовершенствовать управление и регулирование процессами, протекающими в шахтной печи.

В дальнейшем сотрудниками Института металлургии и обогащения АН Каз.ССР были проведены работы по восстановлению свинцового агломерата газовой смесью, аналогичной по составу конверсированному природному газу – водородом и оксидом углерода, взятых в соотношении 3:1 [202, 203]. Эти исследования были вызваны необходимостью дальнейшего развития теоретических основ восстановительных процессов шахтной свинцовой плавки с применением природного газа для повышения эффективности свинцового производства.

Исследования макрокинетики восстановления свинцовых агломератов, взятых с различных горизонтов шахтной печи после ее замораживания, показали, что общие кинетические закономерности их восстановления газовой смесью, состоящей из водорода и оксида углерода при их соотношении 3:1 в интервале температур 600–1400⁰С остаются аналогичными полученным при восстановлении водородом, оксидом углерода, углеродом, однако характеризуются более высокими значениями степеней восстановления по сравнению с их восстановлением водородом.

Кинетика восстановления свинцовых агломератов вышеуказанной газовой смесью, аналогичной по составу конверсированному природному газу, описывается уравнением Франк-Каменецкого [60]. Установленная корреляция между составом агломератов, содержанием свинцовых силикатных стекол, величиной энергии активации и константной скорости восстановления свидетельствует об определяющей роли химического акта в начальной стадии восстановления, описываемой уравнением реакции 1 порядка. Кинетическая область лимитируется химической реакцией между газом-восстановителем и кислородом оксида. С увеличением продолжительности процесс переходит в диффузионную область, описываемую уравнением Дроздова-Ротиняна.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования доказывают возможность интенсификации восстановительных процессов шахтной плавки свинцового агломерата путем химической активации посредством увеличения активности восстановительной среды и улучшения условий жидкофазного восстановления свинцовых силикатных расплавов при применении комплексного восстановителя (водорода, твердого углерода) и повышения температуры в области фурм при одновременном сокращении расхода кокса. Этого можно достичь, во-первых, при применении водородсодержащих продуктов конверсии природного газа и, во-вторых, при использовании нагрева дутья, обогащенного кислородом, для повышения температуры в реакционной зоне при одновременном сокращении расхода кокса [25].

В этой связи необходимо расширять теоретические и экспериментальные исследования, связанные с изучением кинетики восстановительных процессов, а также физико-химических превращений минералов, входящих в состав свинцового агломерата при использовании конверсированного природного газа в качестве восстановителя непосредственно в технологическом процессе шахтной свинцовой плавки.

1.4. ЗАВОДСКАЯ ПРАКТИКА УМЕНЬШЕНИЯ ПОТЕРЬ СВИНЦА С ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫМИ ШЛАКАМИ ШАХТНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

Успешная работа свинцовых заводов, эффективность существующих технологических процессов и их рационализация зависят от многочисленных факторов, влияющих на процесс шахтной восстановительной плавки, а именно:

- соответствия состава шихты и шлака характеру плавки;
- хода печи и протекающих в ее зонах реакций;
- роли и поведения отдельных компонентов шихты и топлива;
- роли упругости дутья и расхода воздуха;
- влияния на ход печи и процесс плавки физических свойств компонентов шихты и топлива;
- конструктивных особенностей печи [204].

С целью исследования влияния расхода воздуха на протекание восстановительных процессов на заводе «Электроцинк» были проведены свинцовые плавки с относительно постоянным составом агломерата и шлака при расходе кокса 12–13% от веса шихты (табл.10) [205].

Таблица 10

Состав свинцового агломерата и шлака свинцовой восстановительной плавки

Наименование продуктов	Содержание компонентов, (вес %)						
	Pb	Zn	FeO	CaO	SiO ₂	S	Cu

Агломерат	42–48	5–6	8÷11	7÷11	10÷13	2-3,5	0,82
Шлак	0,9–12,5	8,4÷12.2	25÷33	12÷16	22÷25	–	0,31

Исследовалось влияние восстановительной среды на восстановление магнетита до закиси железа и восстановление оксида свинца, отраженное на диаграмме равновесия реакций восстановления оксидов железа оксидом углерода (рис.10) [205].

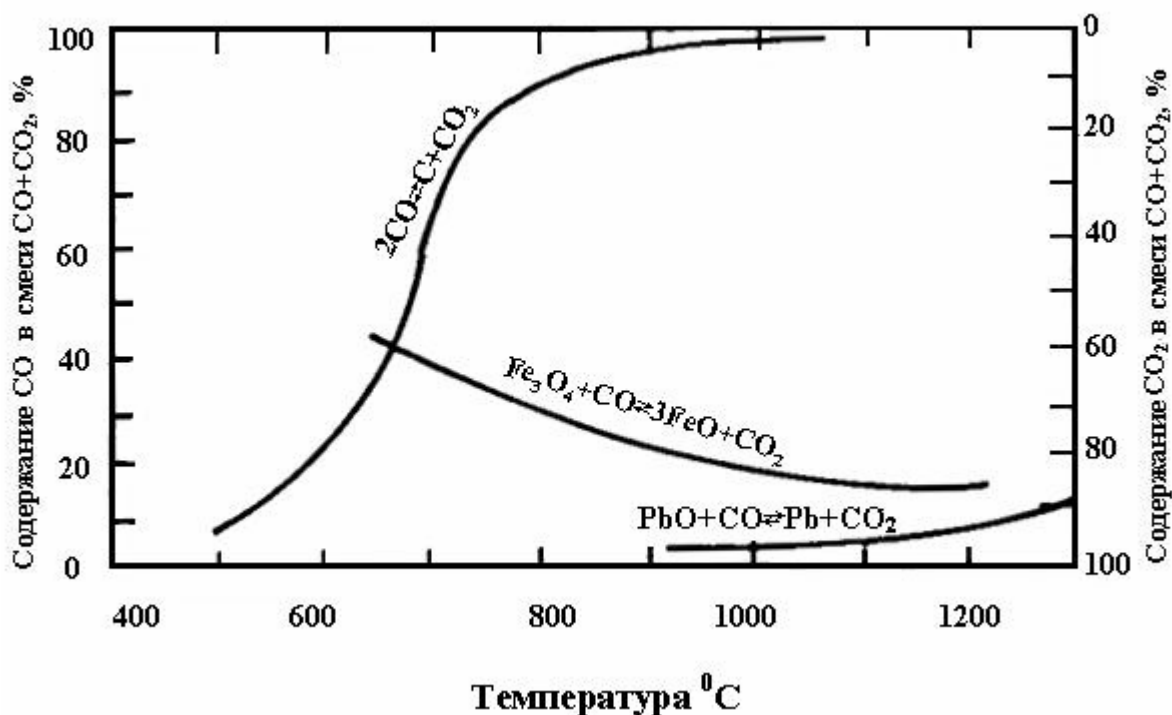
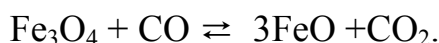


Рис.10. Диаграмма равновесия реакций восстановления оксидов железа оксидом углерода (по Будуару и Матсубару).

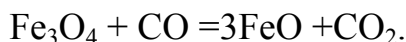
Из диаграммы следует, что равновесие реакции восстановления магнетита оксидом углерода



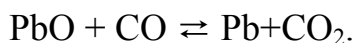
зависит от температуры и отношения в газовой смеси $\text{CO}_2 : \text{CO}$.

Так, при 780°C газовая смесь, состоящая из 30% (объем.) CO и 70% CO_2 нейтральна по отношению к FeO и Fe_3O_4 .

При 980°C нейтральной является газовая смесь, содержащая 20% CO и 80% CO_2 . Если же при этой температуре содержание CO будет более 20% и CO_2 менее 80%, то такая смесь восстанавливает магнетит до закиси железа:



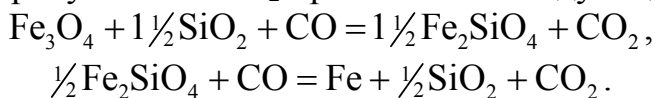
Равновесие реакции восстановления оксида свинца оксидом углерода



при 1000°C имеет место при соотношении газовой смеси $\text{CO}_2 : \text{CO} = 99,5 : 0,5$.

Выше 1000⁰С это соотношение меняется в сторону увеличения концентрации СО и при 1200⁰С CO₂ : СО =95 : 5. Из этого следует, что при определенных условиях (Т, CO₂/СО), отраженных на диаграмме, оксид свинца в процессе шахтной плавки может успешно восстанавливаться в такой газовой смеси, в которой FeO окисляется до Fe₃O₄, то есть увеличение содержания магнетита никак не отразится на восстановимости свинца [205].

Необходимо также учитывать тот факт, что в реальных условиях заводской плавки участвуют не только свободные оксиды металлов, но и их сложные оксиды – силикаты и ферриты, восстановление из которых соответствующих металлов более затруднено, чем из свободных оксидов. Результаты термодинамических расчетов восстановления FeO, Fe₃O₄ и Fe₂SiO₄ оксидом углерода, проведенные С.Т.Ростовцевым [158], свидетельствуют о том, что Fe₂SiO₄ является более трудновосстановимым оксидом по сравнению с FeO. При 900⁰С концентрация оксида углерода в равновесной смеси газов, получающихся в результате восстановления FeO и Fe₂SiO₄, соответственно составляет 33 и 85 %. Установлено, что восстановление Fe₃O₄ оксидом углерода в присутствии SiO₂ протекает по следующей схеме:



Концентрация СО в равновесной смеси газов для указанных реакций соответственно составляет 1,3 и 85 %, то есть облегчается первая стадия (получение силиката железа) и затрудняется вторая стадия процесса (восстановление оксидом углерода железа из силиката железа).

Автор работы [205] утверждает, что основной причиной высокого содержания магнетита и свинца в шлаках является плавка с повышенным расходом воздуха, то есть форсированная плавка. Предложены следующие рекомендации для предотвращения образования магнетита в шлаках свинцовой шахтной плавки и уменьшения потерь свинца со шлаками:

- 1) расход кокса должен рассчитываться в соответствии с каждым составом шихты и корректироваться в начале ее плавки;
- 2) расход воздуха должен рассчитываться в соответствии с расходом кокса (с учетом твердого кислорода шихты) так, чтобы газовая смесь соответствовала отношению CO₂ :СО=2,34÷1,85 [205].

Для процесса шахтной восстановительной плавки одинаково важны как теплотехнические средства (состав газовой фазы, температура газов и шихты в данной точке в области печи, скорость газов, характер контакта газов и кокса с шихтой), так и химические и физико-химические стороны процесса (химический и минералогический состав компонентов шихты, физико-механическое состояние восстанавливаемого материала: пористость, крупность, температура размягчения и т.д.).

Не менее важное значение для успеха ведения процесса шахтной плавки свинцовых руд и концентратов имеет предшествующая подготовка шихты и характер ее физико-механических изменений во время плавки. Рассматривать все эти стороны процесса необходимо комплексно [206].

Исследованиями практики заводских плавов установлено, что температура и состав восстановительных газов в горне, состав и свойства агломерата и шихты недостаточны для оценки полноты восстановления. Необходимо учитывать продолжительность процесса, газораспределение в шихте [207].

О влиянии роли теплотехнических факторов на регулирование восстановительных условий писалось достаточно много [60, 131, 136, 139, 144, 204, 208, 209] и достоверно, так как разногласия металлургов в этом вопросе не наблюдалось. Поэтому мы остановимся на рассмотрении роли химического состава шлака и возможностей регулирования процесса изменением его состава.

Шлаки играют существенную роль при переработке руд цветных металлов, поскольку их строение и свойства оказывают влияние на величину потерь металлов со шлаками. Успех плавки зависит от правильного выбора состава шлака и его свойств. Свойства шлака в значительной мере определяются свойствами основных составляющих его компонентов. Основу шлаков свинцовой плавки составляют следующие оксиды: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MnO , ZnO , CaO , Fe_2O_3 , FeO . Последние имеют наибольшее значение, так как именно они в значительной степени определяют распределение металлов между продуктами плавки.

Технология шахтной свинцовой плавки предусматривает правильный подбор состава шлака еще на стадии подготовки шихты свинцовой агломерации к обжигу (глава 4.1). Этот процесс очень тонкий и важный и требует большой точности, так как изменение содержания одного из основных компонентов на 2-3% за счет другого может существенно изменить результаты плавки [210]. Любые отклонения от оптимального отношения CaO/SiO_2 и содержания железа в шлаке, являющихся наиболее важными факторами, определяющими содержание свинца в шлаке, ведут к нарушению режима плавки и увеличению потерь свинца со шлаками восстановительной плавки. Даже сравнительно небольшие отклонения состава шлака от оптимального меняют характер восстановления агломерата и, следовательно, ход шахтной свинцовой плавки. Одной из важнейших проблем свинцового производства и сложнейшей задачей для металлургов является определение оптимального состава шлака, обеспечивающего наименьшие потери свинца со шлаками.

Известно, что безуспешны поиски универсального оптимального состава шлака, пригодного для всех свинцовых заводов. На каждом свинцовом заводе свой состав шлака, зависящий от состава перерабатываемого сырья, и в каждом конкретном случае он может быть подобран только опытным путем на действующем заводе [206].

Выбор оптимального состава шлака способствует повышению извлечения ценных металлов при шахтной свинцовой плавке. Химический состав шлака выбирается в зависимости от составов перерабатываемого свинцового сырья и пустой породы в концентратах, наличия флюсов, их стоимости и содержания в них драгоценных металлов.

Свойства и состав шлаков меняются в зависимости от характера перерабатываемого сырья. Старые данные не характеризуют свойства шлаков, выплавляемых в последующие годы, требуются коррективы с учетом имеющегося опыта плавки. Так, на Чимкентском свинцовом заводе за различные периоды его деятельности изменялось сырье, режимы и условия шахтной плавки, а также химический состав получаемых шлаков [25, 59, 60, 211]. До 1948 года на ЧСЗ перерабатывалось оксидное сырье, а также смешанное оксидно-сульфидное сырье (руды и концентраты). С 1948 года началась переработка сульфидных свинцовых концентратов [61].

Впоследствии, при переходе на более цинковистые шлаки изменилось также содержание кремнезема и закиси железа в шлаках. Наличие повышенного содержания ZnO , если SiO_2 , FeO и CaO подобраны правильно, не увеличивает вязкость шлака.

Вязкость является очень важной характеристикой шлаков шахтной свинцовой плавки. От нее зависят условия перегрева шлаков, производительность печи, расход топлива на плавку и полнота отстаивания шлаков от других жидких продуктов плавки. Содержание некоторых компонентов влияет на вязкость шлаков. Авторы работ [124, 125] предлагают кроме вязкости также учитывать межфазное натяжение или тесно связанную с этим свойством растворимость ценных компонентов в шлаке.

Важными параметрами, влияющими на потери свинца со шлаками, являются также плотность и температура плавления шлака [207].

Шлаки свинцовой плавки оптимального состава должны быть достаточно жидкотекучими при $1130\text{--}1170^\circ\text{C}$, иметь плотность $3,4\text{--}3,6\text{ г/см}^3$, вязкость – не более $0,5\text{ Па}\cdot\text{с}$ и содержать $1\text{--}2\%$ и менее свинца (табл.6) [130].

Шлаки Чимкентского свинцового завода жидкотекучи, их вязкость при температурах $1175\text{--}1200^\circ\text{C}$ не превышает $0,5\text{ Па}\cdot\text{с}$ [212].

В дальнейшем, в связи с необходимостью переработки шихты агломерации, составленной из высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов, возникла потребность в изучении и установлении оптимальных технологических параметров каждого этапа шахтной восстановительной свинцовой плавки.

Результаты наших лабораторных исследований, освещающие наиболее важные аспекты этой проблемы, представлены в главах 3–5.

Ниже приведены результаты свинцовых плавки с получением высокожелезистых шлаков, позволившие установить закономерности процесса, обусловленные свойствами шлаков и составляющих их компонентов и определить оптимальный состав шлака.

Наш выбор оптимального состава высокожелезистого шлака, полученного при восстановительной свинцовой плавке высокожелезистого свинцового агломерата, основан на успешном опыте заводской практики свинцовой восстановительной плавки.

Практикой свинцовых плавки на ЧСЗ установлены причины повышенных потерь свинца со шлаками и даны рекомендации по уменьшению этих потерь [213]. Результаты исследований показали, что

увеличение потерь свинца со шлаками ЧСЗ от 1,2 до 7,5% происходит вследствие повышения недовосстановления шлаков, проявившегося в увеличении в них количества магнетита от следов до 10-11 (объем.%).

Недовосстановление шлаков явилось следствием следующих непостоянно действующих причин [213]:

- плавка на низкой сыпи шихты в шахтной печи (3–4 м) (форсированная плавка);
- переработка агломератов с пониженным содержанием железа и повышенным содержанием кремнезема, при которой получали шлаки с повышенной кислотностью ($23 \div 26\% \text{FeO}$ и $26 \div 29\% \text{SiO}_2$);
- недожог серы в агломерируемой шихте, вследствие чего получают штейны, богатые свинцом (до $40 \div 50\%$ в штейнах при содержании более 3% S в агломератах).

Форсированная плавка агломерата при оптимальном расходе кокса происходит на низкой сыпи шихты в шахтных печах при нехватке агломератов. При этом расплавленная шихта быстрее попадает в зону высоких температур, где в течение небольшого промежутка времени расплавляется, удельный проплав увеличивается на $20 \div 25\%$, сокращается расход кокса (примерно на 10%) [60]. В печь можно подать больше воздуха, так как слой размягченной шихты значительно меньше и сопротивление газовому потоку снижено [139]. При форсированной плавке плавление агломерата опережает завершение его восстановления, что приводит к получению шлаков с более высоким содержанием недовосстановленного свинца (до $2,5 \div 4\%$), увеличивается пылевынос с $3 \div 3,5\%$ до 10% [60, 213]. Прямое извлечение свинца при плавке на низкой сыпи составляет $88 \div 89\%$, ухудшаются условия труда. В связи с этими недостатками большинство свинцовых заводов работает на высокой сыпи с получением более бедных шлаков с содержанием свинца $1 \div 1,5\%$, расходом кокса $12 \div 13,8\%$ от веса шихты и меньшим пылевыносом [60].

Агломераты с малым содержанием железа и повышенным содержанием кремнезема обладают низкой температурой размягчения, вследствие чего нарушается равномерность потока газов шахтной печи, концентрирование фокуса горения кокса и плавления шихты. В результате указанных факторов не обеспечивается необходимая степень восстановления агломерата до его расплавления.

Исследованиями фазового состава и свойств свинцовых агломератов [126, 141, 145, 214–217] установлено, что такое же влияние на жаропрочность и восстановимость агломерата оказывает повышение в нем той доли CaO, которая ассимилируется жидкой свинцово-силикатной массой агломерируемой шихты. При этом повышается прочность, температура размягчения и плавления свинцового агломерата, а также скорость и полнота восстановления оксидных соединений свинца из агломерата при температуре ниже 1000°C . Положительное влияние CaO на восстановление свинца из силикатов обусловлено повышением тугоплавкости плавов, а

также их частичной рекристаллизацией [140]. Более тугоплавкий агломерат, не размягчаясь, доходит до уровня высоких температур, обеспечивает улучшение газораспределения и, соответственно, усиление восстановления, интенсивный теплообмен и ускорение плавки. Богатые по CaO шлаки обеспечивают получение бедных по свинцу шлаков (1–1,5%) при форсированных плавках. На свинцовых заводах мира («Эль-Пасо», «Бьюик», «Мидвейл», Чимкентский свинцовый завод, Лениногорский свинцовый завод, «Электроцинк») отмечается тенденция работать на шлаках, богатых оксидом кальция [218]. Однако, температура плавления шлака не всегда возрастает при увеличении содержания CaO в шлаке. Необходимо учитывать влияние таких важных компонентов, как ZnO , Al_2O_3 , MgO , MnO и др. [219]. Глинозем из силикатов вытесняется лишь сильными основаниями (CaO , MgO), в свободном состоянии растворяется только до предела растворимости. При добавке в агломерируемую шихту железного (гематит-магнетитового) концентрата и снижении расхода кварцевого флюса с доведением в шлаке до $32\div 34\%$ FeO и $19\div 21\%$ SiO_2 при прежнем расходе кокса удалось снизить содержание свинца в заводских шлаках до $2,4\div 2,5\%$. Увеличение степени восстановления шлаков до исчезновения магнетита вызывает значительное увеличение содержания железа в штейне и указывает на восстановление шлакового железа и переход его в штейн, что сопровождается вытеснением свинца из штейна и уменьшением не только доли растворимого свинца в шлаках, но и его механических потерь.

В результате полученных результатов авторы работы [213] рекомендуют переходить на плавку с повышенным содержанием железа в агломерате и пониженным содержанием кремнезема. На Чимкентском свинцовом заводе, проплавлявшем агломерат наиболее богатый магнетитом по сравнению с Лениногорским свинцовым заводом, Усть-Каменегорским свинцово-цинковым комбинатом и заводом «Электроцинк», восстанавливалось наибольшее количество магнетита [220].

Шлаки ЧСЗ имеют повышенное содержание ZnO [219]. Оксид цинка частично связывается с кремнеземом. Заводы, работающие на шлаках с повышенным содержанием ZnO («Геркулениум», «Бункер-Хилл»), имеют повышенное (от расчетного) содержание кремнезема и пониженное содержание CaO . При одновременном увеличении содержания этих двух оксидов оксид кальция, как более сильное основание, будет полностью вытеснять ZnO из его кремнистых соединений и уменьшать растворимость последнего в шлаке. Увеличение содержания закиси железа в шлаке способствует увеличению предела растворимости ZnO и способствует растворению свободного ZnO .

Таким образом, установлено, что железо в металлургии свинца играет большую роль, как один из существенных шлакообразователей.

Исследованиями авторов [221] установлено, что восстановление железа при шахтной свинцовой плавке протекает в основном в нижних зонах шахтной печи при высоких температурах (рис.7). От степени восстановления железа в процессе плавки в значительной мере зависит переход свинца в

шлак, в штейн, вязкость шлака, распределение меди между штейном и черновым свинцом, настылеобразование в отстойниках и т.д.[221].

Химические потери свинца в шлаке связывают с отношением Fe^{3+}/Fe^{2+} в нем, называемым относительной магнитной проницаемостью шлака μ [178, 222–224].

Авторами работы [202] установлено, что магнитные свойства шлаков определяются содержанием в них магнетита. Ферриты свинца и цинка не оказывают заметного влияния на магнитность шлака. Только одно соединение $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ является магнитным, но и оно является легковосстановимым [224].

В работах [225, 226] отмечено присутствие значительного количества ферритов цинка в шлаках шахтной свинцовой плавки. Я.Сноек [227] установил, что магнитностью обладает только практически $3,5 ZnO \cdot 6,5Fe_2O_3$. Остальные ферриты цинка практически немагнитны. Ферриты цинка восстанавливаются при достаточно низких температурах $\sim 1050^\circ C$ [228–230]. Установлен ступенчатый характер их восстановления [230].

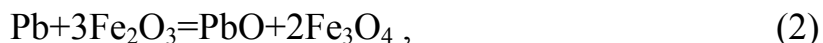
Относительная магнитная проницаемость шлаков завода «Укрцинк», содержащих 2,5% Zn и УК СЦК, содержащих 20% ZnO, находится примерно на одном уровне: от 1,0÷2,5 относительных единиц для бедных свинцом шлаков и 3,0÷6,0 относительных магнитных единиц для шлаков, богатых свинцом. Этот факт свидетельствует о том, что ферриты цинка не оказывают заметного влияния на магнитные свойства шлаков [224].

Химизм процесса обогащения шлака свинцом авторы работ [222, 223] объясняют протеканием реакции (1):



Гематит в шахтной печи может появиться в случае окисления закиси железа на фурмах [224]. Он присутствует в шлаках доменных печей [231]. Другим источником гематита в шахтной печи может служить недовосстановленная железная руда в случае ее загрузки непосредственно на колошник печи. Существование гематита в области фурм бесспорно, и поэтому он может явиться дополнительным источником потерь свинца со шлаком [224]. Однако, реакция (1) не объясняет факта увеличения содержания свинца в шлаке при одновременном увеличении магнитной проницаемости последнего [205, 209, 225, 232, 233], так как в продуктах реакции отсутствует магнетит [224].

Шлаки шахтной восстановительной свинцовой плавки обычно содержат некоторое количество магнетита, который при определенных условиях может оказать неблагоприятное влияние на результат плавки [63, 116, 199, 234]. Магнетит попадает в шлак вследствие восстановления гематита в шахтной печи:



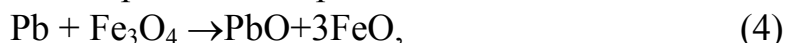
при участии кремнезема:



Другим источником попадания магнетита в шлак является агломерат с высоким содержанием магнетита, неполностью восстановившегося до закиси железа [220].

Из опыта работы свинцовоплавильных печей завода «Электроцинк» установлено, что содержание Fe_3O_4 в шлаке отражает восстановительные условия в отличие от содержания свинца в шлаке, которое повышается с увеличением вязкости шлака. Обнаружена связь между содержанием магнетита (Fe_3O_4) и свинца в шлаке, которую авторы работ [207, 235], основываясь на данных шахтной плавки УК СЦК, ЛСЗ, завода «Электроцинк», объясняют тем, что высшие оксиды железа и окисленный свинец находятся в одинаковых восстановительных условиях. Поэтому степень их восстановления одинаково меняется с изменением этих условий.

Авторы работ [124 с.436, 125 с.162] полагают, что увеличение содержания PbO в шлаке связано с протеканием реакции:



что находится в соответствии с характером изменения содержания Fe_3O_4 и Pb в шлаке, так как с увеличением содержания Fe_3O_4 эта реакция должна смещаться вправо.

Следствием такого представления является утверждение А.В.Ванюкова и В.Я.Зайцева, что «полнота восстановления свинца в процессе опускания шихты в печи в значительной мере определяется содержанием в шихте магнетита» [124 с.244].

Однако утверждения авторов [124,125], как справедливо отмечает А.Е.Гуриев [207], являются ошибочными, так как реакция (4) окисления свинца магнетитом противоречит термодинамике [224] (рис.11): при 1200°C $\Delta G \approx +62,8$ кДж/моль, а $\lg P_{\text{O}_2}$ при той же температуре для PbO на 3 порядка больше, чем для Fe_3O_4 . Лабораторные экспериментальные исследования авторов [224] показали, что при 1200°C происходит активное окисление свинца оксидом железа через реакцию (2) с участием или без участия кремнезема, взаимодействие магнетита со свинцом отсутствует.

В работе [236] к важнейшим реакциям, по которым происходит восстановление свинца в шахтной печи, относится реакция (4), но протекающая в обратном направлении.

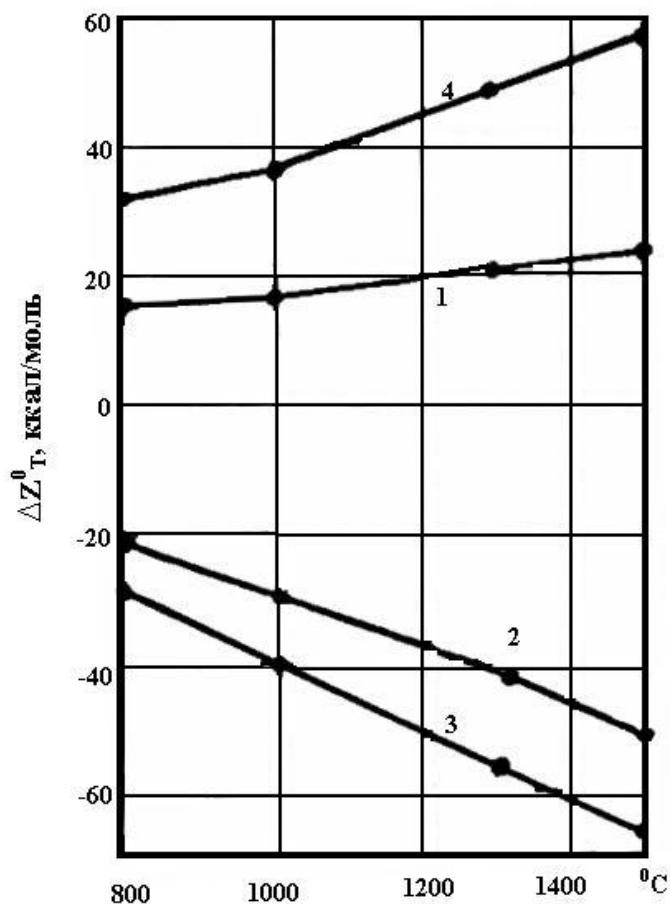


Рис.11. Зависимость изобарно-изотермического потенциала (ΔZ_T^0) реакций (1) – (4) от температуры.

Протекание реакции в сторону образования магнетита не противоречит термодинамике, однако ее значение не велико, так как содержание Fe_3O_4 возросло бы с уменьшением содержания свинца в шлаке. Такая связь не наблюдалась даже при кратковременной плавке полностью офлюсованного шлака, как отмечено в работе [207].

Термодинамическими исследованиями вероятности течения реакций (1)-(4) по методу Шварцмана-Темкина и Гиббса-Гельмгольца (рис.11) и опытными плавками установлена вероятность протекания реакций (2) и (3) [220, 224], то есть при попадании гематита в зону высоких температур возможно обогащение шлака свинцом по реакциям (2) и (3) [224].

Нельзя не согласиться с А.Е.Гуриевым [207], который объясняет ошибочность утверждений В.Я.Зайцева с соавторами [129] тем, что их термодинамические расчеты и экспериментальные исследования зависимости концентрации PbO в шлаке от PbO_2 , T и других факторов применимы к процессам, близким к равновесию, но не к шахтной восстановительной плавке.

Так, на основе исследований работы шахтной печи авторы работы [129] установили, что «расплавление материала и восстановительные процессы в основном уже закончились выше уровня фурм». Из этого вывода следует, что процессы в горне имеют ограниченное значение для общих результатов шахтной плавки. Однако известно, что процессы, протекающие выше уровня

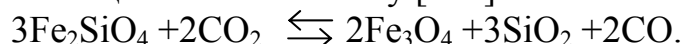
фурм, не являются равновесными. В действительности, при определенных значениях P_{O_2} и T концентрация PbO в шлаке зависит от интенсивности плавки, которая в реальных условиях меняется вследствие изменений газораспределения в шихте [207].

Практикой одного свинцового завода, где состав шлака обычно находится в следующих пределах, %: $18 \div 22 SiO_2$; $35 \div 40 FeO$; $8 \div 12 CaO$; $12 \div 17 ZnO$, исследовалось влияние флюсов на содержание свинца в шлаке [232]. В случае плавки с высокожелезистыми легкоплавкими шлаками при слабой восстановительной способности печи содержание магнетита в шлаке возросло вплоть до насыщения им как шлака, так и штейна. При увеличении содержания магнетита в шлаке может возрасти содержание свинца до 7-10% и выше. Не помогает даже увеличение расхода кокса. Обогащение шлака магнетитом происходит за счет возврата в плавку оборотных шлаков и штейна, содержащих значительное количество магнетита и имеющих низкую температуру плавления.

Радикальным средством, устраняющим такое нарушение является увеличение содержания CaO и SiO_2 в шлаке. На рис.12 [232] и рис.13 [235] отображен опыт повышения суммы содержания SiO_2 и CaO примерно на 10%, что дает прекрасный эффект, когда наряду с уменьшением удельного веса шлака повышается восстановительная способность печи и уменьшается содержание свинца в шлаке [232]. Изредка при малых диапазонах колебаний $\Sigma_{CaO + SiO_2}$ эта зависимость нарушается, что может быть связано с другими второстепенными факторами, такими как изменение скорости проплава и другие [235].

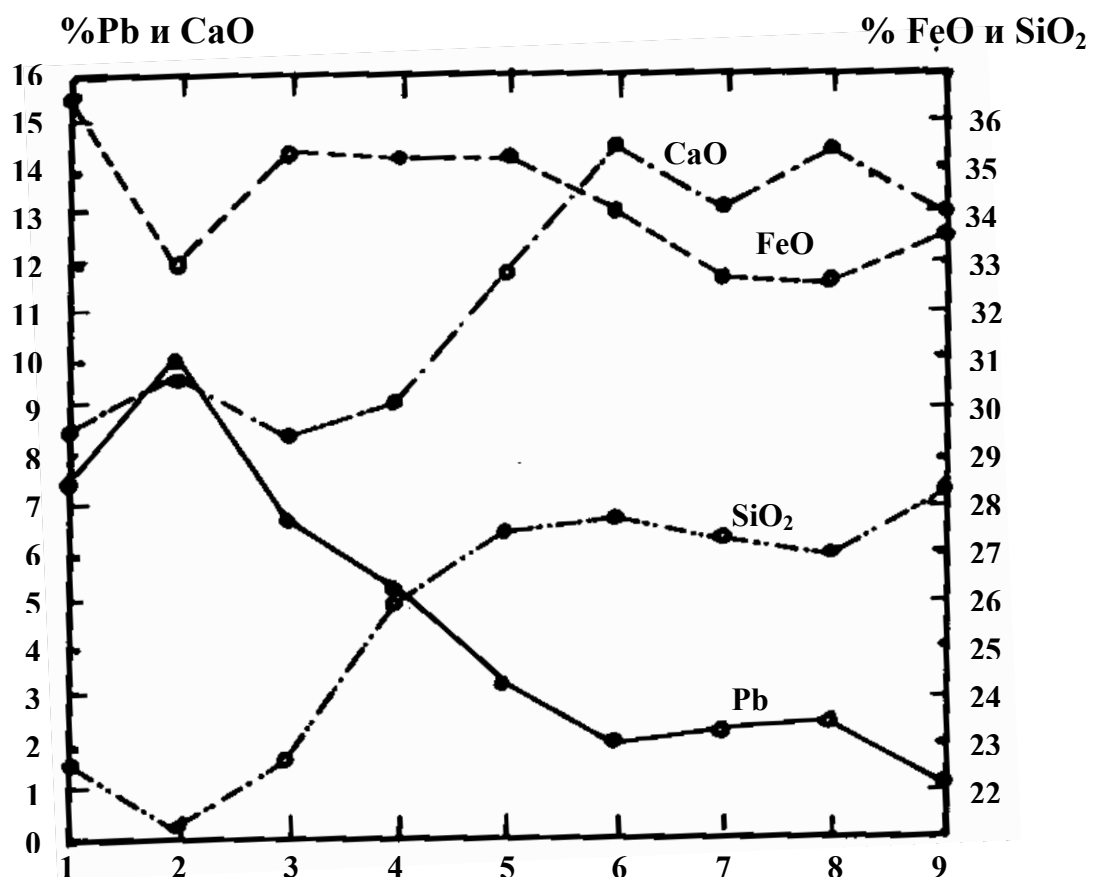
Положительное влияние CaO на восстановление свинца из силикатов, как было отмечено ранее (глава 1.3), обусловлено повышением тугоплавкости плавок, а также их частичной рекристаллизацией [140].

Более высокотемпературный шлак при повышении содержания в нем кремнезема должен смещать влево систему [232]:



С уменьшением содержания Fe_3O_4 в шлаке уменьшается содержание свинца и наоборот, повышение содержания магнетита приводит к обогащению шлака свинцом. То, что основная масса свинца в образцах обогащенного шлака присутствовала в металлической форме, свидетельствует о вязкости шлака [207]. Следовательно, механизм действия повышенного содержания магнетита заключается, в основном, в увеличении вязкости шлака.

С увеличением суммы CaO и SiO_2 содержание магнетита и свинца в шлаке уменьшается. Это доказывает то, что изменение μ и содержания свинца в ходе плавки является результатом изменения восстановительной способности печи, которая в свою очередь зависит от состава шлака.



Пробы шлака, взятые последовательно

Рис.12. Зависимость содержания свинца от состава шлака.

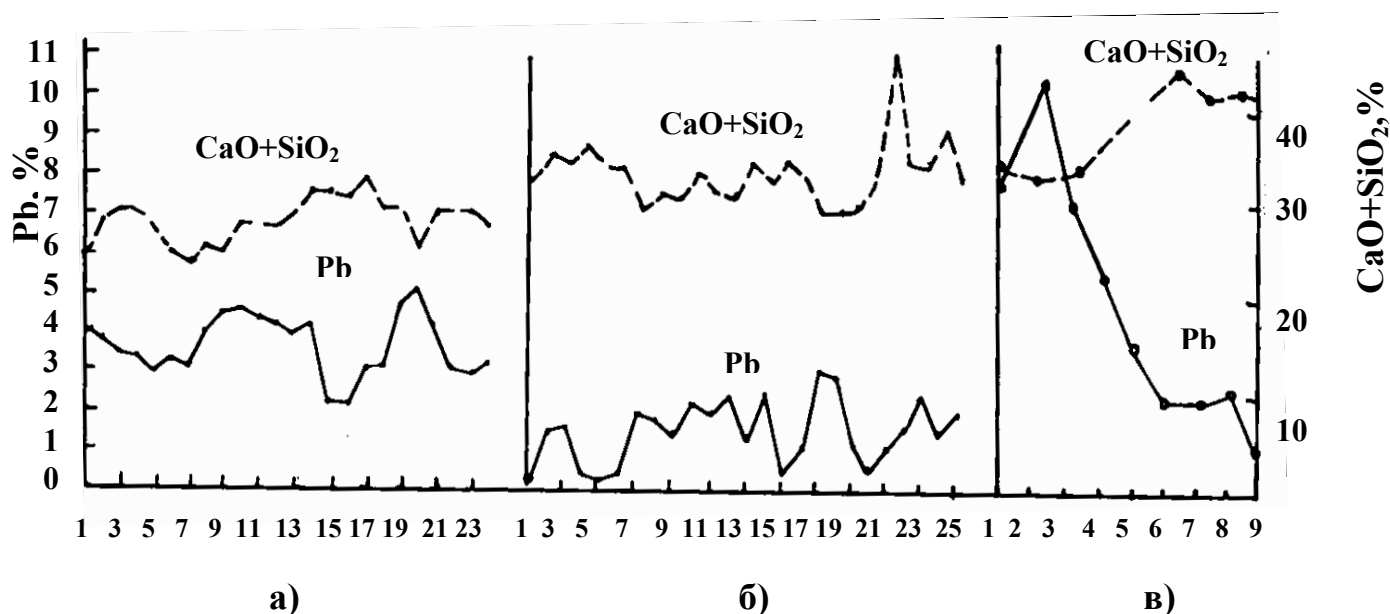


Рис.13. Связь между содержанием свинца и содержанием $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ в шлаке завода «Электроцинк»: а – пятисуточные пробы; б – трехсуточные пробы; в – месячные пробы.

В заводской практике неоднократно отмечалась тесная, практически пропорциональная связь между магнитной проницаемостью шлаков, определяемой содержанием магнетита [205, 224, 235], и содержанием свинца в шлаке в процессе плавки (рис 14,15) [207].

Установленная связь между μ и содержанием свинца нарушалась в двух случаях:

- 1- при относительно кислом шлаке (30% и выше SiO_2 и низком 20-23% FeO) (рис. 16) [207,209];
- 2- при подаче железной руды непосредственно в шахтную печь, а не в шихту спекания (рис.17,18) [207].

В первом случае низким значениям μ (малому содержанию Fe_3O_4), являющимся признаком удовлетворительного восстановления, соответствует высокое значение содержания свинца (в правой части графика на рис.16) вследствие причин, не зависящих от восстановительных условий, например, возросшей вязкости шлака. Во втором случае мелкая часть железной руды, просыпаясь периодически сквозь шихту, быстро поступала в горн печи. При этом запаздывало восстановление Fe_3O_4 до FeO до выпуска шлака.

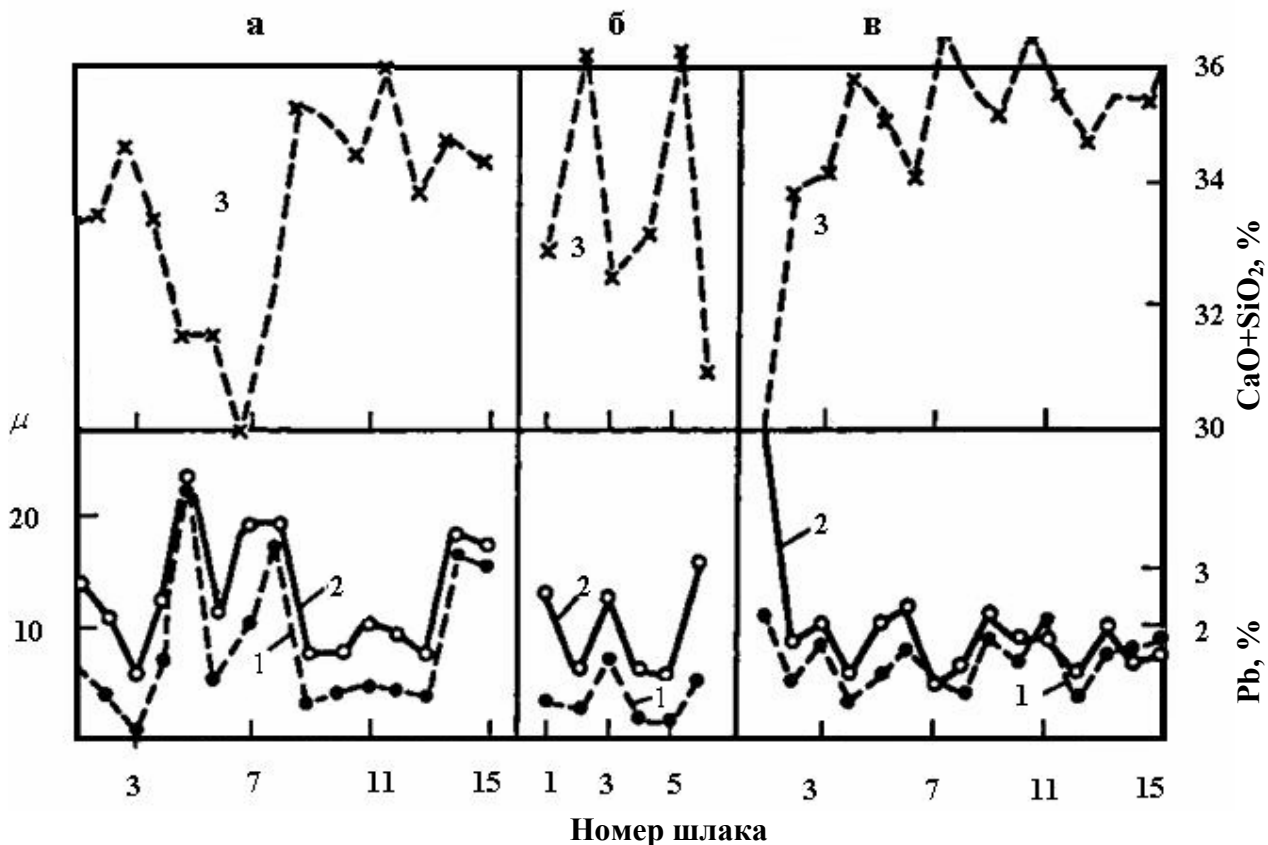


Рис.14. Связь между относительной магнитной проницаемостью μ (1), содержанием свинца (2) и содержанием $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ (3) в пробах шлака УКСЦК: а – двухмесячные пробы; б, в – месячные пробы.

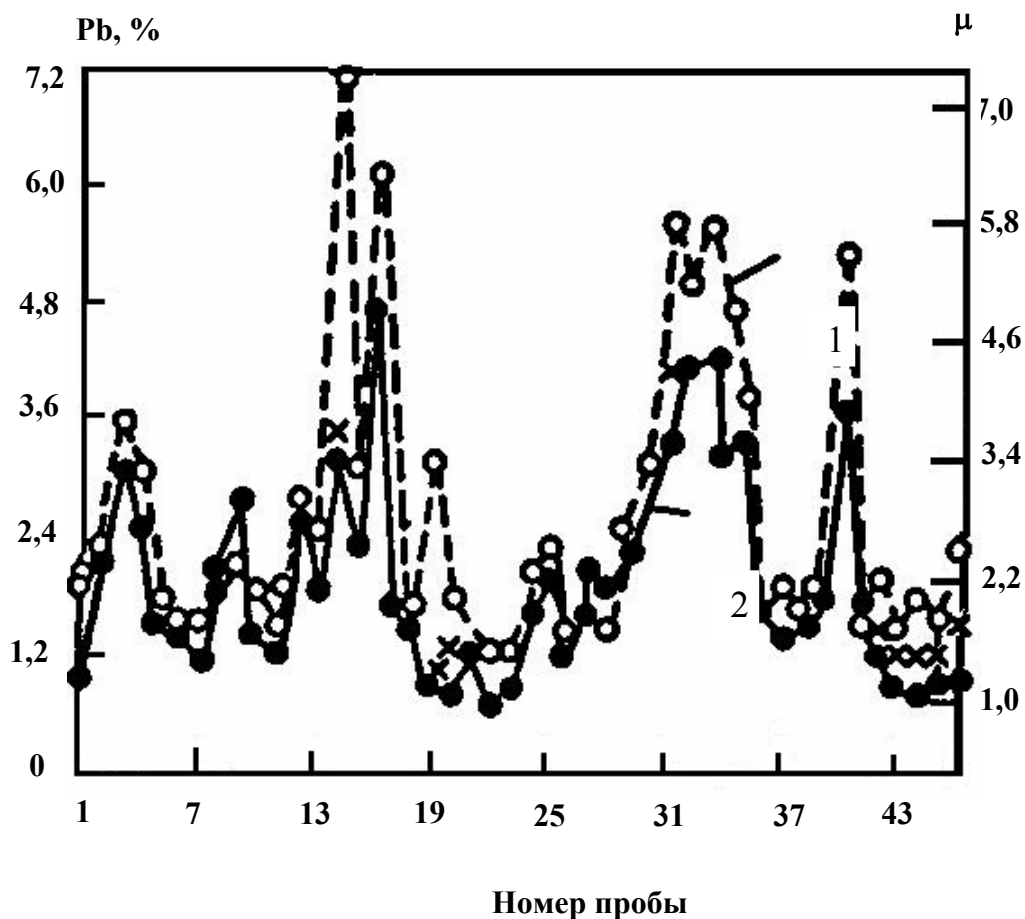


Рис.15. Зависимость между относительной магнитной проницаемостью шлака μ (1) и содержанием в нем свинца (2).

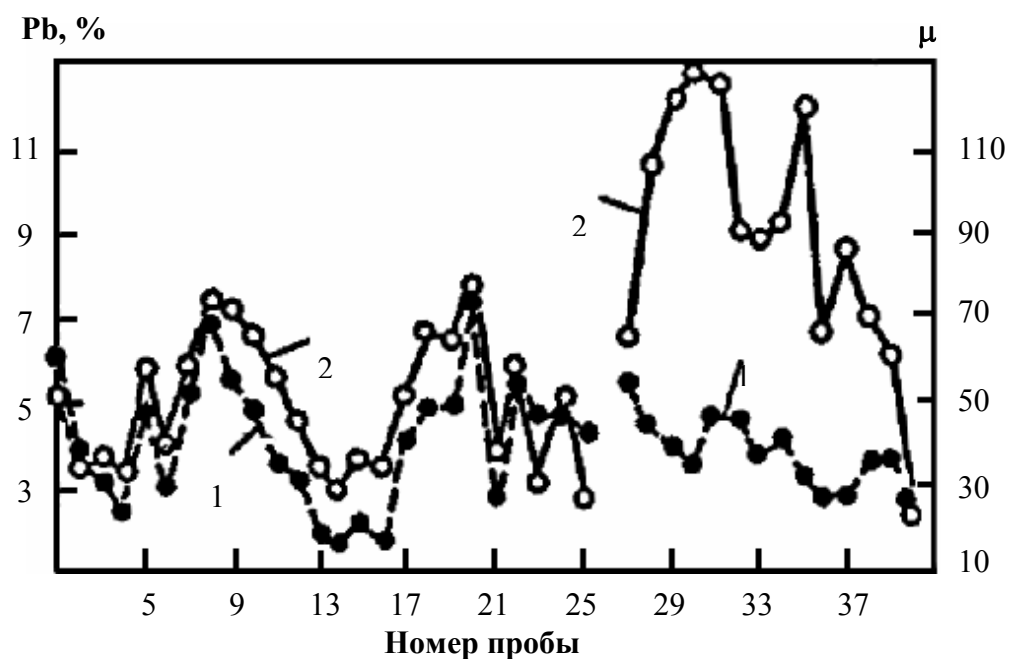


Рис.16. Влияние повышенной кислотности шлака на связь между μ (1) и содержанием свинца в шлаке (2) (завод «Электроцинк»). Содержание SiO_2 в пробах 1–25 составляло 25–26,4%, в пробах 27–40 $\approx$ 31%.

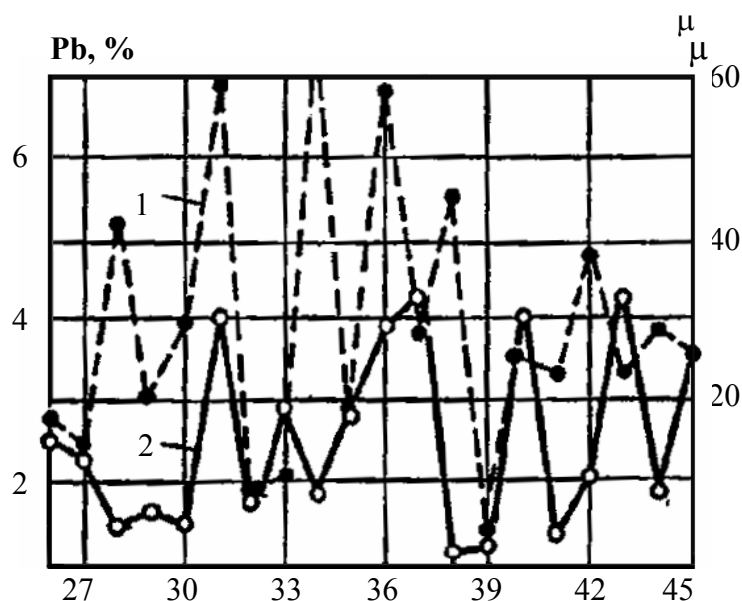


Рис.17. Пример отсутствия связи между μ (1) и содержанием свинца (2) в шлаке (завод «Электроцинк»).

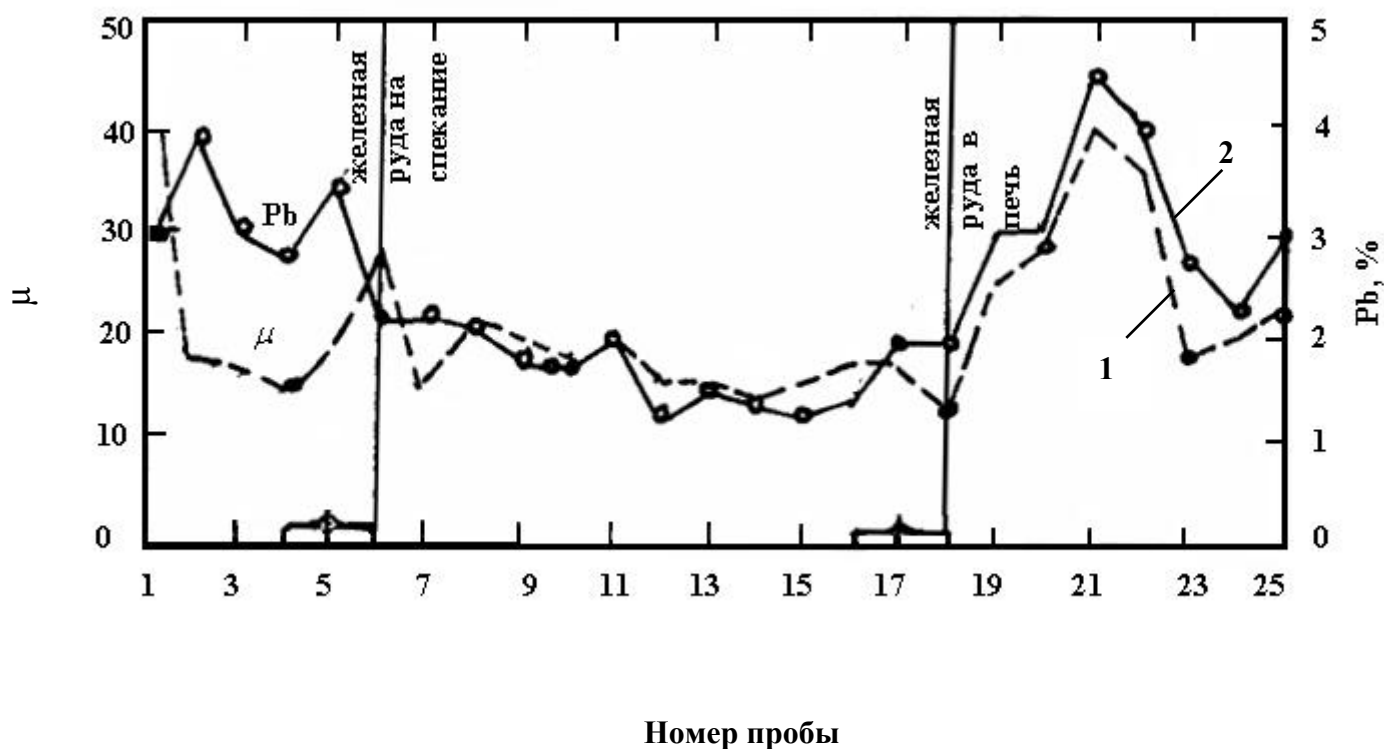


Рис.18. Зависимость между μ (1) и содержанием свинца (2) в шлаке завода «Электроцинк».

Вследствие этого при относительно низком содержании свинца шлак обогащался магнетитом и характеризовался повышенным значением μ [207, 235]. После вывода железного флюса из шихты плавки диспропорция между μ и содержанием свинца была устранена (рис.18) [235].

Содержание свинца и μ понизились. После возврата железной руды в печь содержание свинца и μ вновь возросли при отсутствии нарушения пропорциональности.

Таким образом, тесную связь между μ и содержанием свинца при восстановительной плавке офлюсованного агломерата А.Е.Гуриев [235] объясняет двумя причинами:

- увеличением содержания магнетита, что способствует увеличению вязкости шлака и обогащению шлака свинцом в металлической и сульфидной форме;
- повышением содержания магнетита вследствие пониженных восстановительных условий в печи, сопровождающихся увеличением содержания недовосстановленного свинца в шлаке.

В случае особо высокого содержания магнетита в шлаке содержание свинца возрастает, главным образом, за счет металлического свинца вследствие увеличения вязкости шлака [207, 235].

Таким образом, получает подтверждение классическая теория, согласно которой основным регулятором восстановительной способности шахтной печи является температура плавления шлака [237]. Это мнение В.Я.Мостовича, В.И. Смирнова, А.Н.Вольского, которое не согласуется с мнением В.С.Егунова, Ф.М.Лоскутова и других металлургов, считающих основным регулятором восстановительных условий расход кокса и интенсивность его сжигания [110, 208].

Длительной практикой шахтной свинцовой плавки подтверждено, что основным средством регулирования шахтной восстановительной плавки является температура плавления, которая определяется составом шлака [237].

В.Я.Мостович дал известное четкое определение важнейшему принципу регулирования восстановительных условий: от состава и свойств шлака зависит «нормальный ход печи, степень восстановления при плавке, расход топлива, потери металлов, производительность печи, а следовательно, и стоимость плавки» [116].

А.Н.Вольский писал: «Основным средством регулирования восстановления одних металлов и шлакования других в шахтных печах является та максимальная температура, которая развивается в печи, а эта последняя, как мы видели выше, определяется составом шлаков» [157]. «Другой возможный путь регулирования процессов восстановления – это изменение состава восстановительных газов при высоких температурах – трудно осуществим. ... Повышение относительного количества топлива в шихте, повышая контактную поверхность газов с углем, быстрее регенерирует CO_2 в CO , делая, таким образом, газы несколько более богатыми окисью углерода, но не настолько, чтобы можно было воспользоваться этим обстоятельством для регулирования восстановительных процессов» [157].

Этот фундаментальный принцип классической теории регулирования шахтной плавки был позднее отмечен А.Е.Гуриевым в работе [207]: «Можно регулировать состав шлака, состав штейна, но нельзя при данном шлаковом

режиме изменять температуру (в области плавления) и газовую атмосферу, поскольку состав шлака определяет и расход топлива».

Из приведенных выше примеров следует, что при плавке офлюсованного агломерата восстановительные условия в шахтной печи отражает содержание Fe_3O_4 в отличие от содержания свинца в шлаке, которое может повышаться за счет повышенной вязкости шлака [207].

Таковы роль и значение важнейшей для металлургов проблемы – правильного расчета шихты агломерирующего обжига, определяющего состав шлака.

Исходя из вышеизложенного, большой интерес представляет опыт серии промышленных шахтных свинцовых плавов завода «Брансуик», осуществленных с целью изучения влияния флюсов на результаты плавки [238].

В таблице 11 представлен средний химический состав перерабатываемого высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, агломерата и продуктов восстановительной плавки – чернового свинца и шлака.

Результаты плавов представлены в таблицах 11–13 и на рис.19–24.

Таблица 11

Средний химический состав свинцового концентрата и продуктов свинцовой плавки на заводе «Брансуик», (вес %)

Компоненты	Состав концентрата	Состав агломерата	Состав шлака	Состав чернового свинца
Pb	33,59	33,03	3,84	95,3
Cu	0,7	1,04	0,3	2,75
Zn	8,07	8,19	12,6	-
FeO*	27,47	23,56	37,5	-
S	31,8	1,22	1,38	0,5
Ag(г/т)	421,67	382,05	14,15	1297,09
As	0,39	0,51	-	0,84
Bi	0,046	0,10	-	0,42
Sb	0,13	0,15	-	0,66
Cd	0,015	0,42	-	-
SiO ₂	-	12,4	21,1	-
CaO	-	9,6	15,3	-

*Содержание общего железа в пересчете на FeO.

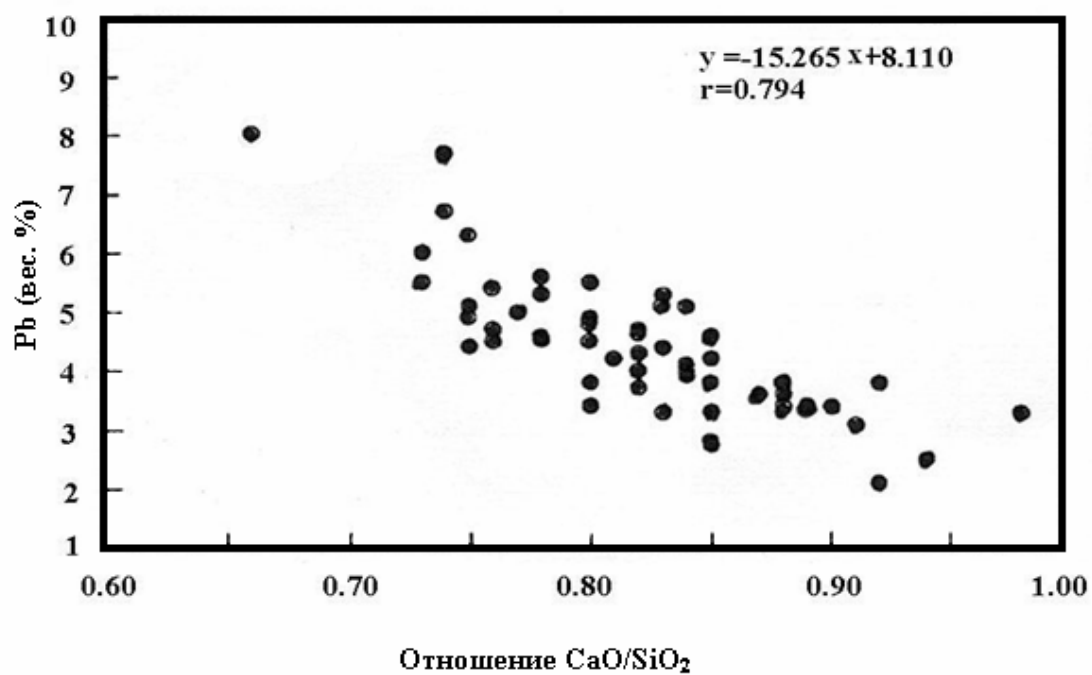


Рис.19. Зависимость содержания свинца в шлаке от отношения CaO/SiO₂.

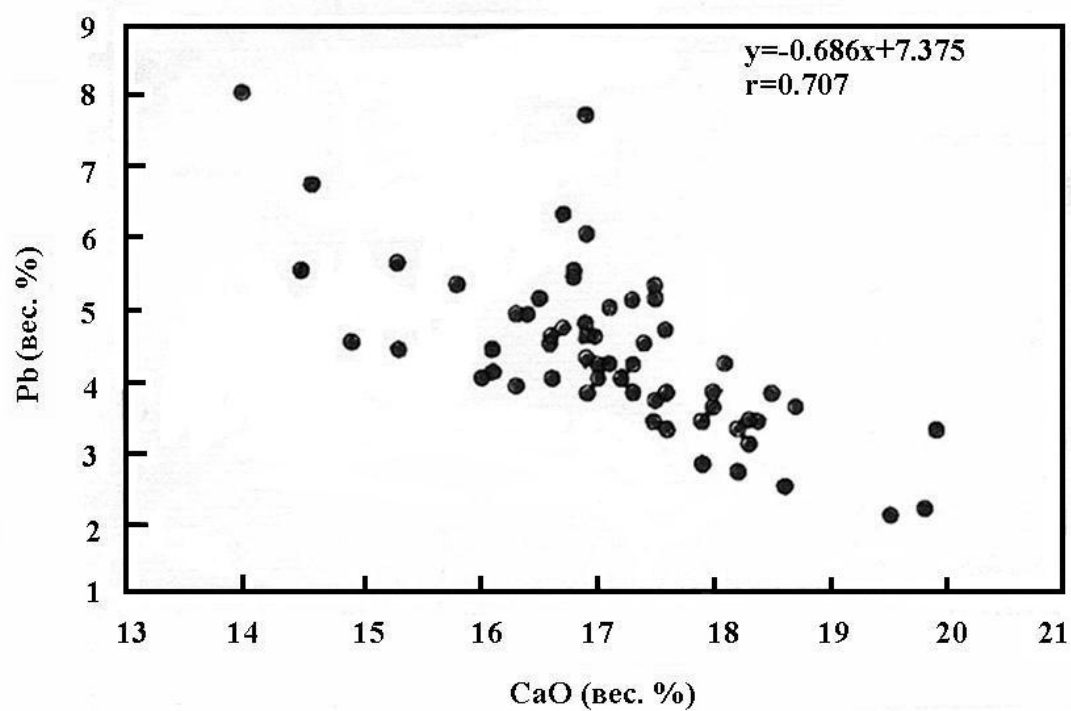


Рис.20. Зависимость содержания свинца от концентрации CaO в шлаке.

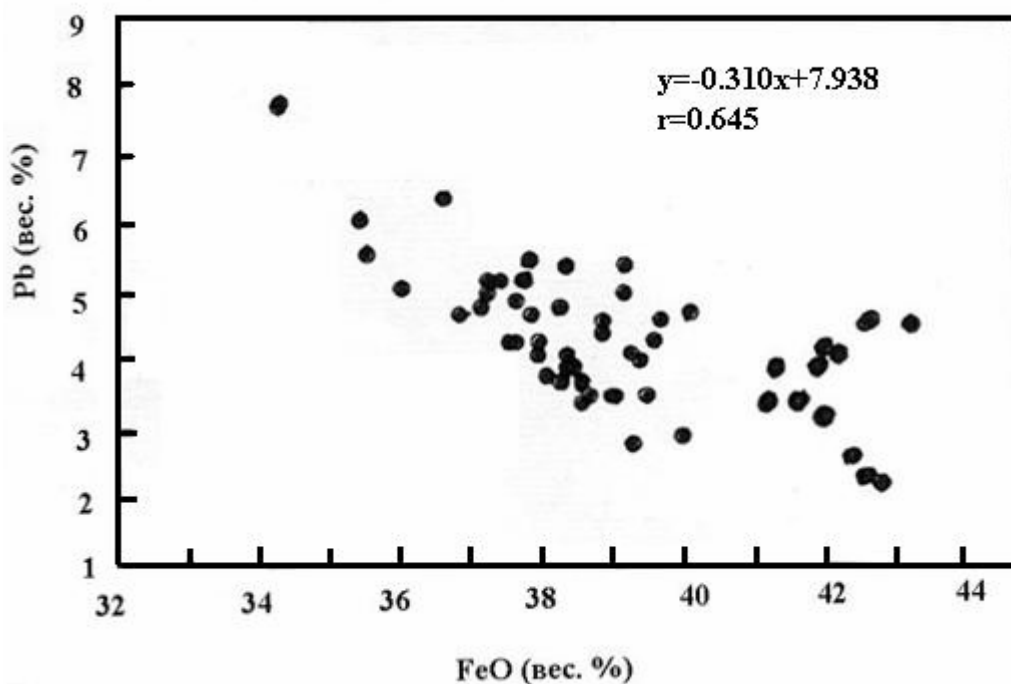


Рис.21. Зависимость содержания свинца от концентрации FeO в шлаке.

Мера отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дана как магнитный коэффициент.

Использован корреляционный метод обработки материалов наблюдений.

Полученные средние данные представляют общую (итоговую) концентрацию свинца в шлаке y как функцию от x в регрессионном уравнении $y=mx+c$: где x - отношение CaO/SiO_2 (рис.19), концентрация CaO в шлаке (рис.20), содержание FeO в шлаке (рис.21), магнитный коэффициент шлака (рис.22); r – корреляционный коэффициент.

Установлено, что концентрация общего свинца в шлаке наиболее сильно коррелируется (находится в зависимости) отношением CaO/SiO_2 ($r=0,79$) и магнитным коэффициентом ($r=0,87$), о чем свидетельствует достаточно высокий коэффициент корреляции. Влияние существенного фактора- общего содержания железа несколько меньше, что нашло свое отражение в меньшем значении коэффициента корреляции, равном 0,65. Авторы [238] объясняют это следствием влияния изменения других параметров.

Таким образом, из полученных результатов следует, что определяющими факторами содержания свинца в шлаке являются отношение CaO/SiO_2 (рис.19) содержание FeO в шлаке (рис.21) и магнитный коэффициент шлака (рис.22).

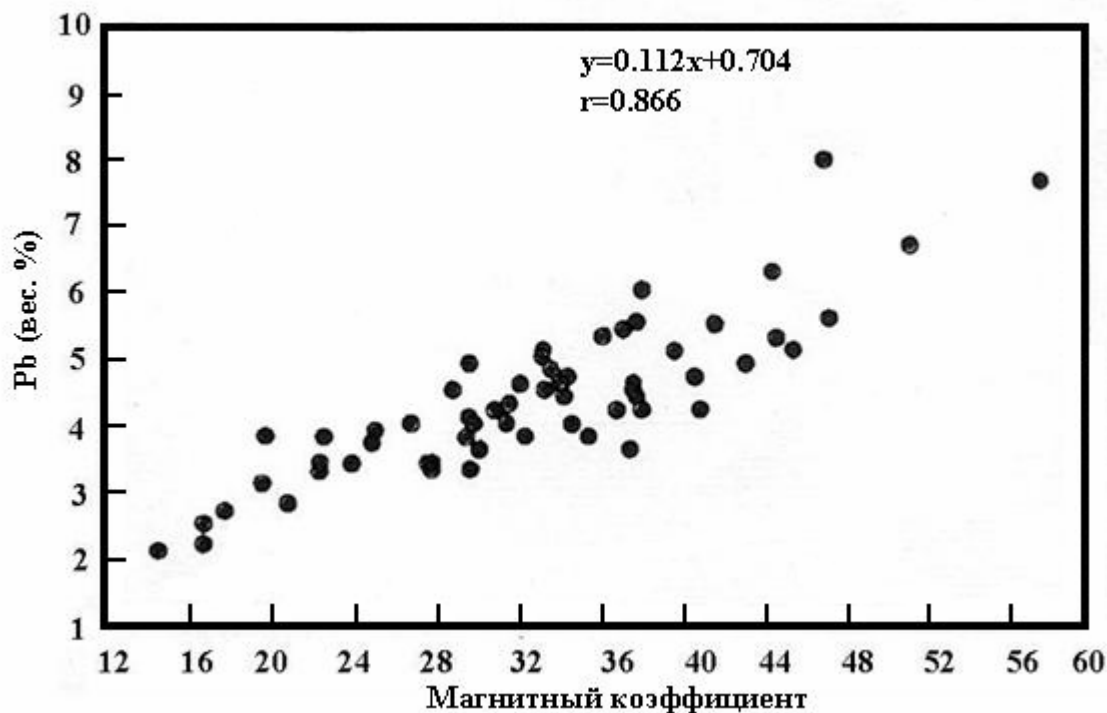


Рис.22. Зависимость содержания свинца от магнитного коэффициента шлака.

Исследовано влияние на общее содержание свинца в шлаке отношения CaO/SiO_2 и общего содержания железа, потребления кокса и проплава агломерата в процессе шахтной плавки. Результаты плавов представлены в таблице 12.

Данные испытаний плавки указывают на то, что содержание свинца в шлаке уменьшается с увеличением отношения CaO/SiO_2 и увеличением содержания FeO . Оба эти фактора поддаются регулировке на стадии агломерации [239]. Кислородный потенциал в газовой фазе шахтной печи поддерживался на низком уровне для наиболее полного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} . На рис.20 представлена корреляция между содержанием свинца и содержанием CaO в шлаке. Результаты этих исследований находятся в согласии с данными работы [114], в которой отмечена корреляция между содержанием CaO в шлаке, магнитным коэффициентом и содержанием свинца в шлаке. Как следует из фазовой диаграммы состояния, с уменьшением содержания CaO наблюдается понижение температуры ликвидус шлака.

Как следует из данных таблицы 12, потребление кокса обычно уменьшается с увеличением отношения CaO/SiO_2 , но увеличивается с увеличением содержания железа. Наблюдается отсутствие влияния этих параметров на проплав.

Таблица 12

Влияние отношения CaO/SiO_2 и содержания FeO (вес.%) в шлаке на потери свинца, проплав, расход кокса и температуру ликвидус

FeO (вес. %)												
	38,0-40,0				40,0-42,0				42,0-44,0			
CaO/SiO_2	Pb (вес.%)	1*	2*	3*	Pb (вес.%)	1	2	3	Pb (вес.%)	1	2	3
0,75-0,80	4,1	814	14,9	1175-1180	3,8	773	15,0	1175-1180	3,6	783	15,3	1175-1178
0,80-0,85	3,8	822	14,8	1180-1188	3,5	789	15,3	1180-1187	3,3	752	15,4	1178-1186
0,85-0,90	3,4	811	14,6	1188-1196	3,1	816	15,2	1187-1195	2,9	716	15,3	1186-1193
0,90-0,95	3,3	789	14,3	1196-1204	3,1	743	14,6	1195-1203	2,2	800	14,4	1193-1200
0,95-1,00	3,0	704	14,2	1204-1211	3,3	786	14,6	1203-1209				

Примечание: 1* -проплав шихты (т/день); 2* -расход кокса (% от проплава);

3* - температура ликвидус шлака, определенная по рис.23.

Исследованы свойства полученных шлаков. Полученные данные представлены на рис.23 и 24. Точки 1–9 на рис.23 представляют составы шлаков в офлюсованных пробах. Шлак завода «Брансуик» содержит около 10% ZnO . На диаграмме состояния системы (рис.23) [240] показано, что температура ликвидус шлака увеличивается с увеличением отношения CaO/SiO_2 при постоянной концентрации FeO (содержание общего Fe в пересчете на FeO). При установившемся отношении CaO/SiO_2 с увеличением концентрации FeO температура ликвидус незначительно уменьшается.

Установлено, что низкое содержание потерь свинца может быть достигнуто при содержании шлаковых составляющих (вес.%): $40 \div 42$ FeO и соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,85 \div 0,90$ при достаточно хорошем проплаве (табл.12). Температура ликвидус шлака оценена – она должна быть равна $\sim 1190^\circ\text{C}$ (рис.23).

Для достижения хорошего разделения фаз особенно важным параметром является вязкость шлаковой фазы. Измерения вязкости шлаков завода «Брансуик» проведены Кейли В.Ф. [241]. Высокое отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, то есть высокое значение магнитного коэффициента μ , соответствует шлаку повышенной вязкости. Высокий магнитный коэффициент отражает недостаточно низкий кислородный потенциал в газовой фазе печи, приводящий к неполному восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} .

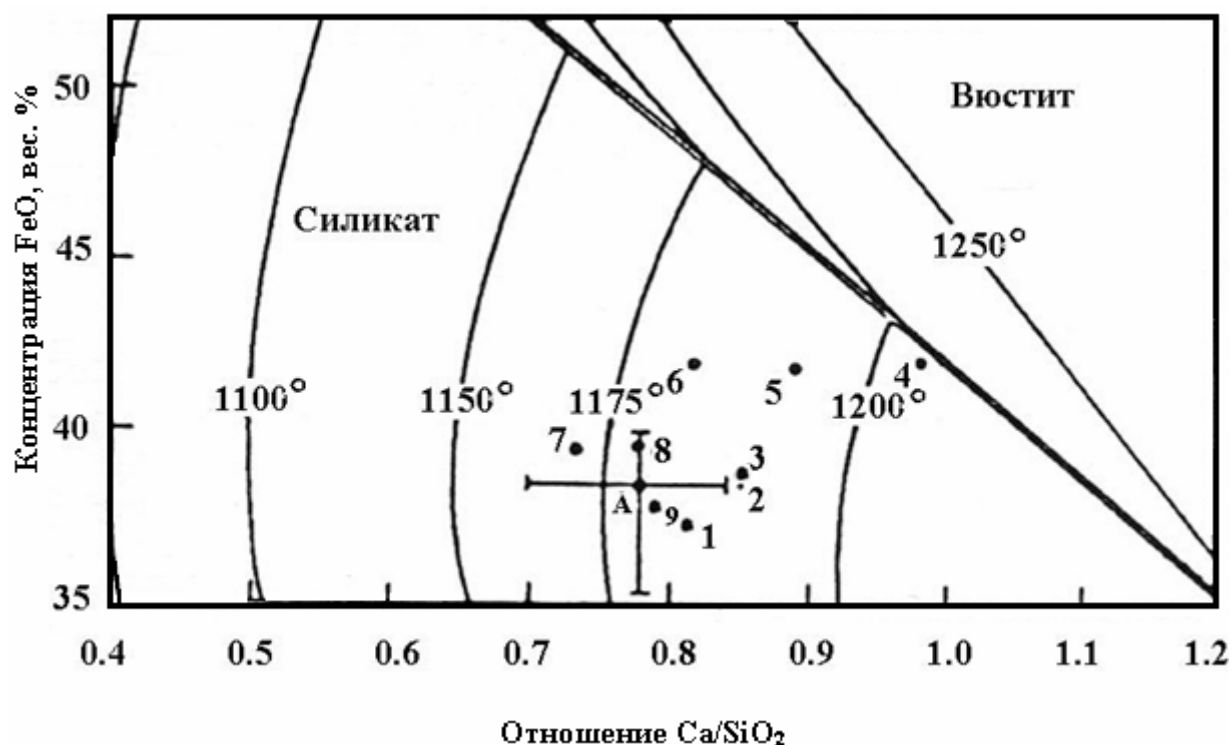


Рис.23. Часть фазовой диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{ZnO}$ при 10% ZnO [240]. Точки 1–9-обозначения локализации компонентов шлаков шахтной плавки завода «Брансуик».

На рис.24 представлены температурные зависимости вязкости шлаков, состав которых приведен в таблице 13.

Шлак с малой вязкостью (шлак А, рис.23, 24, табл.13) соответствует отношению $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 0,8$ при концентрации $\text{FeO} \approx 40\%$. Температура ликвидус такого шлака равна $\sim 1180^\circ\text{C}$ (рис.23). Содержание свинца в таком шлаке низкое $\approx 1,5\%$ (вес.) при низком $\mu=0,4$. Это относится к внутренней действующей области печи завода «Брансуик», где состав шлака следующий, (% вес.): $\text{Pb}=1,5$; $\text{ZnO}=12,5$; $\text{FeO}=41,8$; $\text{CaO}=15,5$; $\text{SiO}_2=20,0$; $\text{S}=2,5$.

Таблица 13

**Состав шлаков шахтных свинцовых плавов на заводе «Брансуик»,
(вес %)**

Шлак	S	Pb	ZnO	FeO	CaO	SiO ₂	Магнитный коэффициент
А	2,5	1,5	12,5	41,8	15,5	20,0	0,4
Б	1,8	6,6	17,6	34,4	12,5	19,2	4,8
В	1,7	2,1	14,6	42,9	13,9	19,0	2,5
Г	1,8	2,6	13,2	41,6	15,6	20,1	2,6
Д	1,2	8,6	20,5	37,2	10,2	17,4	5,5

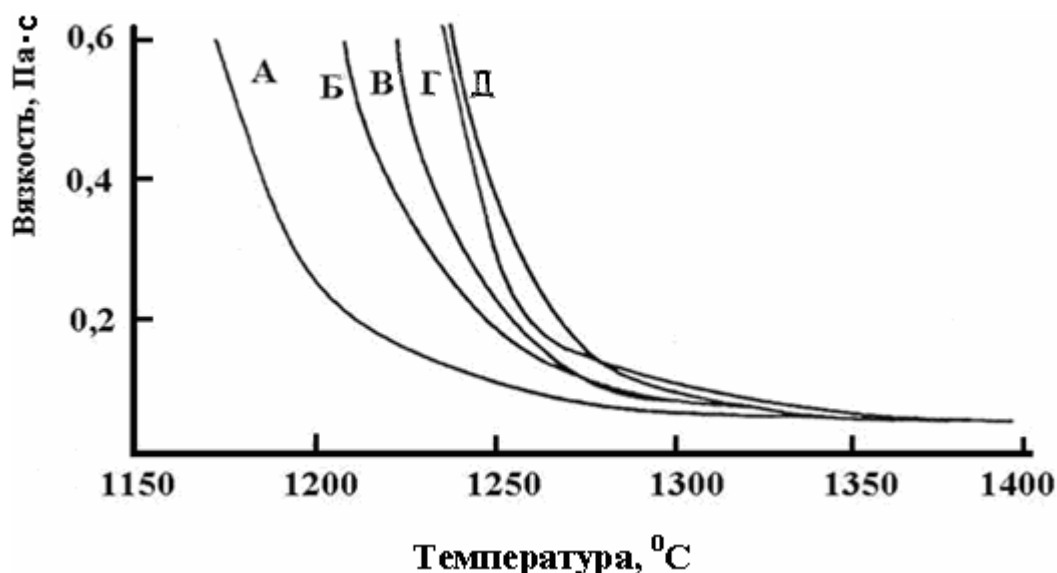


Рис.24. Температурная зависимость вязкости шлаков шахтной плавки завода «Брансуик» [241].

Авторы работы [239], посвященной определению оптимального состава шлака шахтной печи свинцовой плавки на заводе «Брансуик», указывают на то, что, хотя содержание FeO уже довольно велико (38%), дальнейшее повышение содержания FeO (до 45%) может привести к снижению потерь свинца со шлаком, а также к снижению расхода кокса и флюсов.

Условия протекания восстановительной плавки определены Чао и Моррисом [242]. Состав газа, значения температуры и давления внутри печи установлены согласно диаграмме кислородного потенциала Чао.

Как следует из полученных результатов, опыт промышленных шахтных плавок высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов на заводе «Брансуик» подтверждает результаты заводских плавок, описанных нами ранее.

Результаты шахтной свинцовой плавки «Брансуик» показывают, что определяющими факторами содержания свинца в шлаке являются отношение CaO/SiO_2 и магнитный коэффициент. Содержание общего железа (FeO) оказывает меньшее влияние, благодаря, возможно, влиянию изменений других параметров.

Общая концентрация свинца в шлаке уменьшается с увеличением отношения CaO/SiO_2 и увеличивается с увеличением магнитного коэффициента. Полученные результаты, по мнению авторов работы [238], являются отражением влияния этих параметров (CaO/SiO_2 и μ) на вязкость шлака.

Для уменьшения потерь свинца со шлаком необходимо создание определенного кислородного потенциала в атмосфере печи и подбор отношения CaO/SiO_2 . Низкие потери свинца со шлаком завода «Брансуик» могут быть достигнуты при хорошем ведении плавки при отношении $\text{CaO/SiO}_2=0,85\div0,90$, содержании $\text{FeO}=40\div42$ (вес.%) [238].

Близость химических составов высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов, перерабатываемых нами [27-33, 243] и на заводе «Брансуик» [238], аналогичность составов продуктов их переработки (агломерата и высокожелезистого шлака) способом шахтной восстановительной плавки, обеспечивающим более полное извлечение свинца в черновой металл и снижение его содержания в шлаке, свидетельствуют о правильности подхода и решения проблемы разработки рациональной технологии комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов, а также подтверждают достоверность результатов наших исследований. Об этом повествуется в последующих главах (главы 3-5).

ГЛАВА 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА, СОСТОЯНИЯ РАЗРАБОТОК И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФИЛИЗЧАЙСКОЙ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ

2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА РУДНОГО СЫРЬЯ

Расположенная на Южном склоне Большого Кавказа Белоканно-Шекинская металлогеническая зона, в состав которой входят руды Филизчайского, Кацдагского, Катехского и Гюмбулчайского месторождений, а также Кехнамаданское, Джихихское и Белоканское рудопроявления, представляют собой единую колчеданную формацию протяженностью более 30 км, шириной 10 км (рис.25) [244]. Филизчайское месторождение расположено в северо-западной части Азербайджана, граничит на северо-востоке с Дагестанской АР, на западе и юго-западе – с Грузинской Республикой [245, 246].

Природные скопления постоянно привлекали внимание геологов, химиков и металлургов. В разное время Кацдаг-Филизчайский рудный узел, в состав которого входит Филизчайское месторождение, изучался Г.Х.Эфендиевым, Т.А.Тварчрелидзе, Э.А.Егановым, Т.М.Мамедовым, Д.Д.Мазановым, Б.М.Исаевым, С.Б.Зульфугаровым, М.А.Кашкаем, Г.И.Керимовым, Э.Ш.Шихалибейли, Р.Н.Абдуллаевым, М.Б.Бородаевской, Н.К.Курбановым, В.И.Смирновым, А.А.Алиевым, А.Г.Злотник-Хоткевичем, Н.А.Исмаиловой, К.И.Музейбовым, А.С.Гейдаровым, Н.А.Новрузовым, С.Ф.Бабаевым, Н.М.Заири, Г.И.Алиевым, И.А.Ибрагимовым, В.Н.Нагиевым, Н.Ш.Юсифовым, В.М.Баба-заде, В.И.Романовым, Б.В.Мустафа-заде, О.Д.Кадымовым, Л.В.Зайцевой, А.И.Махмудовым, Т.Г.Гаджиевым, Е.В.Розовой, Н.Ф.Лапшиной, И.М.Ибрагимовым, Г.Чалабиевым, М.Г.Добровольской, Д.М.Ахмедовым, Э.М.Джафаровым, Н.Р.Ильясовым, Р.М.Алиевым, Л.Н.Гриненко, А.А.Байрамовым, Р.А.Ахундовым, В.Б.Агаевым, Д.И.Горжевским, А.Б.Ширалиевым, С.А.Махмудовым, Э.Т.Байрамалибейли, А.М.Бабаевым и многими другими [244, 246].

В истории исследования геологии рудных месторождений Южного склона Большого Кавказа выделяются два этапа. Первый этап посвящен изучению геологии этого района и охватывает вторую половину XIX века – первую половину XX века и посвящен лишь одному Белоканскому (ныне Жихихскому, Кехнамаданскому) месторождению. В этот период С.С.Симоновичем была составлена карта планшет Шеки-Лагодехи, В.В.Вебер представил геологическую карту района (1936 г.), К.Н.Пафенгольц и А.Н.Соловкин также составили геологическую карту месторождения. Учеными было установлено, что руды Белоканского медноколчеданного месторождения разрабатывались с давних пор, еще в XVIII–XIX вв., о чем свидетельствуют примитивные горные выработки, кустарные плавильные печи и т.д.

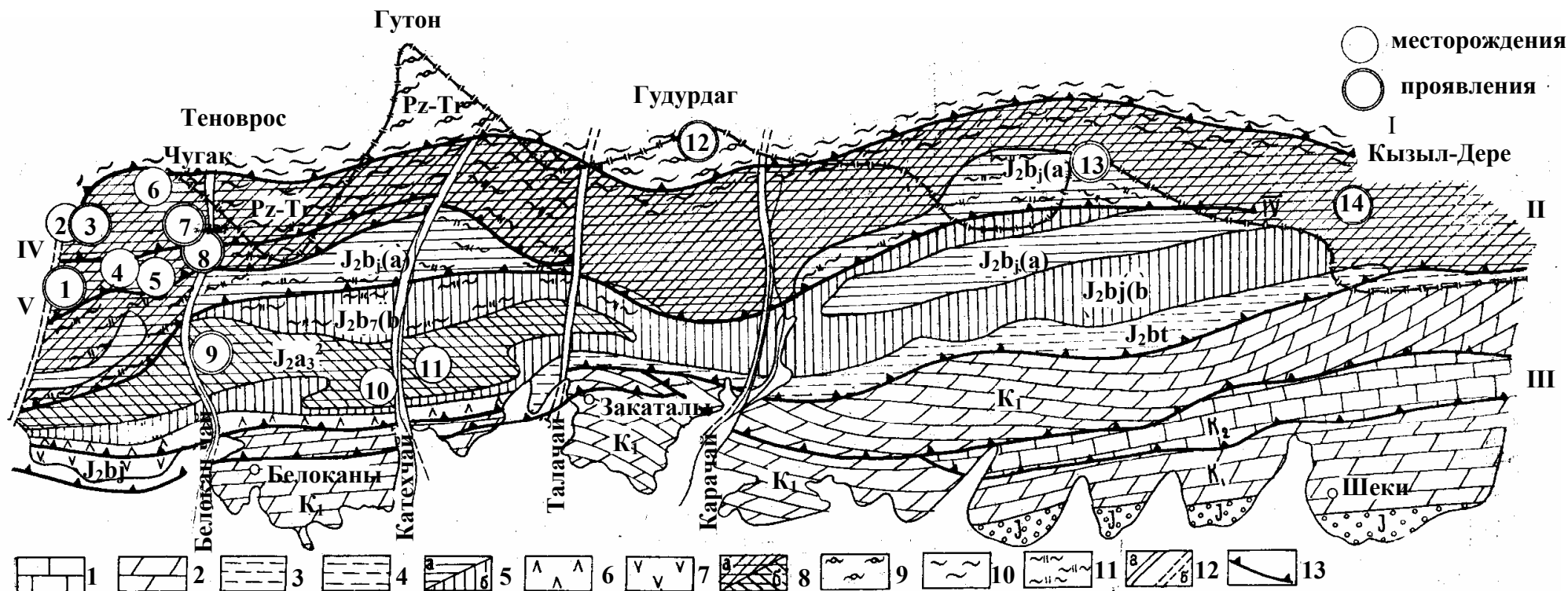


Рис.25. Металлогеническая карта Белокано-Шекинской металлогенической зоны: 1 – мел: известняки, глинистые сланцы, песчаники; 2 – верхняя юра – нижний мел: массивные известковистые песчаники, известняки; 3 – юра нерасчлененная; 4 – бат (кейванская свита): монотонные глинистые сланцы с редкими прослоями песчаников; 5 – байос (хингалугская и джиминская свиты): а) преимущественно грубозернистые песчаники; б) грубозернистые песчаники с примесью туфогенного материала; 6 – тоар-бат: песчаники, алевро-песчаники, чередующиеся с туфогенными песчаниками, туффитами и др.; 7 – тоар-аален: песчано-сланцевая толща; 8 – палеозой-триас: а) метаморфизованные песчано-глинистые, глинистые сланцы, песчаники; б) песчано-глинистые сланцы с горизонтами песчаного фиша, конкреции глин, сидерита с примесью туфогенного материала; 9 – палеозой-триас кварцево-сланцевые сланцы; 10 – диабазы, базальты спилито-диабазовой формации нижней юры, ранняя стадия развития геосинклинали; 11 – базальты, диабазы, габбро-диабазы и др. габбро-диабазовой формации поздней юры – раннего мела; диабазы, габбро-диабазы, базальты, андезиты, андезит-дациты, дациты, липариты и др. габбро-диабаз-андезит – дацитовой формации олигоцен – миоцена; 12 – поперечные глубинные разломы: а) наблюдаемые; б) предполагаемые; 13 – региональные глубинные разрывы: I - Главный Кавказский надвиг; II – Малкамадский надвиг; III – Зангинский надвиг; IV – Гамзагорский надвиг; V – Кехнамаданский и VI – Жихихский разломы. 1 – Мазымчайское проявление; 2 – Чугак-Тенросское месторождение; 3 – Жихихское месторождение; 4 – Кацдагское месторождение; 5 – Филизчайское месторождение; 6, 7, 8 – Кехнамаданские проявления; 9 – Гюмбурчайское проявление; 10 – Чедерское месторождение; 11 – Катехское месторождение; 12 – Гудурдагское проявление; 13 – Кацмалинское проявление; 14 – Кызылдеринское месторождение.

В печати появились публикации работ Г.А.Абиха, К.И.Богдановича, И.Н.Стрижикова, Е.Фавра, А.А.Иностранцева, И.Г.Кузнецова (1926 г.), А.Г.Бетехина (1931 г.), В.П.Ренгардена (1932, 1941, 1948 гг.), Н.Б.Вассоевича (1938 г.), М.А.Кашкая (1939, 1947 гг.), Р.Г.Султанова (1945 г.), В.Е.Хаина (1949 г.), Э.Ш.Шихалибейли (1956 г.) и др.

В первой половине XIX века братья Кондуровы закупили Белоканские рудные отводы.

В 1913–1914 гг. В.В.Никитин-консультант бельгийской фирмы «ВОГАУ», занимающейся разведкой Белоканского медноколчеданного месторождения, и горный инженер А.Гедовиус дали заключение о бесперспективности этого месторождения. Однако, геолого-разведочные работы продолжались, и в тридцатых годах прошлого века И.И.Ситковским, Т.Г.Трофимовым и Ф.И.Езерским наконец были получены обнадеживающие результаты – доказана промышленная ценность этих рудопроявлений и, как следствие, даны рекомендации о необходимости продолжения исследований, направленных на поиски более крупных залежей колчеданных руд [245].

Второй этап исследований начался в 1954 году. В результате геофизических работ был обнаружен аномальный участок протяженностью более 1 км в широтном направлении. Это были руднопроявления Филизчая, Карабчая и Сары-су. Так в 50-х годах прошлого столетия были открыты Филизчайское, Кацдагское, Катехское и другие месторождения.

Начиная с 1963 года, на Филизчайском месторождении разворачиваются основные разведочные работы. С 1963 до 1967 года на месторождении осуществляются подземные горные выработки и бурение скважин для разведки главного рудного тела. В 1967 году впервые были подсчитаны и утверждены ГКЗ запасы Филизчайского месторождения, являющегося наиболее крупным из всего ряда месторождений на Южном склоне Большого Кавказа [245]. Геохимические и минералогические исследования редких элементов Филизчайских руд были начаты в начале 60-х годов прошлого столетия по инициативе и под руководством одного из основоположников геохимии в Азербайджане, члена-корреспондента АН Азерб. ССР, доктора геолого-минералогических наук Г.Х.Эфендиева [247]. Им был изучен вещественный состав руд, установлены главные и сопутствующие элементы руд, форма их нахождения и корреляционные связи, причины концентрации химических элементов в ходе процесса рудообразования и их распределение по стадиям минералообразования.

Группа геологов из ЦНИГРИ под руководством М.Б.Бородаевской в 1964–1967 годы также занималась изучением структурных особенностей месторождения и вещественного состава Филизчайских руд.

Широкомасштабные систематические комплексные исследования в области геологии, петрографии, литологии, литохимии, минералогии, геохимии Филизчайского рудного месторождения в течение длительного времени проводились Управлением СМ Азербайджана по геологии, а также

научно-исследовательскими учреждениями (Институт неорганической и физической химии АН Азербайджана, ЦНИГРИ, его Азербайджанский филиал и др.). Полученные результаты достаточно всесторонне отражены в монографии [244], являющейся плодом коллективного труда научных работников под научно-методическим руководством и при участии академика М.А.Кашкая. Эти исследования и сегодня имеют большое экономическое значение, являясь неоценимым вкладом ученых в дело поиска и разработки рудных месторождений типа Филизчайского месторождения (Озерное, Холоднинское в России, Жайремское в Казахстане, Раммельсберг, Мегген в Германии, Маунт-Иза, Брокен-Хилл в Австралии [246]).

Мы сочли целесообразным привести некоторые сведения, связанные с характерными особенностями Филизчайской руды и распределением основных и примесных компонентов, о чем повествуется ниже.

Формирование рудообразования Филизчайского месторождения осуществлялось в три последовательные стадии – серноколчеданную, сульфосольно-полиметаллическую и медно-пирротиновую. Филизчайские колчеданно-полиметаллические руды образовались в едином этапе, являясь продуктом первых двух стадий. Завершилось рудообразование Филизчайского месторождения формированием минеральных ассоциаций медно-пирротиновой стадии (табл.14), [244], табл. 15 [246].

Таким образом, состав Филизчайской руды в зависимости от преобладания основных рудообразующих сульфидных минералов подразделяется на два типа: колчеданно-полиметаллический с преобладающим пиритом и медно-пирротиновый с преобладающим пирротинном [246]. Основной объем залежей занимают колчеданно-полиметаллические руды; медно-пирротиновые руды составляют не более 2–5% общего объема руд [246].

Филизчайское месторождение впервые было отнесено к колчеданно-полиметаллическому типу Эфендиевым Г.Х., Новрузовым Н.А., Гейдаровым А.С. [247].

Главной особенностью морфологии Филизчайских руд является то, что они являются единым пластообразным телом, состоящим преимущественно (90-95%) из мелко- и среднезернистых агрегатов тесно сросшихся сульфидов, основу которых составляет пирит. В значительно меньшем количестве присутствуют сфалерит, галенит и халькопирит [246]. Жильные минералы присутствуют в резко подчиненном количестве. Количественное соотношение рудослагающих минералов меняется в значительных пределах. Нерудные минералы значительно уступают сульфидной составляющей рудных тел.

По текстурному признаку колчеданно-полиметаллические руды отличаются большим многообразием типов: полосчатые, массивные, пятнисто-вкрапленные и прожилковые. Массивные и полосчатые руды в Филизчайском месторождении тесно связаны. До 70% объема руд составляют полосчатые руды, внутреннее строение которых представлено чередованием рудных слоев с прослоями вмещающих глинистых сланцев. Наблюдаемые размеры включений-от микроскопических до 1–2 мм. Руды полосчатого

строения отличаются большим разнообразием текстурных рисунков, чем массивные.

Таблица 14

**Схематическая последовательность минералообразования
на Филизчайском месторождении**

Минералы	Стадии		
	Серноколчеданная	Сульфосольно- полиметаллическая	Медно- пирротиновая
Кварц			
Серицит			
Хлорит			
Карбонаты			
Пирит			
Марказит			
Пирротин			
Арсенопирит			
Сфалерит			
Галенит			
Халькопирит			
Блеклая руда			
Бурнонит			
Сульфосоли			
Магнетит			
Гематит			

Установлено, что минералогический состав полосок представлен: а) мелко-тонкозернистым пиритом; б) сфалерит – галенитовым агрегатом с некоторой примесью пирита; в) пирит-халькопиритовым агрегатом.

До 20% объема рудных залежей составляют пятнисто-вкрапленные руды. Они отличаются крупнозернистым строением рудных агрегатов и характеризуются неравномерной вкрапленностью и локальными скоплениями пирита, сфалерита, галенита, магнетита, карбонатов, кварца и других минералов.

От пятнисто-вкрапленных руд наблюдается постепенный переход к пространственно тяготеющим к ним прожилковым рудам.

Основным минералом пятнисто-вкрапленных руд является пирит; обнаружены также в некоторых количествах сфалерит, галенит, халькопирит, кварц, карбонат и хлорит.

Большое теоретическое и практическое значение для разработки технологии переработки труднообогатимой Филизчайской руды имеют работы в области исследования ее вещественного состава.

Характерной особенностью этих руд является сложность вещественного состава. Обнаружено около 100 минералов в рудах месторождения Филизчай, среди которых преобладает пирит, определивший текстурно-структурные особенности руды [244, 247–250]. В табл.16 приведен минеральный состав руды Филизчайского месторождения [244]. Главными рудообразующими и полезными минералами являются пирит, занимающий

от 60 до 95% залежей, несколько менее распространен пирротин (до 10%), галенит (до 3–5%), сфалерит (до 6–8%) и халькопирит (до 2–4%) [244–246].

Таблица 15

Схема последовательности формирования минерализации Филлизчайской руды (А.Г.Злотник-Хоткевич, 1981)

Этапы Стадии Ассоци- ации Минералы	Колчеданно-полиметаллический											Медно-пирротиновый			
	Пири- товая		Продуктивная			2- пири- товая		Теллуридно-сульфосольная					Магнетит - сидери- товая	Халько- пирит – пирроти- новая	Пирит – хлори- товая
	Ранняя пиритовая		Пирит- арсено- пирито- вая	Галенит – сфалери- товая		Поздняя пиритовая		Халькопирит- тетраэдри- товая	Сульфо- антимо- нидная	Теллу- ридная					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Пирит	■	Перекристаллизац ия, дробление	▢		Дробление	■	Дробление				Дробление, скарнирование			▢	
Сфалерит				■		▢		▢							
Галенит				■		▢		▢							
Халькопирит									■						
Арсенопирит			▢												
Кобальтин															
Пирротин										▢					
Блеклые руды										▢					
Бурнонит										▢					
Джемсонит												▢			
Буланжерит												▢			
Гудмундит												▢			
Семсейит												▢			
Серебро самородное												▢			
Менегинит												▢			
Фаматинит												▢			
Теллуровисмутит													▢		
Гессит													▢		
Петцит													▢		

Таблица 15 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Алтаит										┌─┐				
Волынскит										┌─┐				
Нагиагит										┌─┐				
Золото самородное										┌─┐				
Магнетит, мушкетовит												▬		
Барит										┌─┐				
Карбонаты						┌─┐		▬				▬		
Кварц									┌─┐	▬				
Хлориты	┌─┐													▬
Биотит													┌─┐	

▬ – минералы, широко распространенные в рудах.

┌─┐ – минералы, редко встречающиеся.

▬ – минералы, имеющие преобладающее развитие в пределах включающих их ассоциаций.

Таблица 16

Минеральный состав руд Филизчайского месторождения

Группа минералов	Гипогенные		Гипергенные
	Рудные	Нерудные	
Главные	Пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, пирротины (троилит ⁺ , гексагональный, моноклинный), марказит	Кварц, кальцит, сидерит, хлорит	Гидроксилы железа, халькозин, ковеллин, малахит, лазурит, борнит
Второстепенные	Тетраэдрит, теннантит, фрейбергит, мельниковит, магнетит, мушкетовит, гематит, бурнонит, рутил	Доломит, анкерит, биотит, актинолит, халцедон, арагонит ⁺	Мельниковит, марказит, тенорит, церрусит, англезит, гипс, медь, сера, смитсонит, мелатерит, халькантит, мансфильдит ⁺
Редкие	Ильменит ⁺ , талнахит ⁺ , маггемит ⁺ , висмут ⁺ , смайтит ⁺ , грейгит ⁺ , гудмундит, сарторит, раммельсбергит(?), бенжаминит ⁺ , висмутинит, дискразит, глаукодот ⁺ , фаматинит, козалит, люционит, энаргит, менегенит, вольфсбергит, эмплектит, джемсонит, буланжерит (висмутсодержащий) ⁺ , семсейит, беегерит, геокронит, гессит, алтаит-риккардит(?), теллуrowисмутин, тетрадимит, петцит, нагиагит, вольтскит		Галотрихит, ярозит, скородит, госсларит, гидро- и феррогаллаузиты ⁺ , монотермит, калиевые квасцы ⁺

⁺ Минералы, обнаруженные впервые.

В меньшем количестве присутствуют блеклые руды, ковеллин, халькозин, арсенопирит, мусковит, марказит, магнетит.

Нерудные минералы значительно уступают сульфидной составляющей рудных тел и представлены, в основном, карбонатами различного состава, кварцем, хлоритом и серицитом [245].

Пирит (FeS_2) – главный рудообразующий минерал Филизчайского полиметаллического месторождения. Его присутствие в руде в большом количестве создает условия для быстрой окисляемости поверхности сульфидных минералов на воздухе. Наблюдается очень тонкая взаимосвязь полезных ископаемых, особенно галенита и сфалерита с пиритом, доходящая до эмульсионной [245]. Пирит также находится в ассоциации с халькопиритом, марказитом и пирротинном [244]. С помощью спектрального анализа в пирите обнаружены Co, Ni, As, Bi, Tl, Ga, Pb, Mn, Ag, Cu, Se, Te [251].

Сера (S) встречается в ассоциации с калиевыми квасцами и меланторитом, образуя коркообразные массы и натечные агрегаты зеленовато-желтого цвета. Она своим происхождением обязана разложению сернистых соединений и главным образом пирита в зоне окисления [244].

Сфалерит (ZnS) образует тесные сростания с галенитом, халькопиритом, пиритом и пирротинном. В межзерновых пространствах и микротрещинах внутри сфалеритовых зерен наблюдается образование включений халькопирита и пирротина. Сфалерит содержит постоянные примеси пирротинных включений. Некоторые пирротинные включения в сфалерите испытали дисульфидное преобразование с переходом в марказит и пирит. Окраска сфалерита в тонких скалах минерала красновато-коричневая или темно-вишневая, зависит от содержания железа, наличия вкрапленности халькопирита или пирротина. Сфалериты Филизчайского месторождения отличаются сравнительно высоким содержанием железа (до 9%), являющегося постоянной примесью [252]. Спектральный анализ сфалерита выявил присутствие Tl, Ga, Cd, In, Se, Te, Bi [244].

Пирротин – один из основных рудообразующих минералов Филизчайских руд. Состав пирротиннов Филизчая варьирует от троилита FeS ($\text{Fe}_{0,998}\text{S}_{1,000}$) до $\text{Fe}_{12}\text{S}_{13}$ ($\text{Fe}_{0,921}\text{S}_{1,000}$). Предполагается, что окисляемость пирротиннов не зависит от их состава и принадлежности к той или иной модификации, а, вероятно, зависит от ориентировки зерен пирротина [244]. Микрозондовыми исследованиями в пирротине обнаружены, %: Co от 0,00 до 0,05 %, Ni от 0,00 до <0,01%, As от 0,00 до 0,58% в ассоциации с арсенидами – $1,12 \div 1,36$ % [244]. Пирротины находятся в тесной ассоциации с пиритом, сфалеритом, халькопиритом и другими сульфидами.

Спектральным анализом установлено наличие Ni, Ag, Cu, Bi, Sb, Mn, Zn, Pb в пирротинах Филизчайских руд [251].

Галенит (PbS) – характерный и широко распространенный для колчеданно-полиметаллических руд минерал. Наблюдаются его проявления в виде мелкокристаллических выделений размером 1–2 мм и более. Образуются структуры взаимных границ галенита со сфалеритом, халькопиритом, блеклой рудой и другими минералами. Галенит обнаружен в сфероидальных ритмично-зональных коллоидных структурах с пиритом (рис. 26) [244], сфалеритом; в сфалеритовых полях также обнаружены петельчатые обособления галенита.

В колчеданных рудах получают развитие редкие прожилки галенинового состава, которые сопровождаются жильными минералами [244].

Обнаружены тонкие сростания галенита с бурнонитом (CuPbSbS_3) [244] (рис.27).

Установлены следующие примеси галенита: Tl, Se, Ga, As, Sb, Cd, Zn, Cu, Te, Bi, Ag [244, 251]. Галениты Филизчая характеризуются повышенным содержанием Ag, Bi, Sb и Tl [252].

Повышенное содержание Tl, Bi и Ag объясняется положительной корреляционной связью между Tl, Bi, Ag и Pb [251].

В Филизчайских рудах обнаружены также сростания тонких смесей неправильной формы, представленные пиритом, сфалеритом, галенитом и халькопиритом. Достаточно тонкие сростания пирит-галенинового состава создают впечатление псевдоморфного замещения пирита галенитом.

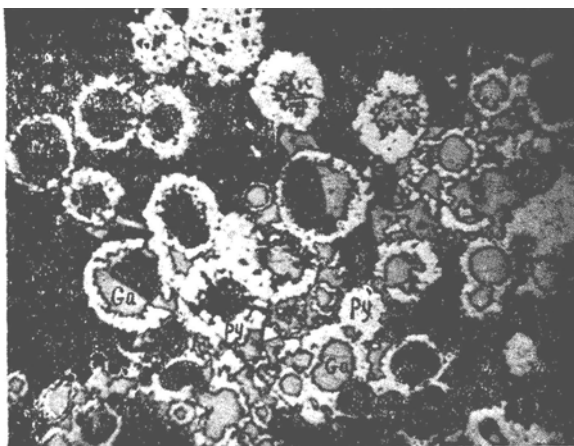


Рис.26. Кольцевидные выделения пирита (Py) и галенита (Ga).
Полированный шлиф; увеличение 90 х.



Рис.27. Червеобразные выделения галенита (белое) в массе бурнонита (серое).
Полированный шлиф; увеличение 90 х.

Халькопирит (CuFeS_2) тесно ассоциирует с пиритом, пирротинном, сфалеритом, галенитом и др. В медно-пирротиновых Филизчайских рудах обнаружена кубическая модификация халькопирита, значительно уступающая его тетрагональной разновидности – талнахит [249]. Обнаружены выделения талнахита неправильной формы размером от тысячных и сотых долей до 1 мм и более. Талнахит обнаружен в ассоциации со сфалеритом, гексагональным и моноклинным пирротинном и троилитом.

В халькопирите обнаружены следующие элементы: Tl, Ga, Se, Te, Bi, Zn, Cd, Pb, Ag, Mn [251].

Блеклая руда ($\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$) представлена главным образом, сурьмяной или смешанной разновидностью с характерными примесями серебра, висмута, железа и цинка, содержание которых колеблется в широких пределах [251]. Примесь свинца в блеклых рудах не обнаружена [252].

Среднее содержание основных компонентов руды Филизчайского месторождения следующее, % Cu: =0,66; Zn=5,50; Pb=2,48; Fe=38,0; S=40,0 [253].

На основании сопоставления средних содержаний элементов с требованиями инструкции ГКЗ (1961 г.) произведен выбор 13 элементов в Филизчайских рудах, представляющих промышленный интерес – это медь, свинец, цинк, сера, мышьяк, висмут, кобальт, кадмий, селен, теллур, сурьма, золото и серебро [254].

Обнаружено, что основная форма содержания благородных металлов (Au, Ag) и висмута – минеральная: серебро входит в состав гессита (Ag_2Te), заключенного в виде тончайших выделений в нагиагите [$\text{Pb}_5\text{Au}(\text{Te}, \text{Sb})_4\text{S}_{5-8}$], находящемся в тесном сростании с остальными теллуридами, дискразита (Ag_3Sb) в блеклых рудах в ассоциации с халькопиритом, сфалеритом и пирротинном, петцита [$(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}$], встречающегося в тесном сростании с гесситом (Ag_2Te). Серебро и висмут встречены в виде второстепенных примесей к висмутовому буланжериту ($\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{S}_{11}$), а также волынскита (AgBiTe_2), образующего мелкие включения в теллуrowисмутите. Самородное серебро обнаружено среди карбонатных прожилок в тонкозернистых

рудных включениях, представленных семсейитом ($\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$), галенитом, пирротинитом ($\text{Fe}_8\text{S}_9\text{--Fe}_{12}\text{S}_{13}$), халькопиритом и козалиитом ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$) [244, 245]. Самородный висмут совместно с висмутином (Bi_2S_3), козалиитом, (PbAs_2S_4), сарторитом, блеклой рудой и бурнонитом образует обособленную минеральную ассоциацию, широко распространенную в исследуемых рудах [248]. Серебро распределено в недрах месторождения отчетливо зонально, его среднее содержание в Западном блоке в 3 раза больше, чем в Восточном [254, 256].

Количественное соотношение рудообразующих минералов меняется в значительных пределах. Уровень концентрации и отношение основных компонентов определяют содержание примесей на общем фоне Белокаано-Закатальского рудного района, как в колчеданно-полиметаллических, так и в медно-пирротинитовых рудах [253]. Обнаружено закономерное изменение содержания основных и примесных элементов по простиранию рудных залежей, связанное с пространственным положением различных типов руд в составе единых рудных залежей Филизчайского месторождения [244, 247].

В промышленных Филизчайских рудах соотношение основных компонентов $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Pb}$ равно 1:8:3 [247].

В таблицах 17 и 18 представлены сведения о распределении основных компонентов: цинка, свинца и меди и об их соотношении в надрудной, внутрирудной и подрудной толщах [244].

Количественное распределение Zn , Pb и Cu во многом регулируется степенью их растворимости в рудообразующих растворах.

С глубиной наблюдается существенное увеличение концентрации цинка, примерно в 3 раза, что связано с повышенной растворимостью элемента на горизонтах ниже рудных залежей.

Содержание же свинца с глубиной уменьшается. Так, отношение средних содержаний свинца в надрудной, внутрирудной и подрудной толщах составляет соответственно 1:1,03:1,3. Возрастание концентрации свинца в направлении верхних горизонтов окolorудных пород обусловлено большей фильтрующей способностью по сравнению с цинком и медью, что обусловило большую растворимость свинца в рудообразующих растворах, поступающих в верхние горизонты.

Концентрация меди с глубиной увеличивается более интенсивно, чем концентрация цинка, что также связано с ее повышенной растворимостью в нижних горизонтах рудной толщи.

Распределение элементов – примесей Tl , Ga , Cd , In , Ge , Se , Te , Bi , Co в рудах, а также в главных минералах и минеральных концентратах Филизчайского месторождения представлены в таблицах 19 и 20 соответственно [244].

Постоянными примесями Филизчайских руд являются мышьяк, концентрация которого составляет сотые и десятые доли процента, и сурьма, содержание которой в несколько раз меньше. При распределении концентрация мышьяка больше в пиритовых рудах, содержание сурьмы – в галенитовых рудах [247].

Таблица 17

Статистические параметры распределения цинка, свинца, меди по вертикальному разрезу вмещающих пород

Филизчайского месторождения (г/т)

Элементы	Надрудная толща						Внутрирудная толща						Подрудная толща					
	n	R _i	$\bar{X}$	$\pm\lambda_{5\%}$	S	$\nu, \%$	n	R _i	$\bar{X}$	$\pm\lambda_{5\%}$	S	$\nu, \%$	n	R _i	$\bar{X}$	$\pm\lambda_{5\%}$	S	$\nu, \%$
Цинк	283	19-1500	249	22	185,8	75	16	19-1750	319	186	378,9	119	28	25-3200	768	305	822,8	107
Свинец	168	20-2083	281	42	277,2	99	13	25-625	277	124	227,9	100	17	25-594	221	90	189,6	86
Медь	232	20-210	88	5	35,5	40	13	34-200	100	26	48,8	49	34	33-750	162	63	187,1	116

Примечание: n – количество проб; R_i – пределы содержаний; $\bar{X}$ - среднеарифметическое содержание; $\lambda_{5\%}$ - средняя ошибка при 5%-ном уровне значимости; S – среднее стандартное отклонение, ν - коэффициент вариации содержаний.

Таким образом, установлено, что наиболее характерными элементами – примесями Филизчайских руд являются Ag, Au, Bi, Sb, Cd, Se, Co и, в меньшей степени, Te и Tl. Концентрация Se и Co связана с серноколчеданной, Te – с медной, Cd – с цинковой, Bi и Tl – со свинцовой минерализацией [244]. Минералами – носителями серебра являются пирит и галенит.

Таблица 18

Величина отношений среднего содержания рудных компонентов во вмещающих породах Филизчайского месторождения

Толща	Pb:Zn	Cu:Zn
Надрудная	1,13	0,35
Внутрирудная	0,71	0,31
Подрудная	0,29	0,21

Наибольшая концентрация Zn, Pb, Cd, Bi, Ag, Au, Sb, Tl наблюдается в верхних горизонтах рудных залежей [247]; концентрация Se и Co увеличивается с глубиной [244].

Таблица 19

Пределы и среднее содержание элементов-примесей в рудах Филизчайского месторождения (г/т)

Элементы	Типы руд				
	Прожилковые пиритовые	Пятнистые пиритовые	Массивные медно-пирротиновые	Массивные пиритовые	Полосчатые колчеданно-полиметаллические
Талий	$\frac{1,0 - 1,2}{1,1(3)}$	$\frac{1 - 2}{1,2(10)}$	$\frac{1 - 2}{1,2(8)}$	$\frac{1,1 - 6,0}{2,9(3)}$	$\frac{1 - 101}{8,4(59)}$
Галий					$\frac{12,5 - 19,0}{13,9(9)}$
Кадмий					$\frac{100 - 370}{235(2)}$
Индий					$\frac{< 10 - 23}{16(8)}$
Германий	$\frac{0,5}{0,5(1)}$	$\frac{< 0,5 - 0,6}{< 0,5(3)}$	$\frac{< 0,5 - 3,4}{1,6(6)}$	$\frac{0,9 - 1,0}{1,0(2)}$	$\frac{< 0,5 - 11,7}{3,1(27)}$
Селен	$\frac{11 - 31}{23(3)}$	$\frac{10 - 60}{30(10)}$	$\frac{18 - 59}{35(8)}$	$\frac{5 - 28}{20(3)}$	$\frac{5 - 36}{8(59)}$
Теллур	$\frac{< 5 - 5}{< 5(3)}$	$\frac{< 5 - 5}{< 5(10)}$	$\frac{< 5 - 6}{< 5(8)}$	$\frac{< 5 - 6}{< 5(3)}$	$\frac{< 5 - 63}{5(59)}$
Висмут	$\frac{< 10 - 110}{70(3)}$	$\frac{< 10 - 140}{54(10)}$	$\frac{10 - 130}{68(8)}$	$\frac{35 - 160}{97(3)}$	$\frac{< 10 - 600}{156(59)}$
Кобальт	$\frac{50 - 150}{93(3)}$	$\frac{50 - 200}{99(10)}$	$\frac{50 - 200}{100(3)}$	$\frac{50 - 230}{124(8)}$	$\frac{< 50 - 900}{159(59)}$

*Примечание: здесь и в аналогичных таблицах: в числителе – пределы содержания, в знаменателе – среднее содержание, в скобках – количество проб.

Таблица 20

Пределы и средние содержания элементов-примесей в главных минералах и минеральных концентратах Физизчайского месторождения (г/т)

Минералы и концентрации	Таллий	Галлий	Кадмий	Индий	Германий	Селен	Теллур	Висмут	Кобальт
----------------------------	--------	--------	--------	-------	----------	-------	--------	--------	---------

Пирит из прожилковых руд	$\frac{<1-2}{1(10)}$	5(1)			$\frac{<0,5-1,4}{0,7(8)}$	$\frac{17-1000}{53(10)}$	$\frac{<5-7}{<5(10)}$	$\frac{<10-170}{76(9)}$	$\frac{50-600}{212(8)}$
Пирит из пятнистых руд	$\frac{<1-2,2}{1,1(8)}$				$\frac{0,5-3,0}{1,4(6)}$	$\frac{8-100}{41(8)}$	$\frac{<5-6}{5(8)}$	$\frac{<10-100}{20(7)}$	$\frac{<50-570}{239(7)}$
Пирит из полосчатых руд	$\frac{3,0-11,6}{5,3(13)}$				$\frac{1,1-5,4}{3(13)}$	$\frac{6-27}{17(13)}$	$\frac{<5-5}{<5(13)}$	$\frac{40-180}{107(10)}$	$\frac{<50-300}{140(13)}$
Пирит из массивных меднопирротиновых руд	$\frac{<1-2,2}{1,5(5)}$	4(1)			$\frac{<0,5-6,6}{3,4(4)}$	$\frac{33-160}{70(5)}$	$\frac{<5-8}{\square 5(5)}$	$\frac{<10-100}{44(5)}$	$\frac{100-400}{237(4)}$
Пирротин	$\frac{<1-2}{1,3(9)}$	3(1)			$\frac{0,5-5,0}{1,5(7)}$	$\frac{19-22}{65(9)}$	$\frac{5-8}{6(9)}$	$\frac{<10-100}{37(9)}$	$\frac{50-600}{270(9)}$
Сфалерит темный	$\frac{2,8-5,0}{3,6(3)}$	$\frac{9-19}{15,7(3)}$	$\frac{1100-1700}{1366(3)}$	$\frac{38-40}{39(2)}$	$\frac{1,4-2,6}{2(3)}$	6(1)	5(1)	$\frac{10-30}{20(2)}$	50(1)
Сфалерит светлый	$\frac{6,4-10,4}{8,1(5)}$	$\frac{19-37,5}{27,5(5)}$	$\frac{3000-5000}{3950(4)}$	$\frac{20-23}{21(3)}$	$\frac{2,7-7,5}{4,5(4)}$	5(3)	<5(3)	$\frac{40-53}{45(3)}$	50(1)
Халькопирит из полосчатых руд	$\frac{1,2-4,4}{2,6(3)}$	3(1)			$\frac{1,0-1,5}{1,2(2)}$	$\frac{5-13}{9(3)}$	$\frac{5-6}{5(3)}$	$\frac{<10-200}{100(3)}$	$\frac{<50-100}{50(2)}$
Халькопирит из медно-пирротиновых руд	$\frac{1,2-2,8}{2,1(4)}$				$\frac{0,6-2,0}{1,2(4)}$	$\frac{5-10}{7(4)}$	$\frac{13-29}{23(4)}$	$\frac{<10-30}{22(4)}$	
Галенит	$\frac{40-16}{57,5(6)}$	4(1)			$\frac{<0,5-2,4}{0,7(5)}$	$\frac{5-17}{5(6)}$	<5(6)	$\frac{63-460}{203(6)}$	
Пиритовый концентрат	$\frac{5,2-26,0}{10,9(5)}$				$\frac{2-9}{3,9(5)}$	$\frac{5-11}{7(1)}$	$\frac{<5-6}{<5(7)}$	$\frac{10-900}{314(5)}$	$\frac{<50-250}{150(5)}$
Сфалеритовый концентрат	$\frac{1,7-12,0}{6,1(10)}$	$\frac{12,5-37,5}{16,6(15)}$	$\frac{1100-3800}{2824(15)}$	$\frac{10-30}{15(4)}$	$\frac{1-15}{4,7(11)}$	$\frac{5-10}{5(13)}$	$\frac{<5-8}{<5(13)}$	$\frac{<10-60}{21(9)}$	$\frac{<50-150}{50(7)}$
Галенитовый концентрат	$\frac{9-59}{28,2(4)}$					5(1)	5(1)	$\frac{30-3000}{1826(5)}$	

2.2. ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФИЛИЗЧАЙСКОЙ РУДЫ

Развитие прикладной минералогии и геохимии направлено на обеспечение растущих запросов металлургической промышленности.

Проведенные исследования позволили определить особенности вещественного состава Филизчайской руды, обуславливающие ее технологические особенности.

Главной особенностью руды является очень тонкая взаимосвязь полезных компонентов, в результате чего возникает необходимость ее тонкого стадийного измельчения при флотационном обогащении. Минералы обладают неравномерной вкрапленностью – от чистых зерен до эмульсионной вкрапленности. Наиболее свободными зернами представлены пирит и халькопирит. Крупность зерен галенита составляет 5–10 мкм, халькопирита – 1–30 мкм, сфалерита – до 50 мкм [257].

Наблюдается очень тесная связь галенита с пиритом и со сфалеритом, а также сфалерита, халькопирита и пирита.

Все типы Филизчайских руд весьма упорны при дроблении, особенно участки с тонкозернистым пиритом [255]. Вследствие высокой флотоактивности пирита, плохо поддающегося депрессии обычными методами, и пониженной флотируемости галенита создаются значительные трудности при обогащении руды.

Вышеуказанные особенности вещественного состава характеризуют Филизчайскую руду как труднообогащаемую [253] и определяют ее главную технологическую особенность.

К числу технологических особенностей Филизчайской руды относится также высокая скорость ее окисления при хранении, обусловленная высоким содержанием пирита в руде, вследствие чего создаются условия для быстрой окисляемости на воздухе поверхности сульфидных минералов, которая покрывается налетом водорастворимых солей железа и цинка. Процессы окисления ускоряются в пульпе. Эта особенность требует размещения обогатительной фабрики вблизи рудника.

На основании изученных технологических особенностей и вещественного состава были испытаны различные технологические схемы переработки Филизчайской руды для выбора наиболее рационального способа ее дальнейшей комплексной переработки.

Авторами работ [258, 259] была предложена испытанная в укрупненно-лабораторном масштабе технологическая схема прямой переработки Филизчайской руды, исключая ее обогащение (рис.28). Способ предусматривает окислительный и хлоридовозгоночный обжиг руды в кипящем слое и металлургическую переработку возгонов.

Прежде чем перейти к изложению сущности этих исследований, обратимся к более ранним исследованиям в области разработки хлоридной технологии тяжелых цветных металлов, послужившим основой для

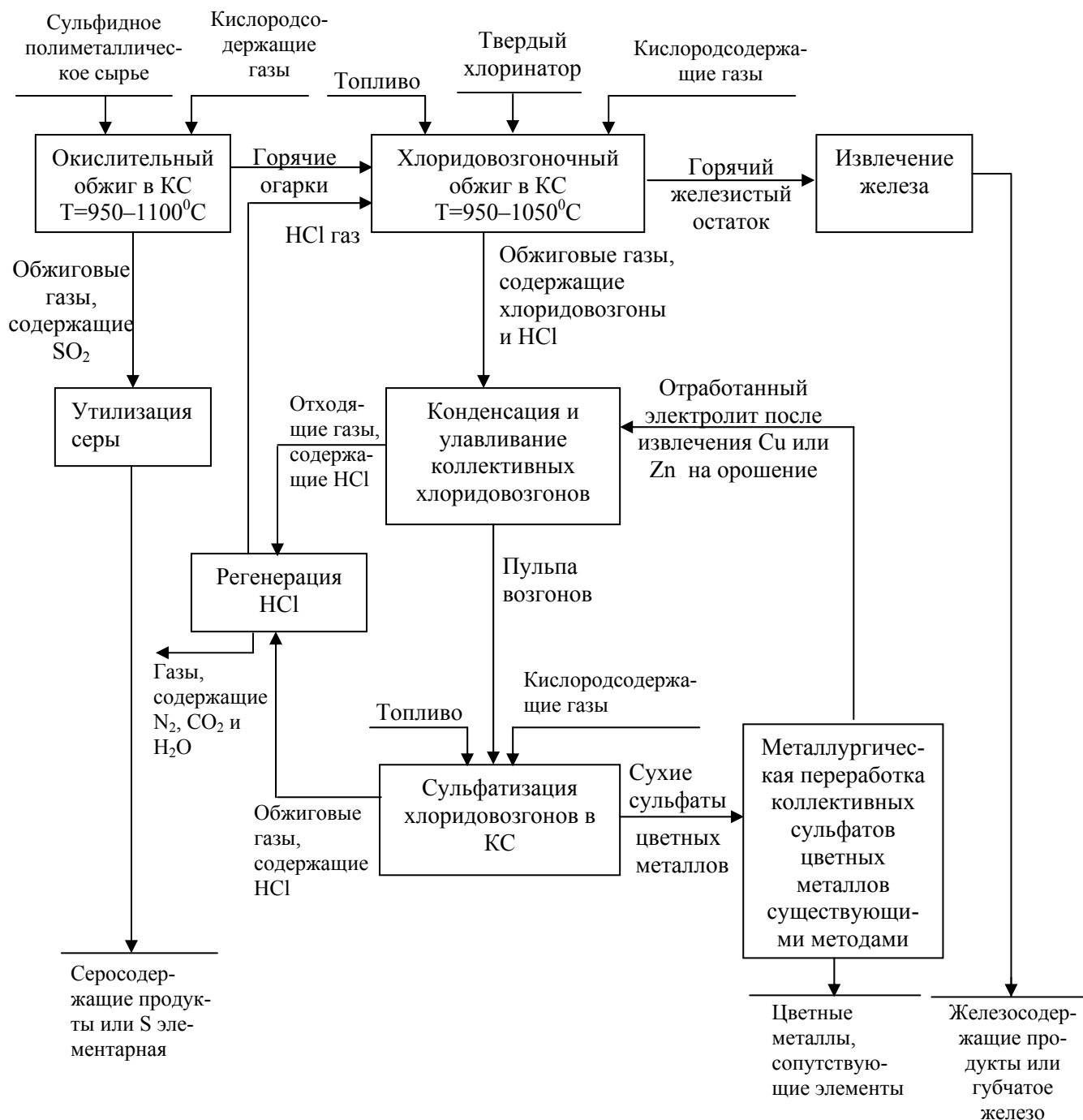


Рис.28. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки сульфидного полиметаллического сырья тяжелых цветных металлов с применением окислительного и хлоридовозгонного обжига в кипящем слое.

технологии хлоридовозгонного обжига Филизчайской полиметаллической руды и обоснованием проблем, возникших при попытке осуществления процесса в опытно-промышленном масштабе.

В 1966 году в ГИНЦВЕТМЕТе по инициативе Г.Я.Лейзеровича сотрудники института под руководством М.С.Зака начали проводить исследования по разработке технологии хлоридовозгонного обжига

полидисперсного полиметаллического сырья тяжелых цветных металлов (сульфидного или окисленного) в кипящем слое.

Сущность хлоридовозгонного обжига заключается в переводе всех соединений извлекаемых металлов, содержащихся в сырье, в форму хлоридов и отгонке их в газовую фазу с последующим их извлечением после конденсации известными методами.

Этим исследованиям предшествовали работы Д.М.Чижикова, начатые в ГИНЦВЕТМЕТе еще в 30-е годы [260], в которых им были изучены основные реакции, протекающие при хлорировании соединений тяжелых цветных металлов хлором.

В последующие годы продолжались работы по разработке процессов эффективной хлоридной технологии тяжелых цветных металлов, обеспечивающей комплексное извлечение основных и сопутствующих металлов, представляющих промышленную ценность. Так, в 40–50-е годы в ГИНЦВЕТМЕТе и на Новосибирском оловозаводе под руководством В.П.Лидова проводились исследования по разработке технологии хлоридовозгонного обжига окатанного бедного оловянного сырья в шахтном реакторе с получением металлического олова электролизом возгонов. До 95% олова удалось извлечь в газовую фазу [261].

На опытно-экспериментальном заводе ГИНЦВЕТМЕТа были проведены полупромышленные испытания хлоридовозгонного обжига огарка бедного оловянного концентрата в кипящем слое, предусматривающие извлечение в газовую фазу Cu, Zn, Pb, Ag и Bi в виде хлоридов. Разработана рациональная технология и аппаратное оформление [262].

Состав огарка бедного оловянного концентрата, %: 2,9 Cu; 2,8 Sn; 0,56 Zn; 0,51 Pb; 23,1 Fe; 1,3 S; 0,11 As; 38,1 SiO₂.

Процесс осуществлялся следующим образом. Сырье (огарок бедного оловянного концентрата), измельченное до крупности < 5 мм подается в основание кипящего слоя (КС), образованного либо крупными фракциями перерабатываемого материала, либо специально подобранным инертным (в условиях процесса) зернистым материалом. Газообразный хлоринатор поступает в печь вместе с обжигающим газом, твердый хлоринатор (хлористый кальций крупностью < 3 мм) подается в слой вместе с сырьем. Нагрев осуществляется за счет сжигания твердого или газообразного топлива непосредственно в слое. Механический унос хлоридов с обжиговыми газами предотвращается путем регулирования температуры обжиговых газов, исключающей конденсацию хлоридов на пылях [263]. Концентрация хлоридов и их улавливание осуществляется мокрым способом с использованием различных растворов. Возгоны почти полностью улавливаются и отвечают требованиям их последующей переработки. Хлоринатор регенерируется. Использование хлористого кальция в качестве

хлоринатора оказалось более предпочтительным, чем хлористого натрия. Наблюдалась достаточно полная отгонка Cu, Zn и Pb из огарка. В газовую фазу было извлечено 95% Cu, 85,2% Zn и 84,6% Pb. Пылевынос из печи КС составляет 4–7%. Извлекаемые металлы концентрировались в кеках системы мокрого улавливания. Состав сухих, отмытых от соды кеков, %: 21,2 Cu; 3,7 Zn; 3,3 Pb; 3,5 Fe; 320 г/т Ag; Sn и As не были обнаружены. Полученные кеки представляют собой высококонцентрированный продукт с минимальным содержанием вредных примесей. Дальнейшее извлечение цветных металлов из кеков представляется возможным с использованием существующих методов.

Остаточное содержание извлекаемых металлов в огарках после хлоридовозгонного обжига следующее, %: 0,24–0,15 Cu; 0,13–0,07 Zn; 0,12–0,97 Pb.

Однако, промышленные испытания этого процесса осуществить не удалось в связи с трудностями, связанными с аппаратным оформлением [263].

В 60-х годах под руководством И.Р.Резника и Е.Г.Фоминых проводились исследования по разработке технологии комплексной переработки пиритных огарков методом хлоридовозгонки [263, 264].

Технологическая схема предусматривала окатывание пиритных огарков с хлоринатором, сушку, хлоридовозгонный обжиг в шахтной печи, улавливание и гидрометаллургическую переработку хлоридовозгонов, регенерацию хлоринатора.

Полупромышленные испытания способа проводились ГИНЦВЕТМЕТОМ и Новотульским металлургическим заводом [264, 265]. Получены железорудные окатыши, удовлетворяющие требованиям черной металлургии и хлориды цветных и драгоценных металлов при их извлечении в хлориды более 95%. Уловленные в электрофильтре сухие хлориды перерабатывались по гидрометаллургической схеме [266]. Получены следующие продукты: свинцовый продукт, %: 16 Pb; 240–300 г/т Au; 2600–3100 г/т Ag; медный продукт, %: 21 Cu; 1,1 Zn; 13 S; 2 Fe и 0,3 Cl; цинковый продукт, %: 50 Zn; 0,26 Cu; 1,2 S; 0,5 Fe и 0,3 Cl. Технологические потери, %: 0,9 Cu и 2,7 Zn.

Как следует из вышеупомянутого, технологическая схема характеризуется достаточно высокими показателями извлечения цветных металлов в конечные продукты, концентрацией драгоценных металлов в свинецсодержащих кеках.

Однако, недостатками процесса являются его многостадийность и получение труднофильтруемых гидролитических осадков [266]. Возможно эти факторы, а также трудности аппаратного оформления, отмеченные при разработке технологии хлоридовозгонного обжига бедного оловянного сырья, о чем повествовалось ранее, явились основными причинами, препятствующими разработке процесса комплексной переработки пиритных огарков методом хлоридовозгонки в промышленном масштабе.

Полупромышленные испытания технологических процессов хлоридной металлургии для переработки бедного труднообогащаемого полиметаллического сырья на примере огарка бедного оловянного концентрата и пиритных огарков послужили основой для разработки в ГИНЦВЕТМЕТе в

период 1966–1972 годы технологии хлоридовозгоночного обжига в кипящем слое нескольких видов полиметаллического сырья, в том числе и Филизчайских руд, с более высоким, чем в пиритных, огарках, содержанием цветных металлов (табл.21) [258, 259].

Авторами [258, 259] разработана и предложена технологическая схема (рис.28) основанная на последовательно и непрерывно осуществляемых в кипящем слое окислительном, хлоридовозгоночном и восстановительном обжиге (в зависимости от типа сырья в полном или частичном виде), металлургической переработке хлоридовозгонов, регенерации и рециркуляции хлоринатора.

Процесс разработан в укрупненно-лабораторном масштабе на установке производительностью 150–400 кг сырья в сутки.

Как видно из табл.21 независимо от вещественного состава исходного сырья, процесс хлоридовозгоночного обжига в КС обеспечивает высокое извлечение ценных компонентов в газовую фазу. При переработке Филизчайских руд степень отгонки в газовую фазу ценных компонентов составляет, %: Cu>99; Zn>98; Pb>98; Au>82; Ag>96 [258, 259].

Таблица 21

**Результаты и режим укрупненно-лабораторных исследований
пиритных огарков хлоридовозгоночного обжига
в кипящем слое и огарков Филизчайской руды**

Параметр *		Огарки Филизчай- ской руды	Лениногор- ские пиритные огарки	Алмалыкские пиритные огарки	Рядовые пиритные огарки Воскресенского химического комбината
Zn	C _{нач.} , %.....	9,5	3,4	0,25	0,55
	C _{кон.} , %.....	0,2	0,35	0,05	0,05
	φ, %.....	98,2	88	80	87
Cu	C _{нач.} , %.....	1,4	1,0	6,0	0,45
	C _{кон.} , %.....	<0,01	0,12	0,12	0,07
	φ, %.....	>99,5	87	96	83
Pb	C _{нач.} , %.....	5,3	1,4	0,25	0,1
	C _{кон.} , %.....	0,1	0,12	0,04	<0,05
	φ, %.....	98,5	92	85	>50
Au	C _{нач.} , %.....	2–2,5	12	7,0	2,0
	C _{кон.} , %.....	<0,4	1,2	1,0	0,2
	φ, %.....	>82	87	86	90
Ag	C _{нач.} , %.....	190	130	30	20
	C _{кон.} , %.....	4–4,5	15	2,5	1,5
	φ, %.....	98–98,5	85	90	92
Температура обжига, °С...		1020–1050	1020–1050	990–1010	1020–1050
Коэффициент избытка хлоринатора по хлору.....		1,2–1,5	2,0	1,5–2,0	3,5
Производительность,					

(т/м ² ·сутки).....	6–7	14–15	17–21	14–15
--------------------------------	-----	-------	-------	-------

* С_{нач.} – начальное содержание элемента; С_{кон.} – остаточное содержание элемента; ф - степень отгонки.

Предложенная технологическая схема может быть использована при комплексной переработке полиметаллического сырья тяжелых цветных металлов (сульфидного или окисленного).

Однако переработка Филизчайской руды хлоридовозгоночным методом в более укрупненных масштабах не была осуществлена в связи трудностями, связанными со сложностью конструктивного оформления аппаратуры высокой герметичности, обеспечивающей проведение процесса в соответствии с требованиями к охране окружающей среды [267].

При разработке рациональных технологических схем обогащения колчеданных руд того или иного месторождения необходимо изучать не только состав и свойства пирита, халькопирита и сфалерита, а также особенности каждого минерала из различных ассоциаций минералов данного месторождения, его разновидности и генерации [268]. В работах [244, 246], как отмечено выше, представлены обширные сведения о геологии и минералогии Филизчайских колчеданно-полиметаллических руд.

В 1969–1979 гг. сотрудниками ВНИИЦВЕТМЕТа и ЦНИГРИ были проведены полупромышленные испытания коллективных и селективных схем обогащения Филизчайской руды [257, 267, 269, 270].

На опытной фабрике ОСЗ ВНИИЦВЕТМЕТа получен коллективный концентрат с извлечением в него 81÷82% меди, 73÷74% свинца и 92÷94% цинка, имеющий средний химический состав: Cu=~2%, Pb=5÷6%; Zn=19÷20%; Fe=26%; S=35%; SiO₂=1%.

Извлечение Cu, Pb и Zn в коллективный концентрат выше, чем в селективные концентраты: Cu на 16–19%, Pb на 8,8%, Zn на 9%. Однако коллективные концентраты получились многокомпонентные, низкачественные. Переработка полученных коллективных концентратов известными и вновь разрабатываемыми пирометаллургическими методами осложнена образованием нескольких промежуточных продуктов (штейна, черного свинца, черного цинка и возгонов), дальнейшая переработка которых требует дополнительных технологических операций. Это в значительной степени усложняет технологию и приводит к снижению технико-экономических показателей [269].

Были проведены кратковременные полупромышленные испытания по переработке коллективных Филизчайских концентратов вышеуказанного состава на КИВЦЭТном агрегате (рис.29) [269].

Химический состав шихты плавки, %: Cu=1,9÷2,5; Zn=14,1÷16; Pb=4,5÷5; Fe=24,6÷25; S=36,1÷37; SiO₂=9,8÷12,1.

Однако проведенные исследования привели к выводу, что способ КИВЦЭТ не может быть рекомендован для переработки Филизчайских коллективных медно-свинцово-цинковых концентратов. Это связано с тем, что не достигнуто удовлетворительное извлечение металла в одноименные продук-

ты и шлаки, не являющиеся отвальными по содержанию в них меди, свинца и цинка; отмечено значительное размазывание цинка и свинца по всем продуктам плавки ввиду сложности состава коллективных концентратов [269].

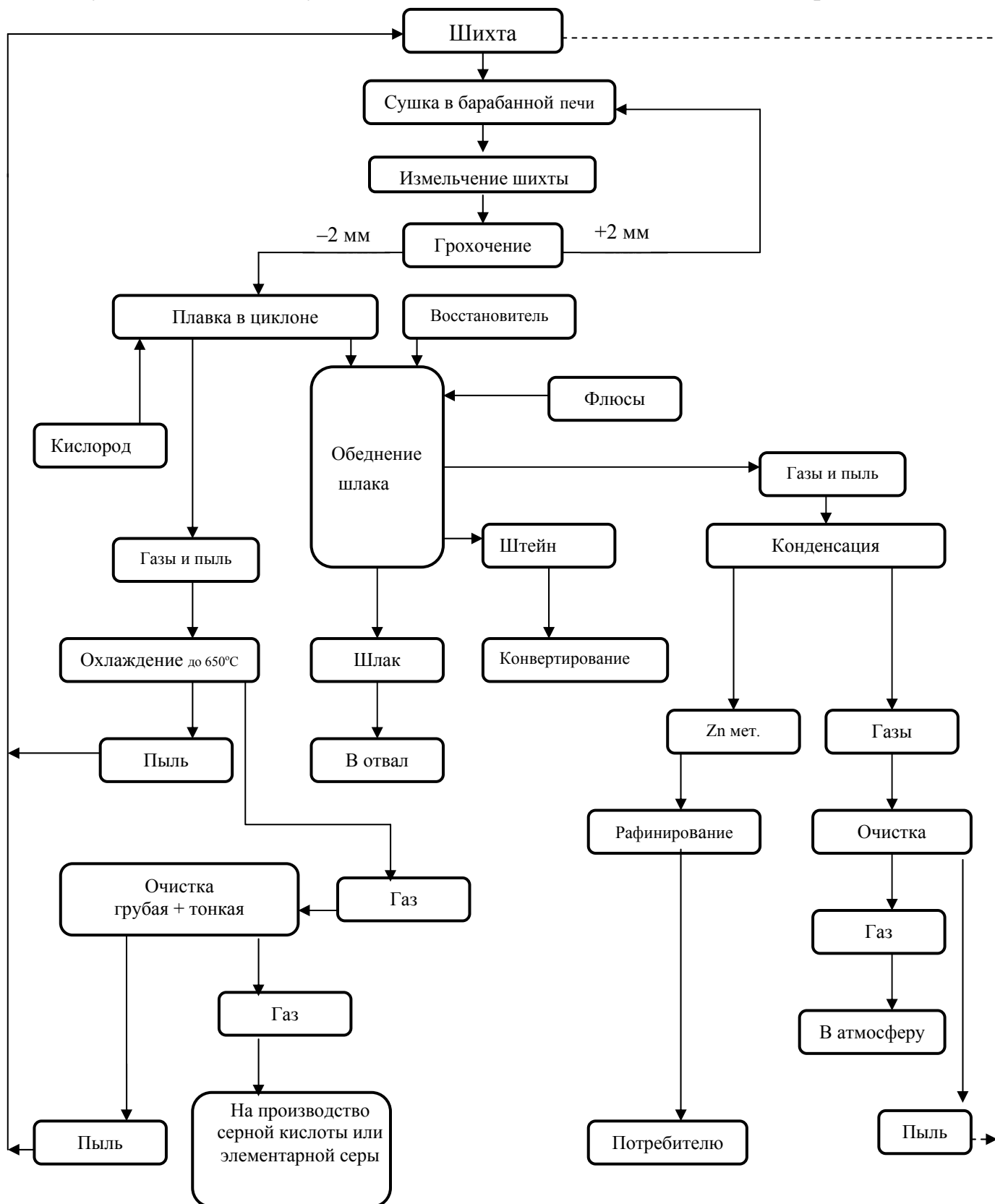


Рис.29. Технологическая схема КИВЦЭТ-ной плавки Филизчайского коллективного концентрата.

Автоклавное выщелачивание коллективных концентратов, осуществленное в лабораторных условиях, так же, как и при переработке руды по схеме хлоридовозгонки, требует длительного времени для инженерного оформления и отработки, и поэтому не может быть рекомендовано для промышленного проектирования [267].

Во ВНИИЦВЕТМЕТе была разработана схема прямой селективной флотации Филизчайских руд с последовательной флотацией меди, свинца и цинка в соответствующие концентраты. Полученный свинцовый концентрат имел следующий химический состав, %: Pb=37,57; Zn=7,54; Cu=0,23 при извлечении соответственно 65,72; 6,7 и 20%.

Авторы работы [257] рекомендуют предложенную ими схему селективной флотации меди, свинца и цинка при обогащении других полиметаллических руд.

Исследования флотационного обогащения Филизчайской руды были продолжены и усовершенствованы.

Из рассмотренных процессов к осуществлению в промышленном масштабе и внедрению полностью подготовлена схема флотационного обогащения Филизчайской руды в усовершенствованном режиме с получением стандартных селективных концентратов-медного, свинцового и цинкового, а также хвостов цинковой флотации, являющихся пиритным концентратом (рис.30) [270].

В таблице 22 приведены данные по распределению компонентов руды и состав продуктов обогащения.

Полупромышленные испытания флотационного обогащения Филизчайской руды проведены при совместном участии институтов ЦНИГРИ и ВНИИЦВЕТМЕТ на Гранитогорской опытной фабрике Каз ИМС [270].

Полностью отработаны и рекомендованы для проектирования обогатительной фабрики реагентный режим и аппаратурная схема.

Данная технологическая схема предусматривает дальнейшую переработку свинцового, медного и цинкового концентратов по стандартной технологии.

В соответствии с технологией, предусматривающей флотационное обогащение руды с получением селективных концентратов, ГКЗ утверждены запасы Филизчайского месторождения с правом на промышленное проектирование. Проведенный технико-экономический анализ и ТЭО постоянных кондиций руд Филизчайского месторождения показали возможность их рентабельной переработки по указанной схеме [271].

Сотрудниками института ЦНИГРИ в полупромышленном масштабе разработана комбинированная схема комплексной переработки пиритного концентрата (рис.31), предусматривающая его сульфатизирующий обжиг с

получением серной кислоты, шламов мокрой газоочистки, содержащих Se и Te, и гидрометаллургическую переработку железного огарка с извлечением цветных и благородных металлов.

Таблица 22

**Распределение компонентов руды по продуктам обогащения
и состав продуктов обогащения**

№ п/п	Компонент	Концентраты							
		Cu-концентрат		Pb-концентрат		Zn-концентрат		Пиритный концентрат	
		$\gamma=2,32$		$\gamma=4,20$		$\gamma=7,56$		$\gamma=85,92$	
		1*	2*	1	2	1	2	1	2
1	SiO ₂	0,52	0,16	0,07	0,04	0,30	0,30	8,80	99,5
2	TiO ₂	0,03	1,51	0,02	1,83	0,02	3,29	0,05	93,37
3	Al ₂ O ₃	0,10	1,73	0,10	3,13	>0,10	5,62	0,14	89,52
4	Fe ₂ O ₃	45,23	2,15	22,63	1,94	15,21	2,35	53,27	93,20
5	FeO	0,84	1,39	0,15	0,45	0,53	2,85	1,56	95,31
6	MnO	0,01	0,59	0,01	1,07	0,022	4,24	0,043	94,1
7	MgO	0,58	1,39	0,39	1,70	0,19	1,49	1,07	95,42
8	CaO	0,54	1,62	0,27	1,47	0,68	6,67	0,81	90,24
9	Na ₂ O	0,12	1,29	0,06	1,17	0,06	2,1	0,24	95,44
10	K ₂ O	0,19	1,64	0,06	0,94	>0,06	1,68	0,30	95,74
11	Вода	1,44	1,94	0,78	1,89	0,42	1,83	1,90	94,34
12	P ₂ O ₅	0,013	0,96	0,024	3,19	0,014	3,35	0,034	92,5
13	CO ₂	0,14	1,15	>0,10	1,49	>0,10	2,69	0,31	94,67
14	S _{общая}	38,83	2,14	28,84	2,89	35,33	6,37	43,26	88,60
15	Cu	17,30	56,74	2,44	14,48	0,42	4,49	0,20	24,29
16	Pb	2,92	2,27	47,40	66,77	1,30	3,29	0,98	27,67
17	Zn	3,57	1,75	4,10	3,64	44,7	71,52	1,27	23,09
18	S _{сульфид}	1,49	1,30	0,29	0,46	1,47	4,17	2,92	94,07
19	C _{органич.}	1,45	6,52	0,77	6,27	0,27	3,96	0,50	83,25
20	Cd	0,025	2,97	0,012	4,30	0,087	56,09	0,005	36,64
21	Bi	>0,002	0,98	0,002	1,78	0,004	6,39	0,005	90,85
22	Sb	0,05	4,09	0,22	32,60	0,01	2,67	0,02	60,64
23	Hg	0,00005	3,01	$3 \cdot 10^{-5}$	3,27	$25 \cdot 10^{-5}$	49,09	$2 \cdot 10^{-5}$	44,69
24	In	0,0141	4,91	$3,7 \cdot 10^{-4}$	2,33	$42 \cdot 10^{-3}$	47,64	$35 \cdot 10^{-4}$	45,12
25	Au	1,8 (г/т)	6,08	2,0 (г/т)	12,23	0,6 (г/т)	6,61	0,6 (г/т)	75,08
26	Ag	361,2 (г/т)	8,52	1217,2 (г/т)	51,96	89,3 (г/т)	6,86	37,4 (г/т)	32,66
27	Se	0,0023	1,48	0,0094	11,04	0,0005	1,06	0,0036	85,48
28	Te	н/обн.	—	0,0003	0,52	н/обн.	—	$29 \cdot 10^{-4}$	99,48
29	Co	0,21	1,38	0,015	1,79	0,008	1,72	0,039	95,11

Примечание: γ - выход продукта от всей руды, подвергаемой переработке, %.

1* - содержание, %; 2* - извлечение, %

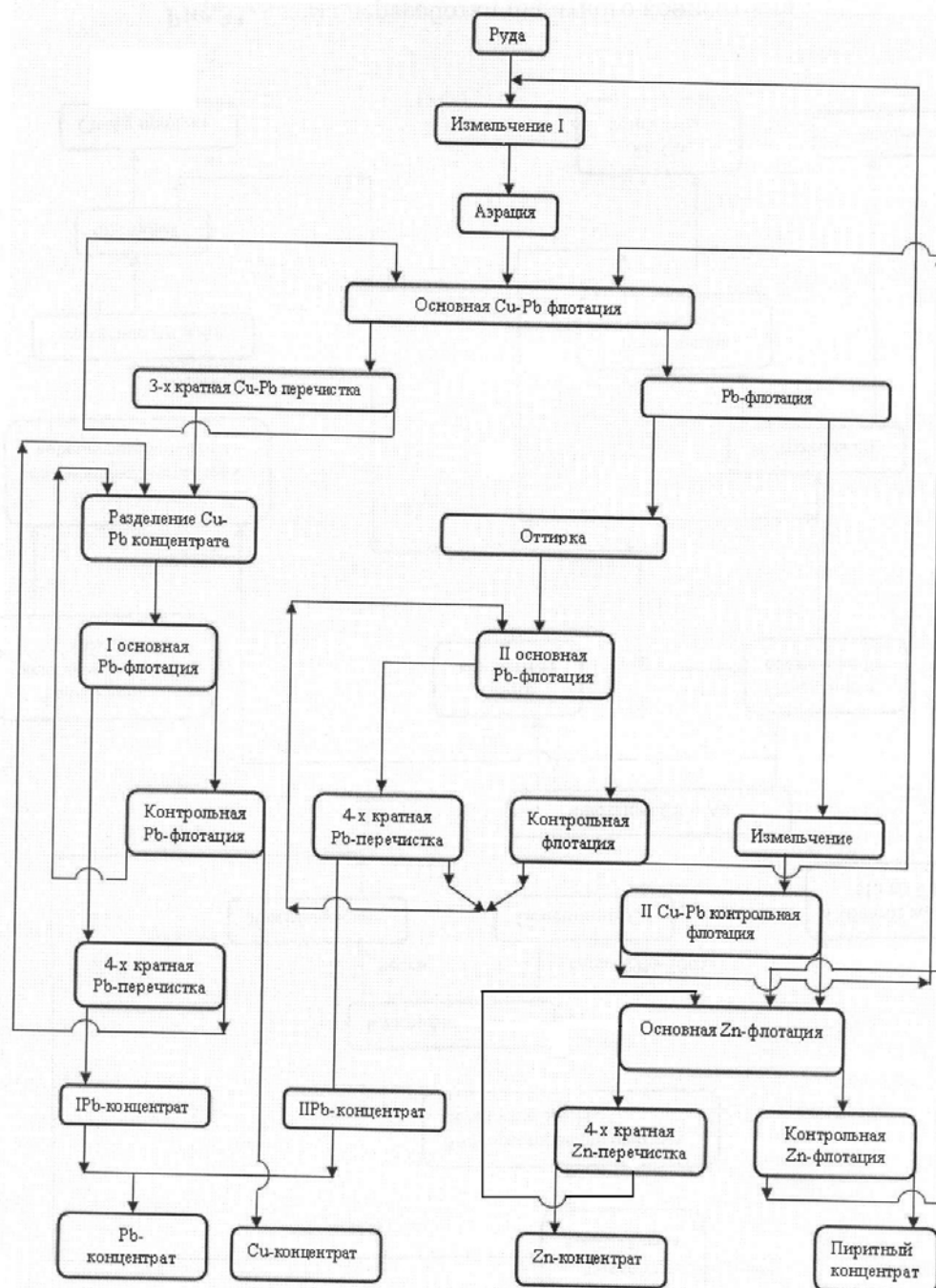


Рис.30. Принципиальная схема флотационного обогащения Филизчайской руды.

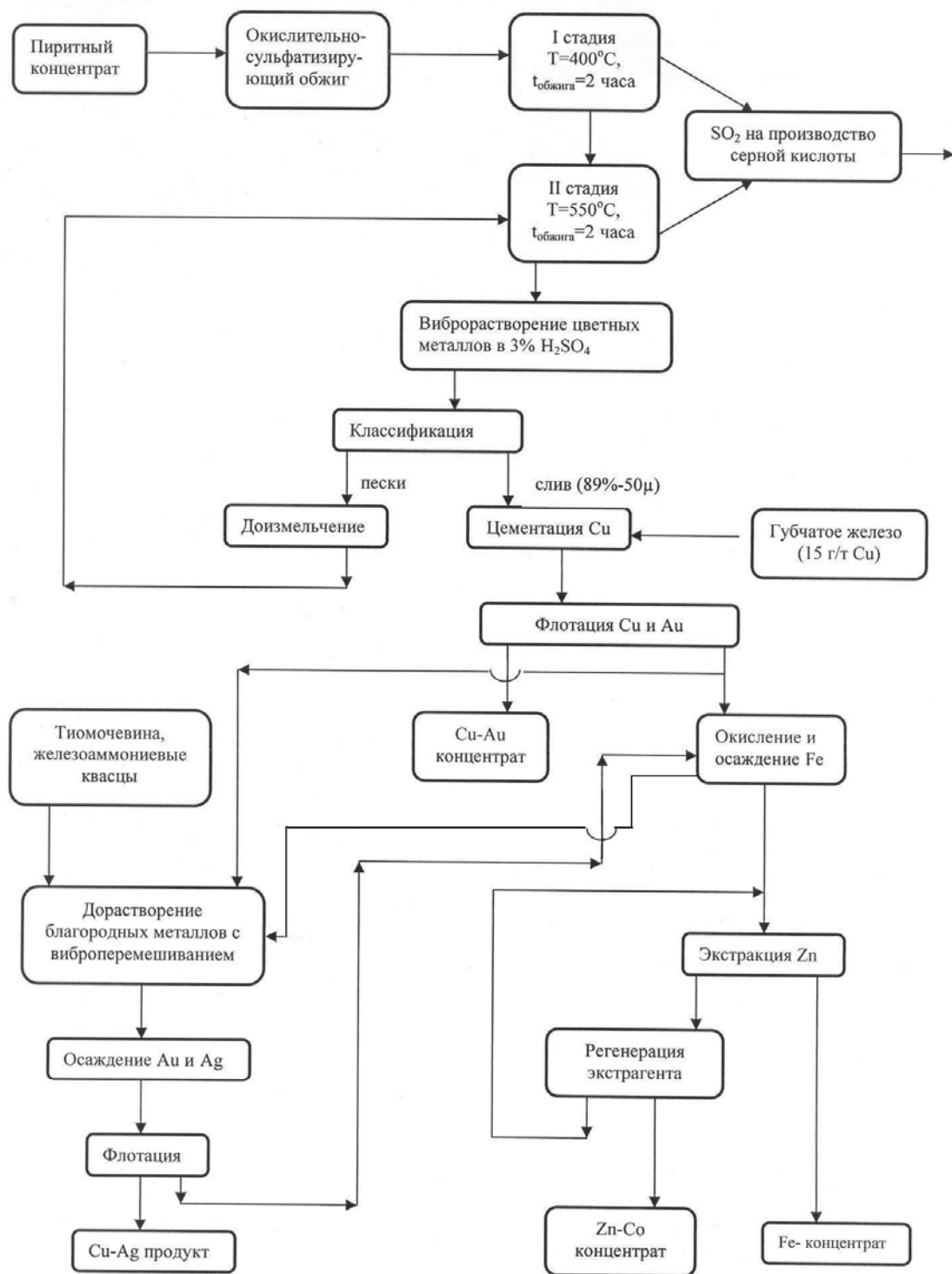


Рис.31. Схема переработки пиритного концентрата.

При гидрометаллургической переработке огарка с учетом переработки возгонов получены следующие продукты [270]:

- а) цементная медь с содержанием 82,16% Cu при извлечении 87,6%;
- б) свинцовый концентрат с содержанием 57,4% Pb при извлечении 95,6%;
- в) цинковый концентрат при содержании 55,5% Zn при извлечении 85,8%;
- г) цинковый электролит при содержании 42 г/л Zn и 100 мг/л Co с извлечением Zn 80,4 % и Co – 81,5%;
- д) кондиционный железный концентрат с содержанием, %: 60,3 Fe, 0,03 Cu; 0,09 Zn; 0,02 Pb при извлечении железа – 88,4%;
- е) железный промпродукт для цементной промышленности с содержанием, %: Fe – 48; Cu – 0,12; Pb – 0,16; Zn – 0,72.

Схема обеспечивает безотходное производство, предусматривает регенерацию и повторное использование всех стоков [271].

При получении свинцовых концентратов на стадии обогащения значительное количество пирита переходит в концентраты. Попытки получить более богатые по свинцу концентраты приводят к значительным потерям свинца в стадии обогащения. Поэтому считается целесообразной и экономически оправданной переработка высокопиритистых свинцовых концентратов менее богатых по свинцу, но с большим его извлечением в концентрат.

Наша работа (главы 3–5) посвящена исследованиям в области отдельной комплексной переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, полученного при флотационном обогащении Филизчайской руды по классическому для технологии свинца пирометаллургическому способу, включающему агломерирующий обжиг шихты и восстановительную плавку агломерата (рис.3) [27,31,32]. Полученные нами результаты использованы при внедрении технологии комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов на Чимкентском свинцовом заводе [28, 30, 33].

ГЛАВА 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-АГЛОМЕРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО СУЛЬФИДНОГО СВИНЦОВОГО КОНЦЕНТРАТА ФИЛИЗЧАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Одним из основных направлений развития свинцового производства является повышение его эффективности путем совершенствования и интенсификации процесса окислительно-агломерирующего обжига свинцового концентратов, предусматривающее, в первую очередь, развитие теоретических исследований макрокинетики и механизма окислительных процессов, химизма и физико-химических превращений сульфидных свинцовых концентратов. Настоящие исследования посвящены этой проблеме.

Нами проведены теоретические исследования в области макрокинетики окислительно-агломерирующего обжига высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата с целью раскрытия химической сущности процесса, выяснения наиболее вероятного механизма его протекания, определения влияния различных факторов на скорость окисления концентрата.

Макрокинетика является теоретической основой химической технологии [272]. Термин «макрокинетика» впервые введен в химико-технологическую терминологию Д.А.Франк-Каменецким в 1947 году [273].

В отличие от классической химической кинетики, исследуемой на молекулярном уровне, макрокинетика изучает явления на уровне агрегатов молекул, капель, пузырей, то есть макрочастиц, с учетом физических факторов, протяженность действия которых превышает размеры химического превращения на уровне молекул [272]. Многолетний исследовательский опыт ученых свидетельствует о том, что «... изучение механизма и кинетики гетерогенных процессов ... представляет собой сложнейшую задачу, для решения которой нужна мобилизация многих отраслей науки-химии, физики, физхимии..., математики и т.д.» [274].

В данной главе представлены полученные нами результаты.

3.1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И УСТАНОВКИ

Методика исследования и аппаратура для исследования кинетики окислительно-агломерирующего обжига свинцового концентрата и шихты

Макрокинетика окислительно-агломерирующего обжига Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и шихты изучалась комплексным методом, включающим анализ обжиговых газов для определения изменения степени десульфуризации в течение процесса (рис.32), а также вещественный

анализ и фазовые превращения исследуемых концентрата, шихты и продуктов их окисления, полученных при использовании установки, схема которой представлена на рис.33.

Вещественный состав Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и шихты, а также продуктов их окисления исследовался методами химического, фазового химического, минералогического, микро-рентгено-спектрального, рентгенофазового, инфракрасной спектроскопии, спектрального, атомно-абсорбционного, полярографического и экстракционно-фотометрического анализов.

Содержание свинца в свинцовом концентрате, агломерате и продуктах обжига определялось объемным хроматным, железа-йодометрическим, цинка-комплексометрическим, меди-йодометрическим [275], диоксида кремния-весовым, оксида кальция – объемным [276], серы – весовым [277] методами химического анализа. Фазовый химический анализ на соединения свинца в свинцовом концентрате проведен согласно методике [278], а в свинцовом агломерате – по методике [277].

Методом инфракрасной спектроскопии исследован состав силикатов свинца в агломерате.

Фазовый химический анализ на соединения серы в свинцовом концентрате и продуктах его обжига осуществлялся по методике [277].

Содержание микропримесей в свинцовом концентрате, агломерате, а также в пылях и возгонах агломерирующего обжига определялось с помощью спектрального метода анализа. Содержание меди и цинка в пылях и возгонах определялось полярографическим методом, свинца и серы – так же, как и в свинцовом концентрате. Серебро в свинцовом концентрате и агломерате определялось при использовании экстракционно-фотометрического [279, 280], атомно-абсорбционного [281] методов анализа, а также пробирного анализа методом тигельной плавки [282].

Висмут в свинцовом концентрате и агломерате определялся с помощью фотометрического и комплексометрического методов анализа [283].

Серебро и висмут в пылях и возгонах агломерирующего обжига определялись при использовании атомно-абсорбционного и спектрального методов анализа.

Фазовый химический анализ свинцового концентрата на соединения серебра проведен по методике химического фазового анализа серебра в галените [284]. Количественное определение серебра по фазам проводилось атомно-абсорбционным методом. Исследование форм нахождения серебра в свинцовом агломерате проводилось с помощью микрорентгеноспектрального метода анализа.

Метод исследования макрокинетики окислительно-агломерирующего обжига сульфидного свинцового концентрата и шихты основан на поглощении раствором перекиси водорода (5-10% H_2O_2) и окислении в жидкой фазе сернистого ангидрида (выделяющегося при сжигании сульфидов, и термической диссоциации сульфатов) до серного ангидрида и далее до серной кислоты и периодическом титровании образующейся при

этом серной кислоты раствором едкого натра в присутствии индикатора-метилоранжа [285].

При исследовании макрокинетики окислительно-агломерирующего обжига сульфидного свинцового концентрата и шихты использовались рентгенофазовый и минералогический методы анализа свинцового концентрата, шихты и продуктов их окисления.

Пористость агломерата, полученного на лабораторной установке, определялась по методике [286].

Прочность при сжатии гранул шихты агломерирующего обжига и агломерата определялась по методике [287].

Устройство для определения прочности гранул при сжатии представляет собой штатив со столиком и штоком, укрепленном на штативе и перемещающемся в вертикальном направлении. В емкость, установленную на штоке, засыпается дробь до тех пор, пока гранула, на которую опущен шток, не разрушится. Масса емкости дроби и штока в момент разрушения гранулы определяет ее прочность при сжатии.

Минералогические исследования свинцового концентрата проведены под микроскопом «Laborlück» фирмы «Opton», а продуктов окислительно-агломерирующего обжига концентрата и шихты – под микроскопом «МИМ-8» в отраженном свете при увеличении.

Рентгенофазовый анализ свинцового концентрата и продуктов обжига концентрата и шихты осуществлен на дифрактометре «Дрон – 2,0». Условия съемки: $U = 34$ кв, $I = 20$ ма, $Cu_{K\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон $10 \div 70^\circ$.

Количественный микрорентгеноспектральный анализ проводился на микроанализаторе «Сомевах» фирмы «Самеса». Режим анализа: $U = 25$ кв, $I = 25$ ма, диаметр зонда 1,5–2 мм. Усреднение интенсивности рентгеновского излучения проводилось по пяти параллельным измерениям с экспозицией 10 с. Относительные интенсивности пересчитывались в концентрацию по программе «Самара» на ЭВМ ЕС-1022.

Эталонами сравнения служили синтетические $CuFeS_2$, Sb_2S_3 , ZnS , химически чистое серебро.

Анализ методом инфракрасной спектроскопии проведен на спектрометре «UR – 20» фирмы «Carl Zeiss Jena» методом прессования образца с KBr.

Полуколичественный спектральный анализ выполнен на спектрографе ИСП – 28.

Полярографический анализ проводился на осциллографическом полярографе ПО-51–52.

Определение серебра методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводилось на приборе фирмы «Hitachi» модель 207.

Фотометрическое определение серебра осуществлялось на фотоэлектроколориметре ФЭК–56.

Дифференциально-термический анализ процессов окисления Филиз-чайского свинцового концентрата и шихты выполнен на дериватографе «МОМ» системы F.Paulik, I.Paulik, L.Erdey при изотермическом нагреве со

скоростью 5 град./мин в проточном воздухе в интервале температур 20-1000⁰С.

Грануляция свинцового концентрата и шихты проводилась на барабанном грануляторе.

Подготовка, расчет и окатывание шихты для исследования кинетики окислительно-агломерирующего обжига Филизчайского свинцового концентрата в лабораторных условиях проводились так же, как и при осуществлении процесса в укрупненно-лабораторных условиях на аглочаше (глава 4.1.).

Установка для исследования кинетики обжига свинцового концентрата и шихты

Электропечь типа СШОЛ (2) использовалась для обогрева реактора, изготовленного из кварца (1). Температура внутри печи измерялась платиноподий – платиновой термопарой (4). Автоматическое регулирование и регистрация температуры осуществлялись с помощью электронного потенциометра (6) ЭПВ 2–15. Необходимая скорость подачи воздуха–окислителя обеспечивалась с помощью микрокомпрессора (12), измерялась ротаметром (11) и регулировалась с помощью крана (14). На пути окислителя помещена осушительная U-образная трубка с гранулированным CaCl_2 (10).

Схема установки для исследования кинетики обжига свинцового концентрата и шихты представлена на рис.32.

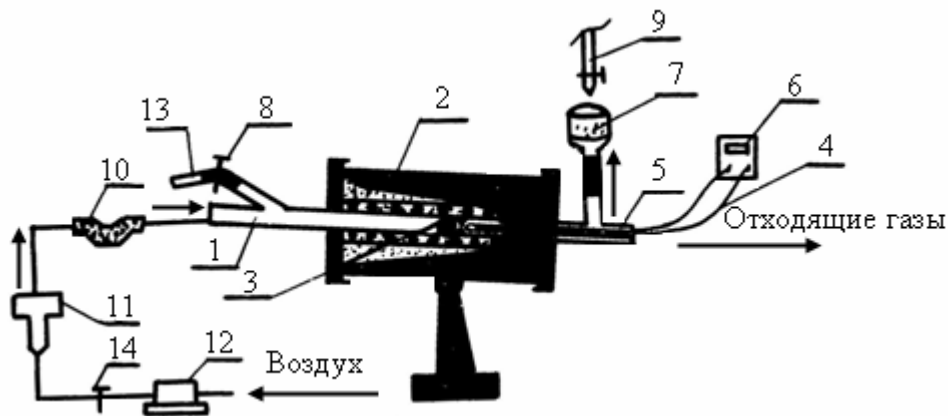


Рис.32. Схема установки для исследования кинетики обжига свинцового концентрата и шихты:

- 1 – реактор; 2 – электропечь; 3 – гранула концентрата (или шихты); 4 – термопара; 5 – карман для термопары; 6 – потенциометр; 7 – поглотительная емкость; 8 – зажим; 9 –бюретка с 0,1 N раствором NaOH для титрования; 10 – осушительная трубка; 11 – ротаметр; 12 – микрокомпрессор; 13 – ампула; 14 – кран.

Порядок проведения опыта следующий.

В начале опыта навеска концентрата или шихты в виде гранулы (3) помещалась в ампулу (13), находящуюся вне зоны нагрева, и соединенную с реактором резиновой трубкой с зажимом (8).

При достижении необходимой температуры в реакторе устанавливалась необходимая скорость подачи воздуха. В поглотительную емкость (7), которая представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд с дном из стеклянного фильтра, наливался 5–10%-ный раствор перекиси водорода (около 30 мм), добавлялся индикатор – метилоранж (2–3 капли). Затем открывался зажим (8) и гранула (3) загружалась в реакционную зону реактора. В дальнейшем проводилось периодическое титрование серной кислоты, образующейся при барбатаже отходящих обжиговых газов через раствор перекиси водорода, и регистрация времени по секундомеру и количества израсходованного 0,1 N раствора NaOH.

Степень десульфуризации (α) определялась как процентное отношение выгоревшей серы к общей.

Установка для получения продуктов обжига свинцового концентрата и шихты

Для получения продуктов обжига свинцового концентрата и шихты использовалась установка, схема которой представлена на рис. 33.

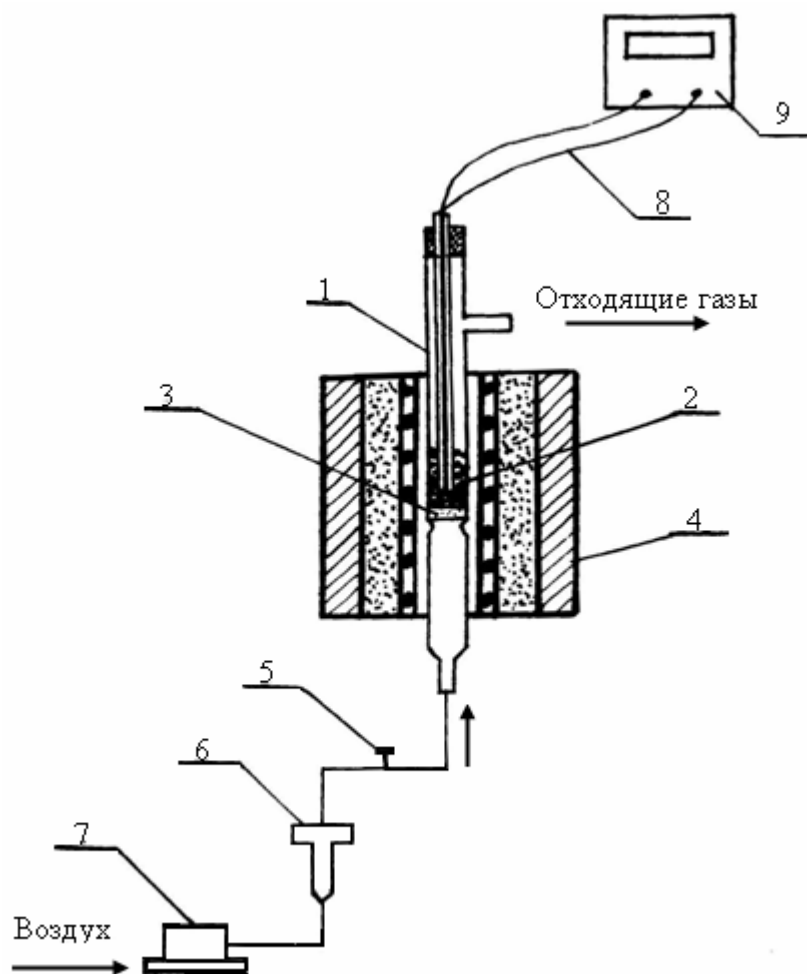


Рис.33. Схема установки для получения продуктов обжига свинцового концентрата и шихты:

1 – кварцевый реактор; 2 – гранулы концентрата (или шихты);
3 – шамотная перегородка; 4 – электропечь; 5 – кран; 6 – ротаметр;
7 – микрокомпрессор; 8 – термопара; 9 – потенциометр.

Кварцевый реактор (1) нагревался с помощью электрической печи (4). В середине реакционной зоны реактора установлена воздухораспределительная пористая перегородка из шамота (3). Окислитель-воздух подавался в реактор с помощью микрокомпрессора (7).

Скорость воздуха измерялась ротаметром (6) и регулировалась краном (5). Температура в печи измерялась платиноводородной – платиновой термопарой (8), автоматически регулировалась и регистрировалась с помощью электронного потенциометра (9) ЭПВ 2–15. Порядок проведения опыта изложен ниже.

Гранулы свинцового концентрата или шихты (2) загружались в реактор. Нагрев реактора, сопровождающийся подачей воздуха-окислителя, осуществлялся до температуры в реакционной зоне, меньшей примерно на 200⁰С необходимой температуры, которая в дальнейшем обеспечивалась за счет тепла, выделяемого при экзотермических реакциях окисления сульфидов, входящих в состав концентрата.

Дальнейшая корректировка температуры и её поддержание в течение необходимого времени проводились по ходу эксперимента.

Окончание опыта определялось расчетным путем на основе полученных кинетических зависимостей степени десульфуризации концентрата и шихты от продолжительности окисления и расхода окислителя, а также по отсутствию сернистого ангидрида в отходящих газах.

3.2. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФИЛИЗЧАЙСКОГО СВИНЦОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Филизчайский сульфидный свинцовый концентрат имеет следующий химический состав, %:

Pb=40,36÷42,60; Fe=17,55÷19,27; $S_{\text{общ.}}=27,68\div28,39$; $S_{\text{сульфат.}}=1,38\div1,42$; Zn = 4,80 ÷ 5,44; Cu = 1,50 ÷ 1,92; Ag = 1100 ÷ 1200 г/т; Bi = 0,1; SiO₂ = 1,3 ÷ 1,5; CaO = 0,01; Sb = 0,05 ÷ 0,06; Cd = 0,02 ÷ 0,04; As = 0,01 ÷ 0,05; Sn = от следов до 0,005; Se = 0,009; Au – следы; Te – следы; Tl – следы.

Исследуемый высокожелезистый Филизчайский сульфидный свинцовый концентрат отличается повышенным содержанием сульфидной серы в виде пирита, а также минералов серебра и висмута.

В результате минералогического исследования было обнаружено, что Филизчайский свинцовый концентрат состоит из зерен рудных минералов: галенита (50 ÷ 60%), пирита (35 ÷ 39%), халькопирита (около 10%), сфалерита (7,2 ÷ 8,5 %), в небольших количествах обнаружено присутствие блеклой руды, акантита, пирротина, ковеллина. Рудные минералы образуют свободные зерна и сростки между собой, количество последних составляет 30% от общего количества рудных минералов. Наиболее часто встречаются

сростки галенита и пирита со всеми рудными минералами, размер которых колеблется от 0,006 до 0,1 мм.

Обнаруженное тесное и тонкое взаимное прораствание рудных минералов в свинцовом концентрате, а также малый размер зерен и сростков являются причинами, обуславливающими характерную особенность Филизчайских полиметаллических руд – их труднообогатимость.

Данные минералогического исследования свинцового концентрата подтверждаются результатами рентгенофазового анализа, который выявил наличие галенита и пирита, как основных составляющих исследуемого свинцового концентрата, а также англезита, сфалерита и халькопирита (рис.34).

С помощью химического фазового анализа исследуемого свинцового концентрата на свинец также установлено, что последний в основном представлен галенитом (табл.23) и, весьма редко, англезитом и церусситом.

В галените изучены характер распределения и формы содержания серебра. Установлено, что серебро распределено крайне неравномерно в виде собственных минеральных форм. Учитывая минералогический состав концентрата и данные его фазового химического анализа на серебро, можно предположить, что минералами серебра, образующими микровключения в галените (размером до 1 мк), являются блеклая руда и акантит (табл.23).

Таблица 23

**Результаты фазового анализа свинцового концентрата на соединения
свинца и серебра**

Содержание форм свинца, %				Содержание форм серебра, г/т				
Pb сульфид.	Pb сульфат.	Pb карбонат	Pb общ.	Ag изоморф.	Ag сульфид, Ag ₃ SbS ₄ , Ag ₃ AsS ₄	Ag самород.	Ag в блеклой руде	Ag общ.
36,78	3,10	0,48	40,36	32	500	46	490	1068
38,60	3,40	0,60	42,60	32	530	36	520	1118

При исследовании характера распределения серебра в галените установлено, что неравномерно распределенное серебро (0÷0, 01 вес.%) входит в галенит не изоморфно, а в виде собственных минеральных форм.

Блеклая руда в свинцовом концентрате, являясь основным носителем серебра, представлена тетраэдритом (Cu₁₂Sb₄S₁₃), образующим свободные зерна и сростки с пиритом, галенитом и халькопиритом. Количество серебра в тетраэдрите (по данным микрорентгеноспектрального анализа) непостоянно и колеблется от 0,15 до 7,51 вес.% (глава 5, табл.28).

Крайне неравномерное распределение серебросодержащих фаз в галените, их малый размер, редкая встречаемость блеклой руды и ее переменный состав являются причинами колебаний содержания серебра в концентрате [279].

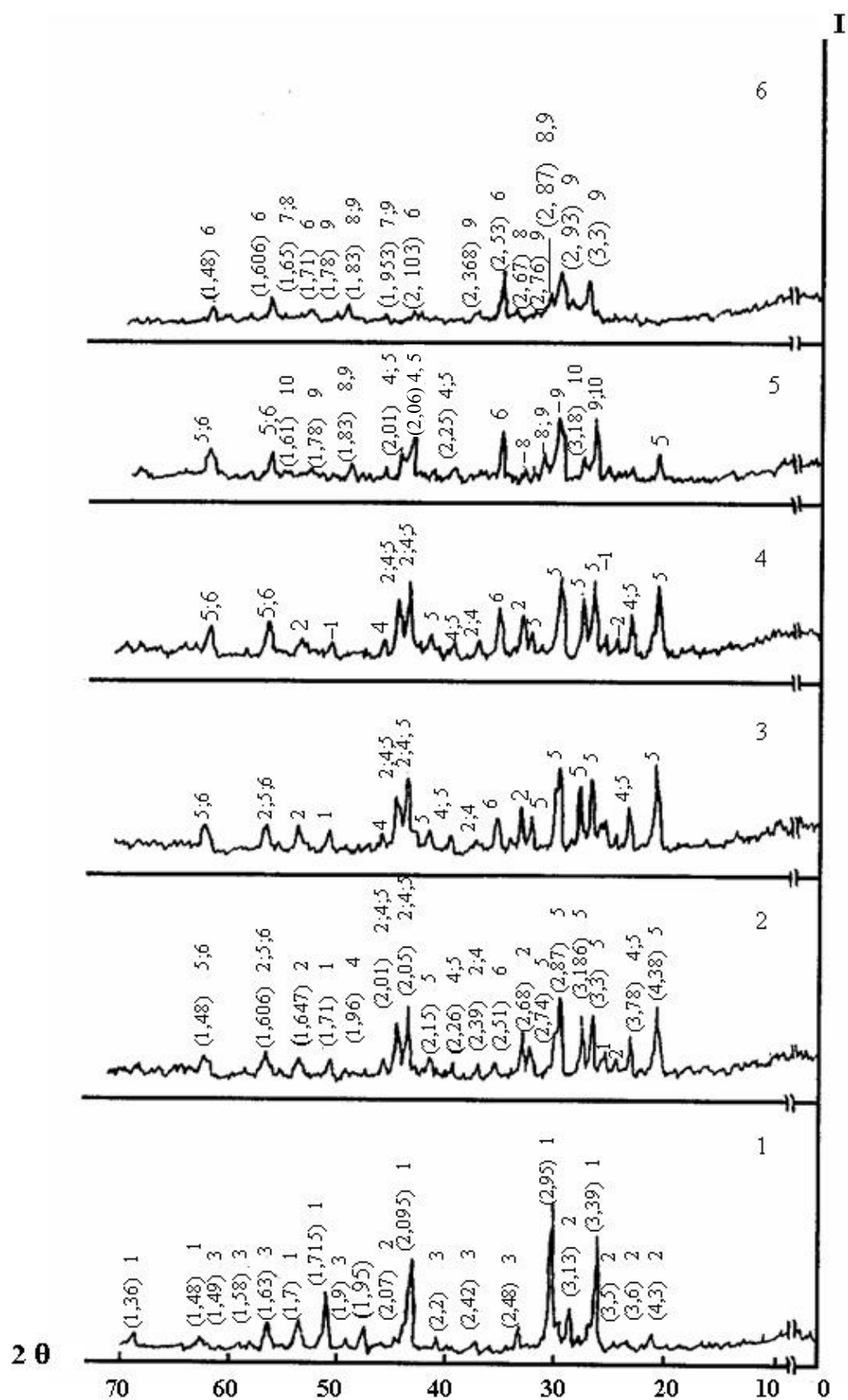


Рис.34. Дифрактограммы свинцового концентрата (1) и продуктов его обжига кислородом воздуха при температурах: 600⁰С (2), 700⁰С (3), 800⁰С (4), 900⁰С (5) и 1000⁰С (6).
Обозначения фаз: 1–PbS; 2–PbSO₄; 3–FeS₂; 4–PbO·PbSO₄; 5–α-2PbO·PbSO₄;
6 – FeO·Fe₂O₃; 7 – PbFe₂O₄; 8 – PbFe₄O₇; 9 – PbO; 10 – 4PbO·PbSO₄.

3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СВИНЦОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ШИХТЫ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-АГЛОМЕРИРУЮЩЕМ ОБЖИГЕ

Изучение химизма и физико-химических превращений свинцовых концентратов – многокомпонентных систем, состоящих из сульфидов, оксидов металлов и пороодообразующих минералов, при окислительно-агломерирующем обжиге связано с большими трудностями из-за сложности происходящих элементарных процессов.

Целью настоящих исследований, посвященных этой проблеме, представляющей определенный теоретический интерес, является изучение образования и взаимодействия отдельных фаз в процессе окислительно-агломерирующего обжига исследуемого высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата и шихты в зависимости от условий окисления, а также влияния первичных и промежуточных продуктов на ход процесса и характер получаемых продуктов.

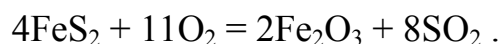
Проведены исследования химизма и физико-химических превращений Филизчайского свинцового концентрата и шихты при окислительно-агломерирующем обжиге с использованием дифференциально-термического, рентгенофазового и минералогического методов анализа.

Этим исследованиям сопутствовал минералогический анализ основных составляющих исследуемого свинцового концентрата – галенита и пирита, а также продуктов их окисления, позволяющий более полно раскрыть сущность происходящих фазовых превращений. Галенит руды Садонского месторождения содержал примеси пирита, сфалерита и кварца (1,5%).

При нагреве исследуемого сульфидного свинцового концентрата в потоке воздуха на термограмме (рис.35) наблюдается первый экзотермический эффект с максимумом при 280⁰С, связанный с началом окисления пирита, определяющего воспламенение исследуемого свинцового концентрата, как сульфид, имеющий наиболее низкую температуру воспламенения из всех сульфидов, входящих в состав свинцового концентрата [288].

Экспериментальными исследованиями Косни [109] показано, что при температуре 250÷290⁰С возможна реакция прямого окисления пирита, характерная для температур, меньших температуры воспламенения сульфидов железа: $\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$.

При температурах выше 290⁰С протекает реакция, способствующая воспламенению пирита:



Следует отметить, что в наших исследованиях, как и в работе [289], не наблюдается убыли массы пробы концентрата при повышении температуры

от 280 до 400⁰С. Это свидетельствует о том, что наряду с окислением пирита, вероятно, протекает его диссоциация. Диссоциация пирита, наблюдаемая при температуре выше 300⁰С, протекает стадийно [290]: первоначально образуется пирротин:



затем пирротин диссоциирует с образованием сернистого железа и паров серы:

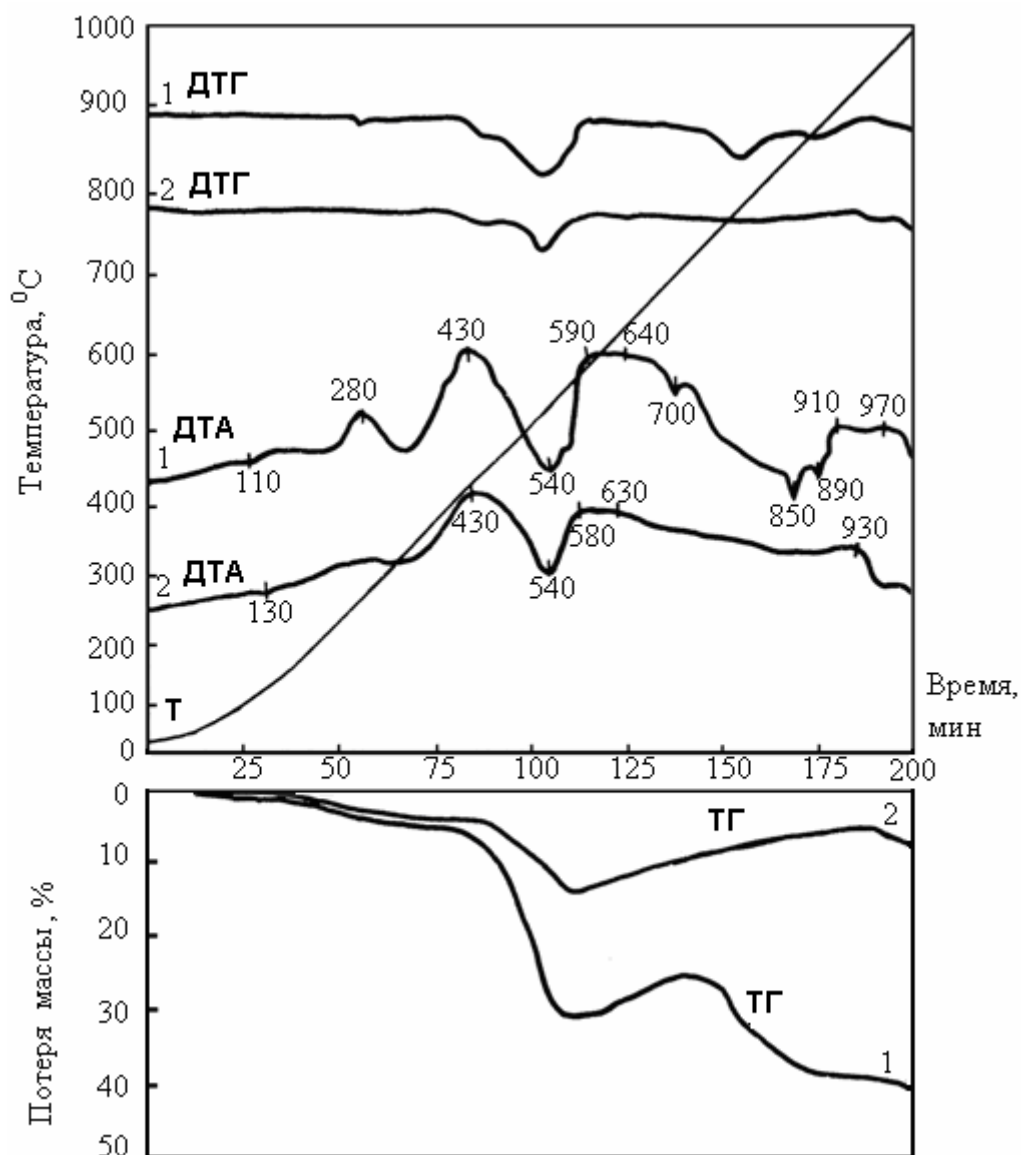
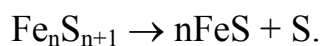
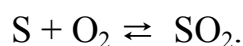
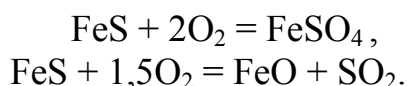


Рис.35. Термограммы нагрева свинцового концентрата (1) и шихты (2) в потоке воздуха.

Выделяющиеся при диссоциации пары серы в окислительной атмосфере окисляются до сернистого ангидрида [12]:



При этом происходит окисление сернистого железа по реакциям [64, 110]:



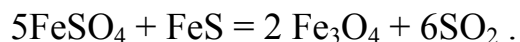
Образование FeSO_4 подтверждается работами [289, 290].

С увеличением температуры выше 300°C интенсифицируется процесс окисления пирита, пирротина и сернистого железа, что отражается на кривой ДТА более значительным по величине экзотермическим эффектом с максимумом при 430°C .

Косни показал, что, начиная с 380°C , протекают реакции окисления пирита с получением оксида железа (FeO) и магнетита (Fe_3O_4) [109].

Уменьшение массы при температуре выше 400°C , сопровождающее экзотермический эффект с максимумом при 430°C , может быть связано с дальнейшим окислением пирита, а также с разложением ранее образовавшихся сульфатов двух- и трехвалентного железа, протекающим с большей скоростью в присутствии FeS [109].

В присутствии FeS разложение FeSO_4 происходит при более низкой температуре ($280\div 350^\circ\text{C}$):



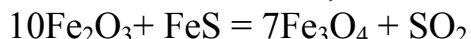
А.И.Окунев и Л.А. Поповкина [291] отметили начало протекания этой реакции около 470°C .

В ряде работ показано, что в присутствии сульфидов термическая диссоциация сульфатов интенсифицируется [109].

Непрерывное уменьшение массы на кривой ТГ при дальнейшем нагреве пробы свинцового концентрата до 570°C , которому отвечают отклонение кривой ДТГ и эндотермический эффект на кривой ДТА с максимумом при 540°C , является, вероятно, следствием диссоциации остаточного пирита до пирротина и сернистого железа [289, 290], дальнейшего окисления продуктов диссоциации пирита и разложения сульфатов железа [81], а также взаимодействия сернистого железа с гематитом.

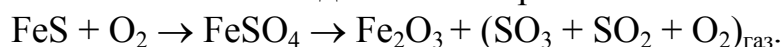
Образование пирротина на поверхности пирита наблюдается при окислении последнего в температурном интервале $500\div 700^\circ\text{C}$ (рис. 36 б, в, г). Элементарная сера, полученная при диссоциации пирита до пирротина, идентифицирована на дифрактограмме пылей и возгонов, полученных в процессе агломерирующего обжига исследуемой шихты (рис.67, глава 4).

Работы Л.Веллера, Ф.Мартина, Э.Шмидта, Э.Дипшлага и Э.Горна, В.И.Смирного и А.А.Веселовского [81], посвященные исследованию взаимодействия сернистого железа с гематитом, показали, что реакция:

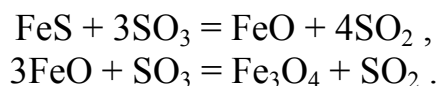


протекает полностью уже при $850\div 900^\circ\text{C}$.

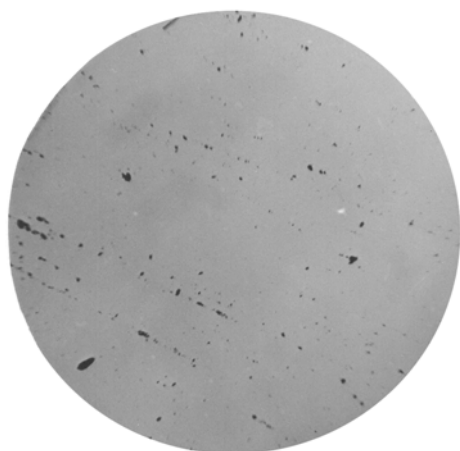
При окислении сернистого железа возможно образование сульфатов двух – и трехвалентного железа и их дальнейшее разложение по схеме:



Сернистое железо может окисляться кислородом сернистых газов по схеме [110]:



Конечными продуктами окисления пирротина являются магнетит и оксид железа в различных соотношениях в зависимости от избытка воздуха,



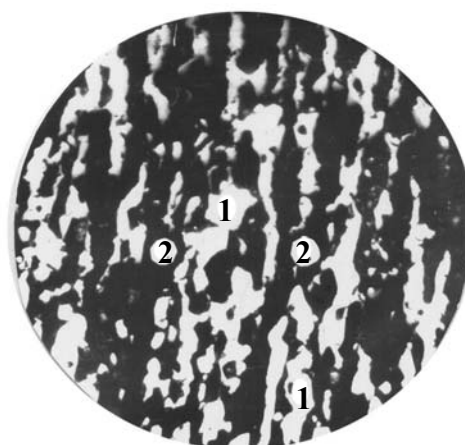
а



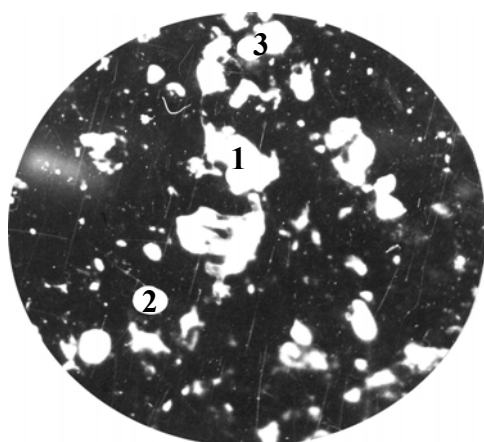
б



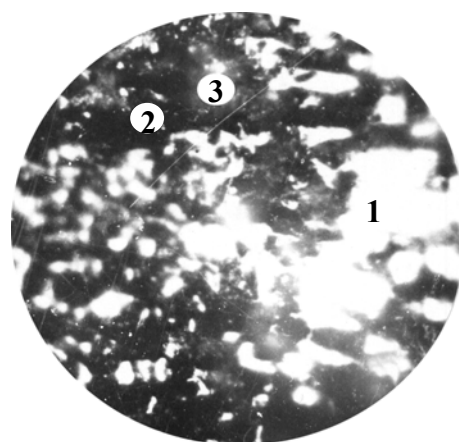
в



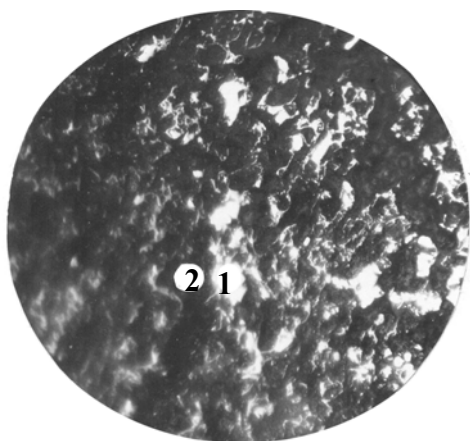
г



д



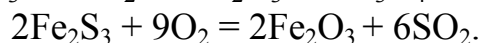
е



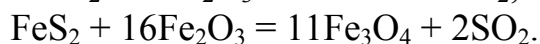
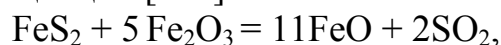
ж

Рис.36. Микроструктура проб пирита (а) и продуктов его обжига при 500⁰С (б), 600⁰С (в), 700⁰С (г), 800⁰С (д), 900⁰С (е) и 1000⁰С (ж). Свет отраженный; увеличение 160×(а,г) и 340×(б, в, д, е, ж); а -исходный пирит; б, в, г -1-пирит, 2 – пирротин; д -1-оксид железа, 2- пирротин, 3 – закись железа; е - 1- гематит, 2 – пирротин, 3 – закись железа; ж - 1- гематит, 2 –пирротин.

количества неокислившегося сернистого железа и сульфатов в огарке [109]:



Продукты окисления могут взаимодействовать с остаточным пиритом, что способствует его диссоциации [290]:



Увеличение массы пробы свинцового концентрата при его нагреве от 570 до 720⁰С сопровождается экзотермическим эффектом, вызванным заметным развитием реакций окисления галенита, входящего в состав исследуемого свинцового концентрата. На дифрактограммах продуктов обжига свинцового концентрата идентифицированы последовательные фазовые превращения галенита (рис.34). Первичными продуктами окисления галенита при 600⁰С являются PbSO₄ и PbO·PbSO₄; при 700⁰С отмечено образование α-2PbO·PbSO₄.

Минералогическими исследованиями на поверхности галенита, обожженного при 600÷1000⁰С, обнаружен налет окисульфатов свинца (рис.37, б-е). При температуре выше 700⁰С в микроструктуре огарка идентифицировано появление глета (PbO) (рис.37, в).

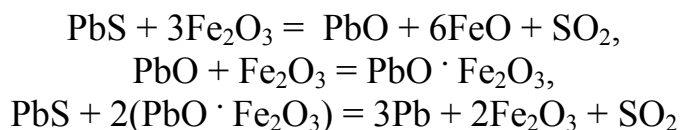
В интервале температур 570÷720⁰С получают также интенсивное развитие реакции окисления остаточного пирита и продуктов его диссоциации кислородом воздуха. Оксиды железа являются основным продуктом этих реакций. При температуре выше 650⁰С гематит образует с оксидами железа, свинца, цинка и меди ферриты nMeO · mFe₂O₃ [64].

На дифрактограммах продуктов окислительного обжига свинцового концентрата в интервале 600÷1000⁰С идентифицирован магнетит (рис.34). Образование магнетита установлено также в продуктах окисления

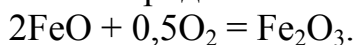
исследуемого галенита, содержащего примеси пирита в интервале 600÷1000⁰С (рис.37 б,в,г,е).

Незначительный эндотермический эффект на кривой ДТА при 700⁰С отражает процесс диссоциации остаточного пирита в токе воздуха, который завершается, в основном, при 680÷700⁰С [289].

При дальнейшем нагреве свинцового концентрата от 720 до 900⁰С в интервале 750÷900⁰С на кривой ТГ наблюдается уменьшение массы, протекающее особенно интенсивно до 790⁰С вследствие разложения образовавшихся сульфатов железа, а также взаимодействия оксида железа с сульфидом железа с образованием магнетита [109, 289], отразившихся на кривой ДТА эндотермическими эффектами с максимумами при 850⁰С и 890⁰С. При 800÷1000⁰С интенсивно развиваются реакции взаимодействия сульфида свинца с оксидом железа с образованием плюмбоферрита и закиси железа, а также достаточно быстро протекают реакции взаимодействия остаточного галенита с плюмбо-ферритом [59]:



и пирротина с гематитом с образованием магнетита [109]. Оксид двухвалентного железа в ходе обжига продолжает окисляться до Fe₂O₃ [64]:



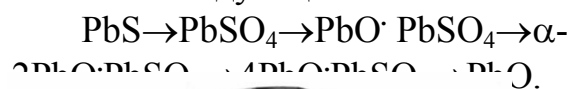
При температуре ниже 1000⁰С в окислительной атмосфере наиболее устойчив оксид трехвалентного железа (Fe₂O₃).

Минералогическим (рис.36, ж) и рентгенофазовым (рис.34) анализами установлено, что конечными продуктами окисления пирита являются магнетит и гематит. При дальнейшем увеличении температуры от 900 до 1000⁰С на термограмме окисления свинцового концентрата отмечен экзотермический эффект с максимумом при 910⁰С, являющийся следствием фазовых превращений свинца, сопровождающихся весьма небольшим изменением массы пробы до 970⁰. На дифрактограмме свинцового концентрата, обожженного при 900⁰С, отмечено образование 4PbO·PbSO₄ и PbO (рис.34).

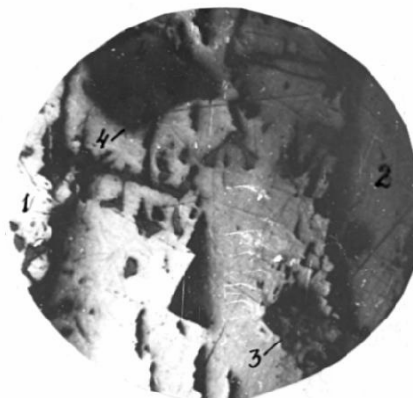
Начиная с 970⁰С, на кривой ТГ наблюдается уменьшение массы пробы свинцового концентрата, что, вероятно, связано с диссоциацией сульфатов свинца (PbO · PbSO₄, α-2PbO · PbSO₄, 4PbO · PbSO₄) до оксида свинца и возгонкой PbO. На дифрактограмме свинцового концентрата, обожженного при 1000⁰С свинец представлен, в основном, оксидом свинца и ферритами свинца – плюмбоферритом (PbFe₄O₇), магнетоплюмбитом (PbO·6Fe₂O₃), PbFe₂O₄ (рис.34).

Результаты минералогического анализа продуктов окисления галенита также свидетельствуют об увеличении интенсивности образования PbO и окисульфатов с ростом температуры от 600 до 1000⁰С (рис.37, б-е).

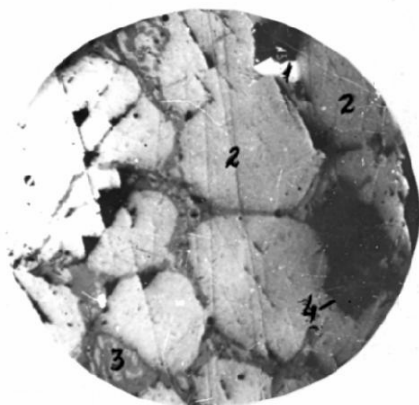
Таким образом, нами установлено, что окисление галенита, входящего в состав свинцового концентрата, протекает по следующей схеме:



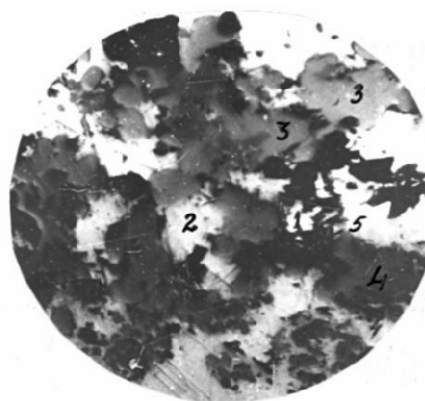
а



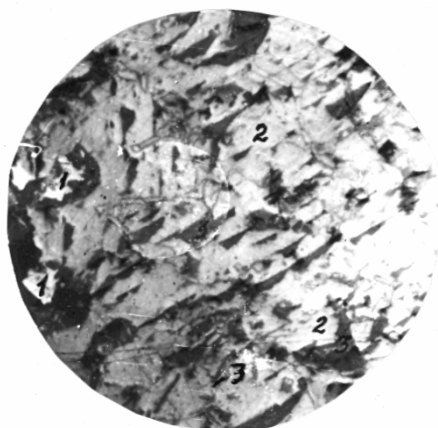
б



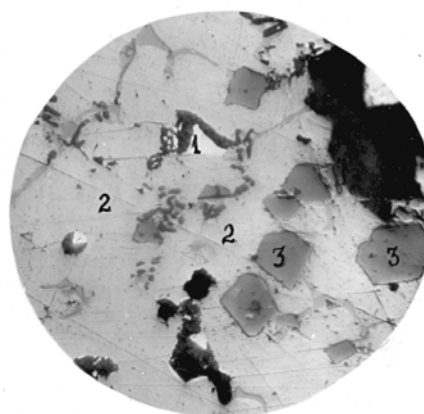
в



г



д



е

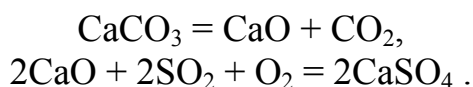
Рис.37. Микроструктура проб галенита (а) и продуктов его обжига при 600⁰С (б), 700⁰С (в), 800⁰С (г), 900⁰С (д) и 1000⁰С (ж). Свет отраженный; увеличение 160х(а, г, д) и 340 х (б, в, е); а -1- галенит, 2 – сфалерит, 3 – кварц; б-1-оксисульфаты и оксид свинца, 2 –

свинцовые силикатные стекла, 3 - магнетит; в - 1-галенит, 2 –оксисульфаты и оксид свинца, 3 – свинцовые силикатные стекла, 4 – магнетит; г-1 – галенит, 2–оксисульфаты и оксид свинца, 3 – глет, 4 – магнетит, 5 – кварц; д-1– галенит, 2–оксисульфаты и оксид свинца, 3 – глет; е-1– галенит, 2–оксисульфаты и оксид свинца, 3– магнетит.

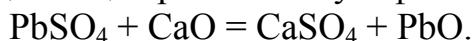
Аналогичная последовательность фазовых превращений чистого галенита при его окислительном обжиге была ранее установлена И.Р.Полывянным [59] и несколько позже уже рядом других авторов [76, 79, 80].

Полученные данные позволили нам перейти к исследованию окисления шихты агломерирующего обжига, составленной из высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата, с целью изучения влияния шлакообразующих добавок на протекание окисления и характер получаемых продуктов. Расчёт и подготовка шихты агломерирующего обжига, а также химический состав шихты приведены в главе 4 и в приложении I.

Ход кривых ДТА, ДТГ, ТГ на термограммах окисления высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и шихты (рис.35, 38) при нагреве в потоке воздуха в интервале температур $20 \div 720^{\circ}\text{C}$ свидетельствует об аналогичности ряда элементарных процессов, протекающих при окислении концентрата и шихты. Наряду с этим при $600 \div 690^{\circ}\text{C}$ происходит образование оксида кальция при разложении известняка и поглощение сернистого ангидрида с образованием сульфата кальция:

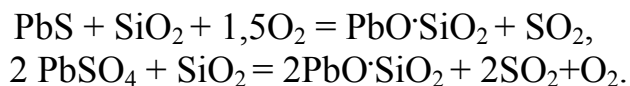


Образовавшийся оксид кальция разлагает сульфат свинца [292]:



Процесс интенсифицируется с увеличением температуры [289].

На дифрактограммах продуктов обжига шихты (рис.38) в интервале $600 \div 800^{\circ}\text{C}$ наблюдаются такие же последовательные фазовые превращения галенита, как при окислении свинцового концентрата (рис.34). При $550 \div 720^{\circ}\text{C}$ в шихте агломерации SiO_2 может разлагать сульфиды и сульфаты свинца [59, 116]:



При температурах $720 \div 940^{\circ}\text{C}$ на термограмме окисления шихты, в отличие от термограммы окисления свинцового концентрата, наблюдается непрерывное увеличение массы пробы шихты. В этом интервале температур интенсивно протекает реакция разложения известняка [289], а также имеет место доминирующее протекание окислительных процессов, вероятно, вследствие определенного влияния добавок флюсов. В условиях агломерации SiO_2 разлагает CaSO_4 при 870°C [292]:

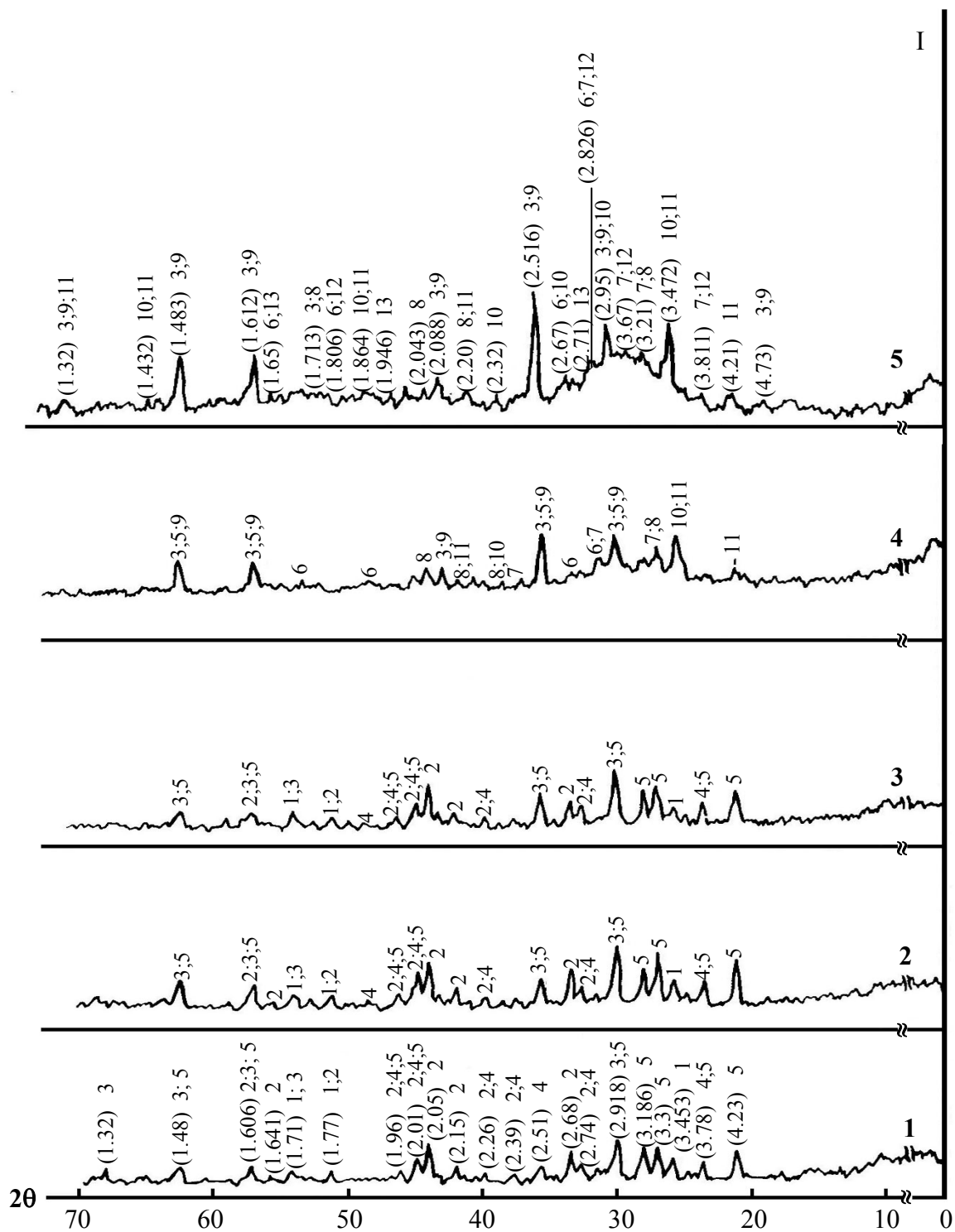


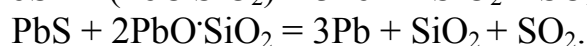
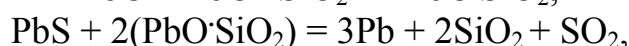
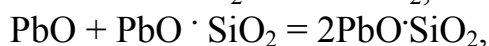
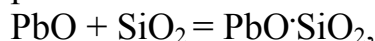
Рис.38. Дифрактограммы продуктов обжига шихты кислородом воздуха при 600⁰С (1), 700⁰С (2), 800⁰С (3), 900⁰С (4) и 1000⁰С (5).

Обозначения фаз: 1–PbS; 2–PbSO₄; 3–FeO·Fe₂O₃; 4–PbO·PbSO₄;

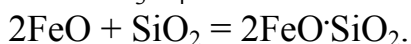
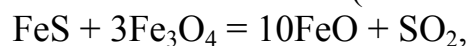
5–α-2PbO·PbSO₄; 6–PbFe₄O₇; 7–Pb₂SiO₄; 8–Pb₃Si₂O₇; 9 – ZnO·Fe₂O₃;

10 – Zn₂[SiO₄]; 11 – SiO₂; 12 – Ca₂Zn[Si₂O₇]; 13 – PbFe₂O₄.

В этом интервале температур со значительной скоростью протекают реакции образования свинцовых силикатных стекол, а также реакции взаимодействия сульфида свинца со свинцовыми силикатными стеклами, соответствующими составам орто – и метасиликатов свинца [59]:



В интервале 900–1000⁰С протекает реакция взаимодействия сернистого железа с магнетитом, интенсифицирующаяся в присутствии кремнезема, который связывает FeO в силикат закиси железа (2FeO·SiO₂) [81]:



На дифрактограмме шихты, обожженной при 900⁰С (рис.38(4)), отмечено образование свинцовых силикатных стекол и ферритов свинца, железа и реже, кальция – основных соединений, цементирующих обжигаемый материал [59].

При дальнейшем увеличении температуры от 940 до 1000⁰С наблюдается уменьшение массы пробы шихты, которому соответствует эндотермический эффект, вызванный диссоциацией сульфата кальция [289], а также испарением оксида свинца.

С использованием рентгенофазового анализа (рис.38 (5)) в полученном свинцовом агломерате отмечено наличие свинцовых силикатных стекол, барисилита (Pb₃Si₂O₇), глета (PbO), ферритов свинца – плюмбоферрита (PbFe₄O₇), PbO·Fe₂O₃ магнетоплюмбита (PbO·6Fe₂O₃), а также первичных шлаковых выделений – гардистонита (Ca₂Zn[Si₂O₇]), виллемита (Zn₂[SiO₄]), франклинита (ZnO·Fe₂O₃) и феррофранклинита (FeO · Fe₂O₃) [293–295].

3.4. МАКРОКИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-АГЛОМЕРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО СУЛЬФИДНОГО СВИНЦОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ШИХТЫ

Нами исследованы кинетические закономерности окислительно-агломерирующего обжига высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и шихты агломерирующего обжига, составленной из этого свинцового концентрата, в зависимости от температуры (600 ÷ 1000⁰С), скорости потока воздуха – окислителя (6 ÷ 24 л/час) и крупности гранул (+2 ÷ –10 мм).

Результаты исследований представлены на рисунках 39–52 и в таблицах II.1-II.12 (приложение II).

Исследование окисления сульфидного свинцового концентрата и шихты в зависимости от вещественного состава, температуры и продолжительности обжига

Исследования зависимости степени десульфуризации и изменения скорости окисления высокожелезистого Филизчайского свинцового концентрата и шихты от вещественного состава, температуры и продолжительности обжига проводились в интервале температур $600 \div 1000^{\circ}\text{C}$, охватывающем область развития процесса, в течение 30 мин. Окислительно-агломерирующий обжиг свинцового концентрата и шихты проводился при оптимальных значениях скорости потока воздуха – окислителя: 18 л/час и 12 л/час и крупности гранул: $+4 \div -6$ мм и $+4 \div -8$ мм соответственно [296, 297].

Процесс окисления сульфидного свинцового концентрата и шихты представляет суммарный результат окисления входящих в их состав сульфидов металлов.

Высокое содержание сульфидной серы в виде пирита в исследуемом свинцовом концентрате обуславливает его определяющую роль при исследовании зависимости механизма протекания окислительно-агломерирующего обжига от температуры и продолжительности процесса и является причиной того, что уже при 600°C наблюдаются сравнительно высокие значения степеней десульфуризации свинцового концентрата и шихты в начальной стадии процесса (рис.39, 41). Интенсивное развитие начальной скорости процесса объясняется возможным каталитическим влиянием образовавшихся в процессе обжига оксидов железа, способствующих протеканию процесса в кинетической области [59].

В начальный период наблюдается резкое увеличение степени десульфуризации свинцового концентрата и шихты, вызванное интенсивным окислением основного количества сульфидов, а также развитием реакций взаимодействия в конденсированных фазах между сульфидами свинца, цинка и других металлов с оксидами и сульфатами.

Из сопоставления кинетических кривых десульфуризации свинцового концентрата и шихты следует, что начальный период окисления шихты характеризуется более высокими значениями степени десульфуризации вследствие более интенсивного суммарного окисления шихты по сравнению со свинцовым концентратом. Это объясняется тем, что содержание сульфидной серы в исследуемом свинцовом концентрате намного превышает оптимальное значение, обеспечивающее необходимую удельную производительность по выжигу серы [59]. Содержание же сульфидной серы в шихте, приготовленной на основании расчета, проведенного в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к её составу, отвечает оптимальным условиям проведения процесса.

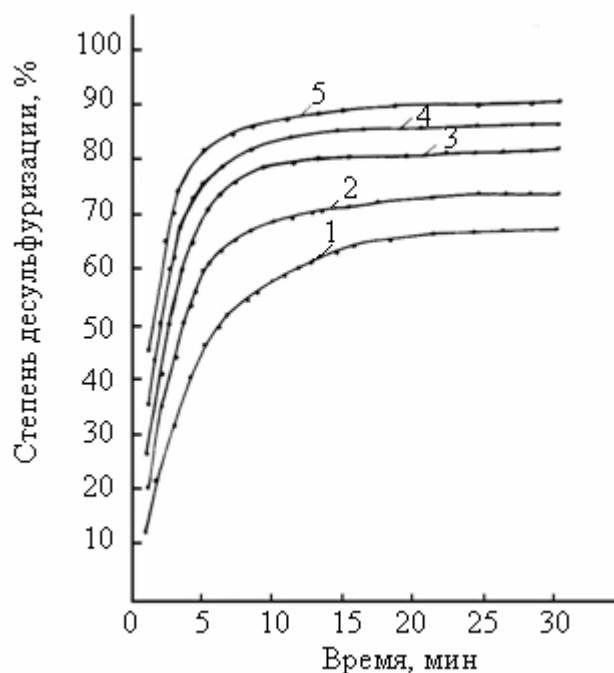


Рис.39. Зависимость степени десульфуризации высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата от температуры и продолжительности обжига при 600⁰С (1), 700⁰С (2), 800⁰С(3), 900⁰С(4) и 1000⁰С(5).

Резкое уменьшение скоростей окисления свинцового концентрата и шихты по ходу развития процесса обжига связано со значительным уменьшением не только пирита, но и галенита в навеске во время обжига, а также с тормозящим влиянием образующихся продуктов обжига (рис.40, 42). Одновременно в результате каталитического влияния оксидов железа, полученных при обжиге пирита, входящего в состав исходного свинцового концентрата, а также развития вторичных реакций взаимодействия сульфидов с кислородосодержащими продуктами обжига суммарная скорость десульфуризации концентрата увеличивается. Это отражается на кинетической кривой скорость-время при 600⁰С появлением «площадки» вследствие незначительного изменения скорости десульфуризации в течение некоторого времени. С увеличением температуры и продолжительности окисления по истечении некоторого начального периода влияние диффузионных факторов настолько увеличивается, что временная стабилизация скорости не отражается на ходе кинетических кривых.

В дальнейшем наблюдается плавное уменьшение скорости окисления недоокислившихся более крупных зерен пирита, галенита и сфалерита, получивших еще недостаточное развитие. При 700⁰С максимальное значение степени десульфуризации выше, чем при 600⁰С вследствие ускорения окисления пирита, а также значительного возрастания скорости окисления галенита и сфалерита [59].

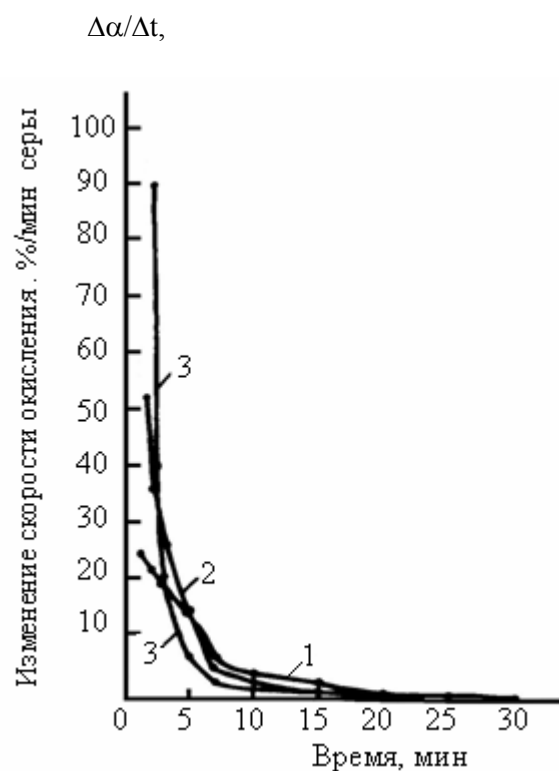


Рис. 40. Зависимость изменения скорости окисления высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата от температуры и продолжительности обжига при 600⁰С (1), 800⁰С (2) и 1000⁰С(3).

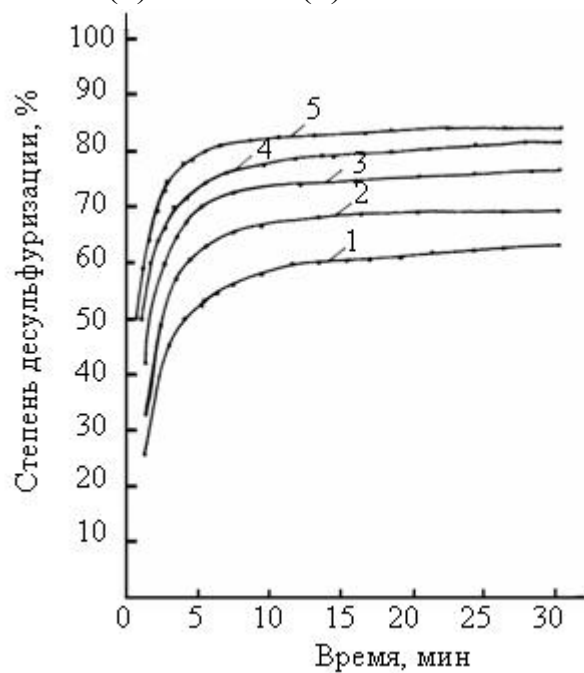


Рис.41. Зависимость степени десульфуризации шихты от температуры и продолжительности обжига при 600⁰С (1), 700⁰С (2), 800⁰С (3), 900⁰С (4) и 1000⁰С (5).

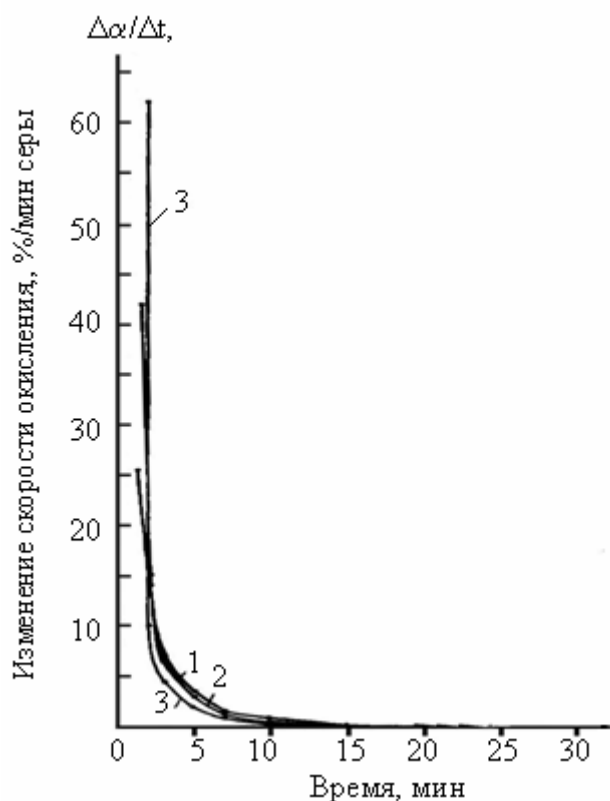


Рис. 42. Зависимость изменения скорости окисления шихты от температуры и продолжительности обжига при 600⁰С (1), 800⁰С (2) и 1000⁰С (3).

При увеличении температуры обжига выше температуры воспламенения сульфида свинца (выше 700÷750⁰С) увеличивается число активных центров. Скорость окисления возрастает [59]. В наших исследованиях в интервале температур 800÷1000⁰С максимальные значения степеней десульфуризации и изменений скоростей окисления свинцового концентрата и шихты также последовательно увеличиваются.

Ход кинетических кривых свидетельствует о большом влиянии температурного фактора на интенсивность окисления свинцового концентрата и шихты.

В результате анализа полученных экспериментальных данных окислительно-агломерирующего обжига свинцового концентрата и шихты кислородом воздуха методами формальной кинетики установлено, что начальный период процесса в широком температурном интервале описывается уравнением реакции первого порядка относительно степени десульфуризации свинца x :

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^n.$$

В интегральной форме при $n = 1$ уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = k;$$

где: k – константа скорости реакции;

x – степень десульфуризации в долях единицы;

t – время;

n – порядок реакции.

Графики, свидетельствующие о применимости уравнения реакции 1 порядка к кинетическим параметрам, характеризующим начальную стадию окисления свинцового концентрата и шихты, представлены на рис. 43, 45.

Интенсивный рост степеней десульфуризации свинцового концентрата и шихты с увеличением температуры (рис.39, 41) является следствием высокой скорости окисления поверхности сульфидных зерен, легко доступной окислительному действию молекулярного кислорода воздуха.

В начальном этапе развития окисления скорость процесса лимитируется суммарной химической реакцией взаимодействия кислорода с сульфидами, что указывает на возможность протекания процесса в кинетическом режиме.

При увеличении продолжительности скорость процесса уменьшается (рис.40, 42), вследствие уменьшения количества сульфидов в навеске, а также роста сопротивлений диффузии молекулярного кислорода воздуха к поверхности сульфидов и обратно газообразных продуктов обжига в результате увеличения толщины оксидных пленок (сульфатов и окисульфатов) на поверхности сульфидов, а также образования силикатов, ферритов и свободных оксидов, оплавляющих сульфиды. Кинетические кривые зависимости степени десульфуризации свинцового концентрата и шихты от температуры и продолжительности обжига, достигая максимально возможной величины, становятся пологими, а затем параллельными оси абсцисс. С увеличением температуры сокращается продолжительность процесса. Наблюдается сперва довольно резкое, а впоследствии – плавное уменьшение изменения скоростей окисления свинцового концентрата и шихты, которые в итоге асимптотически приближаются к нулю (рис.40, 42). Уменьшение скорости окисления во времени зависит от количества образующихся силикатов и ферритов свинца, которое растет с повышением температуры. Для шихты характерно более резкое уменьшение скорости окисления, чем для свинцового концентрата. Это связано со значительной скоростью образования и накопления в процессе обжига шихты силикатных свинцовых стекол, в результате чего степень десульфуризации определяется не только реакциями окисления сульфидов кислородом воздуха, но и реакциями взаимодействия сульфидов и силикатных свинцовых стекол, являющимися наиболее медленными и поэтому ограничивающими выжиг серы. Образующиеся в процессе обжига легкоплавкие ($725 \div 765^{\circ}\text{C}$) силикатные свинцовые стекла и более тугоплавкие ($900 \div 1000^{\circ}\text{C}$) силикато-ферритовые жидкие смеси (рис.38) оплавливают продукты обжига шихты и оказывают диффузионное сопротивление доступу молекулярного кислорода воздуха к реакционной поверхности и обратной диффузии газообразных продуктов реакции, что приводит к торможению процесса во времени.

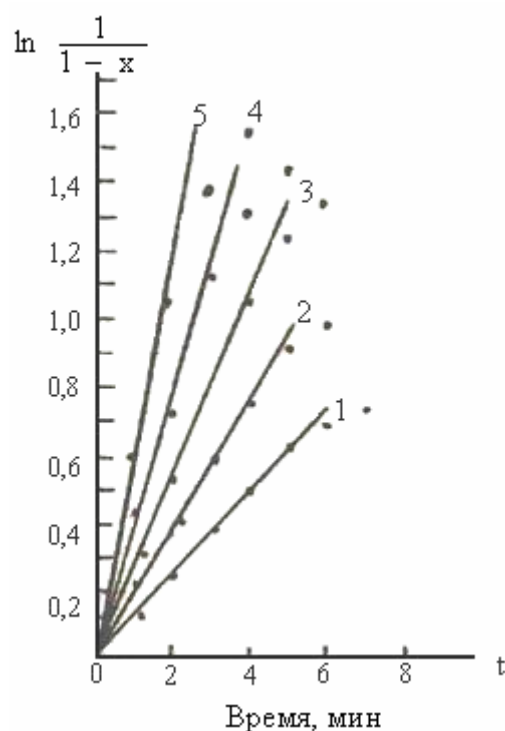


Рис.43. График, свидетельствующий о применимости уравнения реакции I порядка для описания кинетики окисления высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата кислородом воздуха при 1 – 600⁰С, 2 – 700⁰С, 3 – 800⁰С, 4 – 900⁰С, 5 – 1000⁰С.

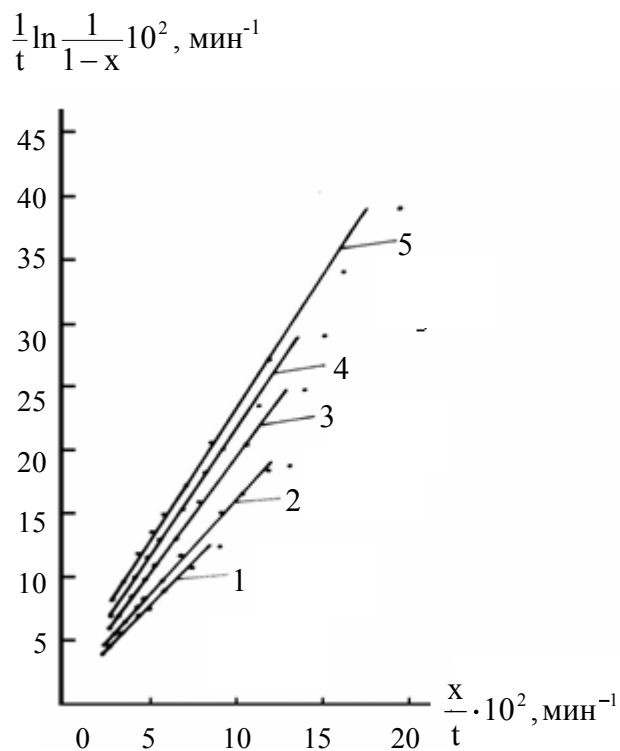


Рис. 44. График, свидетельствующий о применимости уравнения Дроздова-Ротиняна для описания кинетики окисления высокожелезистого свинцового

концентрата кислородом воздуха при 1 – 600⁰С, 2 – 700⁰С, 3 – 800⁰С, 4 – 900⁰С, 5 – 1000⁰С.

Вследствие этого также ограничивается выжиг серы и уменьшается интенсивность окисления и степень десульфуризации шихты [59, 298]. При расплавлении силикатов и ферритов сера, находящаяся в виде сульфидов в местах контакта с расплавом, оплавляется или переходит в расплав, в результате чего остается в агломерате, в основном, в виде неокисленных форм (сульфидов) и, в меньшей степени, в виде сульфатов (табл.24).

Таблица 24

Фазовые превращения серы при окислительно-агломерирующем обжиге Филизчайского свинцового концентрата и шихты

Температура, °С	Свинцовый концентрат			Шихта		
	S общ., %	S сульфат., %	S сульфид., %	S общая, %	S сульфат., %	S сульфид., %
600	9,41	7,08	2,33	7,52	4,39	3,13
800	6,80	5,00	1,80	6,52	3,79	2,73
1000	2,84	1,20	1,64	2,33	0,93	1,40

Анализ экспериментальных данных методами формальной кинетики показал, что более полно, особенно при температурах выше 700⁰С, кинетика окисления исследуемого концентрата и шихты описывается уравнением Дроздова-Ротиняна¹ :

$$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} - \beta \frac{x}{t} = M ;$$

где: $\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$ – константа скорости реакции 1 порядка (К);

x- степень десульфуризации в долях единицы ;

β – коэффициент торможения, зависящий от диффузионных факторов;

M – коэффициент, зависящий от поверхности раздела фаз и среднего коэффициента диффузии.

Удовлетворительное соответствие уравнения Дроздова-Ротиняна¹ к описанию кинетики окисления исследуемого свинцового концентрата и шихты свидетельствует о переходе процесса из кинетической области в диффузионную при увеличении продолжительности обжига.

Графики, свидетельствующие о применимости уравнения Дроздова-Ротиняна для описания кинетики окисления свинцового концентрата и шихты, представлены на рис.44, 46.

¹ А.Л.Дроздов, Б.В.Ротинян // Журнал органической химии. 1949, №10, с.1843.

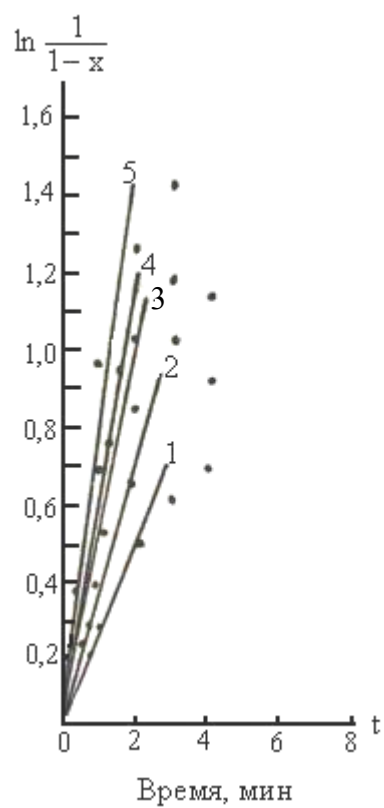


Рис.45. График, свидетельствующий о применимости уравнения реакции I порядка для описания кинетики окисления шихты кислородом воздуха при 1 – 600⁰С, 2 – 700⁰С, 3 – 800⁰С, 4 – 900⁰С, 5 – 1000⁰С.

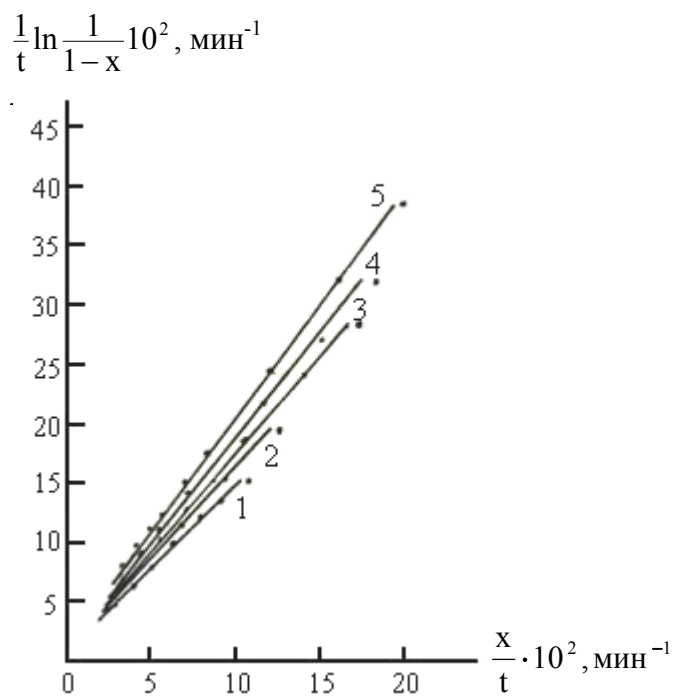


Рис. 46. График, свидетельствующий о применимости уравнения Дроздова-Ротиняна для описания кинетики окисления шихты кислородом воздуха при 1 – 600⁰С, 2 – 700⁰С, 3 – 800⁰С, 4 – 900⁰С, 5 – 1000⁰С.

Полученные результаты согласуются с литературными данными по обжигу сульфидных свинцовых концентратов [59].

В табл. II.1 – II.12 (приложение II) представлены кинетические характеристики обжига свинцового концентрата и шихты в интервале 600÷1000⁰С, что подтверждается расчетами температурной зависимости константы скорости и кажущейся энергии активации окисления свинцового концентрата и шихты в исследуемом интервале температур (рис. 47, 48; табл. II.6, II.12, приложение II).

Кажущаяся энергия активации рассчитывалась с использованием уравнения Вант-Гоффа-Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$$

где: K – константа скорости реакции; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; K_0 – постоянная, характеризующая начальную константу скорости реакции.

Расчётные значения кажущейся энергии активации (E) свидетельствуют о том, что при степенях десульфуризации свинцового концентрата и шихты 50% процесс окисления протекает в диффузионном режиме во всем исследуемом интервале температур, что отражается в прямолинейной зависимости $\lg K$ от $1/T$ (рис. 47, 48) и в незначительном изменении кажущейся энергии активации (E): для концентрата – от 36,0 до 35,0 кДж/моль, для шихты – от 53,0 до 52,5 кДж/моль (табл. II.6, II.12, приложение II). При степени десульфуризации свинцового концентрата, равной 60%, в интервале 600÷1000⁰С с увеличением температуры наблюдается возрастающее влияние диффузионных факторов на процесс окисления (рис. 39,40),отражающееся уменьшением E от 64,0 кДж/моль в интервале 600-700⁰С до 32,0 кДж/моль в интервале 700-1000⁰С (табл. II.6, приложение II), а также изломом на графике зависимости $\lg K$ от $1/T$ (рис.47). Процесс окисления шихты при степени десульфуризации, равной 60%, во всем исследуемом температурном интервале характеризуется незначительным изменением E от 63,0 кДж/моль в интервале 600–800⁰С до 57,5 кДж/моль в интервале 800÷1000⁰С (рис. 47, табл. II 12, приложение II). При степени десульфуризации свинцового концентрата и шихты, равной 70%, в интервале температур 700÷800⁰С наблюдается протекание процесса окисления в кинетическом режиме, переходящем в диффузионный в области температур 800÷1000⁰С, что отражается изломом на графике зависимости $\lg K$ от $1/T$ и уменьшением E : для концентрата – от 84,5 до 31,0 кДж/моль; для шихты – от 128,0 до 53,0 кДж/моль. Уменьшение константы скорости окисления при увеличении степени десульфуризации свинцового концентрата и шихты является следствием тормозящего влияния диффузионных факторов (табл. II.6, II.12, приложение II).

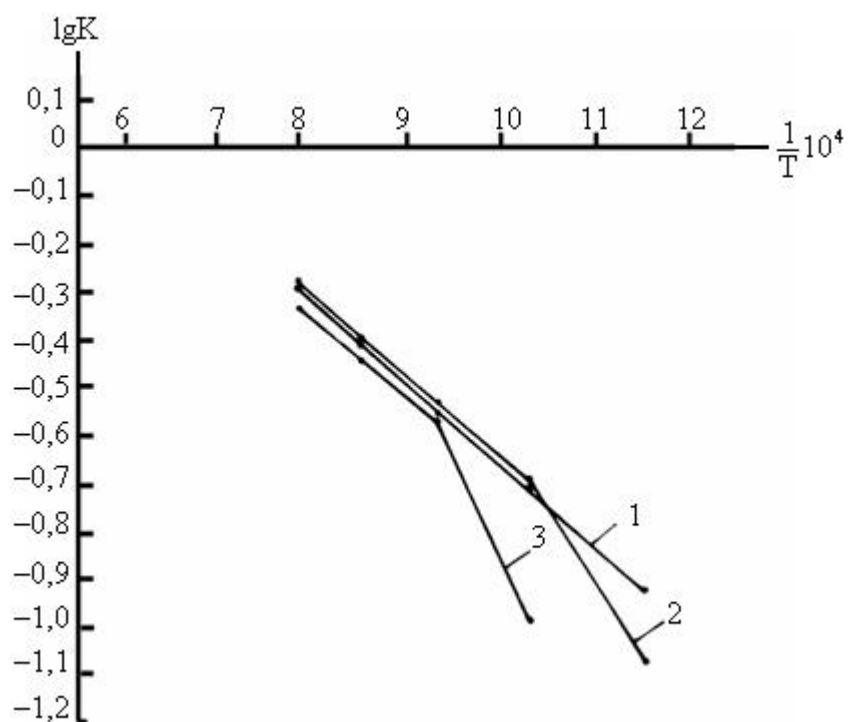


Рис.47. Температурная зависимость константы скорости окисления высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата кислородом воздуха при степенях десульфуризации 50% (1), 60% (2) и 70% (3).

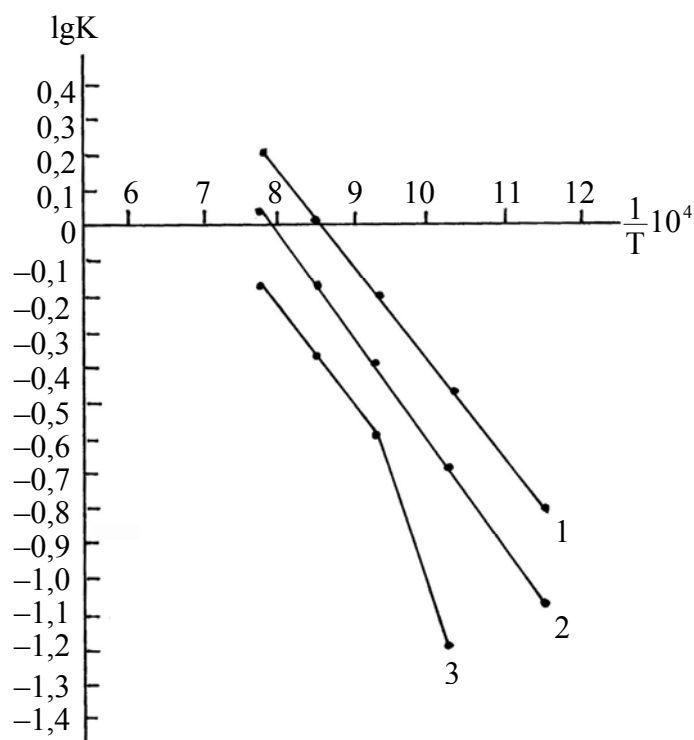


Рис.48. Температурная зависимость константы скорости окисления шихты кислородом воздуха при степенях десульфуризации 50% (1), 60% (2) и 70% (3).

Исследование окисления высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата и шихты в зависимости от скорости потока воздуха- окислителя и продолжительности обжига

Ниже представлены результаты исследования зависимости степени десульфуризации высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и шихты от скорости потока воздуха-окислителя в интервале $6 \div 24$ л/час при оптимальных значениях температуры (1000°C) и крупности гранул ($+2 \div -6$ мм концентрата и $+2 \div -8$ мм шихты) в течение 30 мин.

Обжиг проводился при вышеуказанных скоростях потока воздуха, которым отвечают значения степеней десульфуризации свинцового концентрата и шихты, близкие к таковым при осуществлении процесса в промышленном масштабе [59].

Результаты исследований представлены на рис. 49, 50. По своему характеру кинетические зависимости степени десульфуризации от скорости подачи воздуха аналогичны температурным. В начальный период протекания процесса, характеризующийся кинетическим режимом, с увеличением продолжительности обжига и скорости поступающего воздуха при прочих равных условиях, увеличивается концентрация кислорода в массе потока, а следовательно, и в прилегающем слое увеличивается число активных центров, что приводит к интенсификации процесса: повышаются степени десульфуризации и скорости окисления свинцового концентрата и шихты.

При дальнейшем увеличении продолжительности процесса скорость воздуха-окислителя, или количество воздуха, подведенного к реакционной поверхности в единицу времени, не оказывает существенного влияния на степень десульфуризации и изменение скоростей окисления исследуемого концентрата и шихты (рис. 49, 50), то есть по истечении определенного времени степень десульфуризации перестает зависеть от скорости потока воздуха – окислителя, достигая максимально возможной величины, вследствие диффузионных торможений. Это объясняется тем, что после некоторого периода, в течение которого образуются первичные силикаты, ферриты и другие продукты обжига исходного свинцового концентрата и шихты (рис.34, 38), скорость процесса окисления определяется диффузией кислорода через оксидные пленки и силикатно-ферритные спеки. Процесс переходит в диффузионную область и лимитируется диффузией молекулярного кислорода воздуха к реакционной поверхности через возрастающий слой продуктов, полученных в результате обжига, оказывающих диффузионное сопротивление транспорту кислорода, что проявляется в торможении процесса во времени.

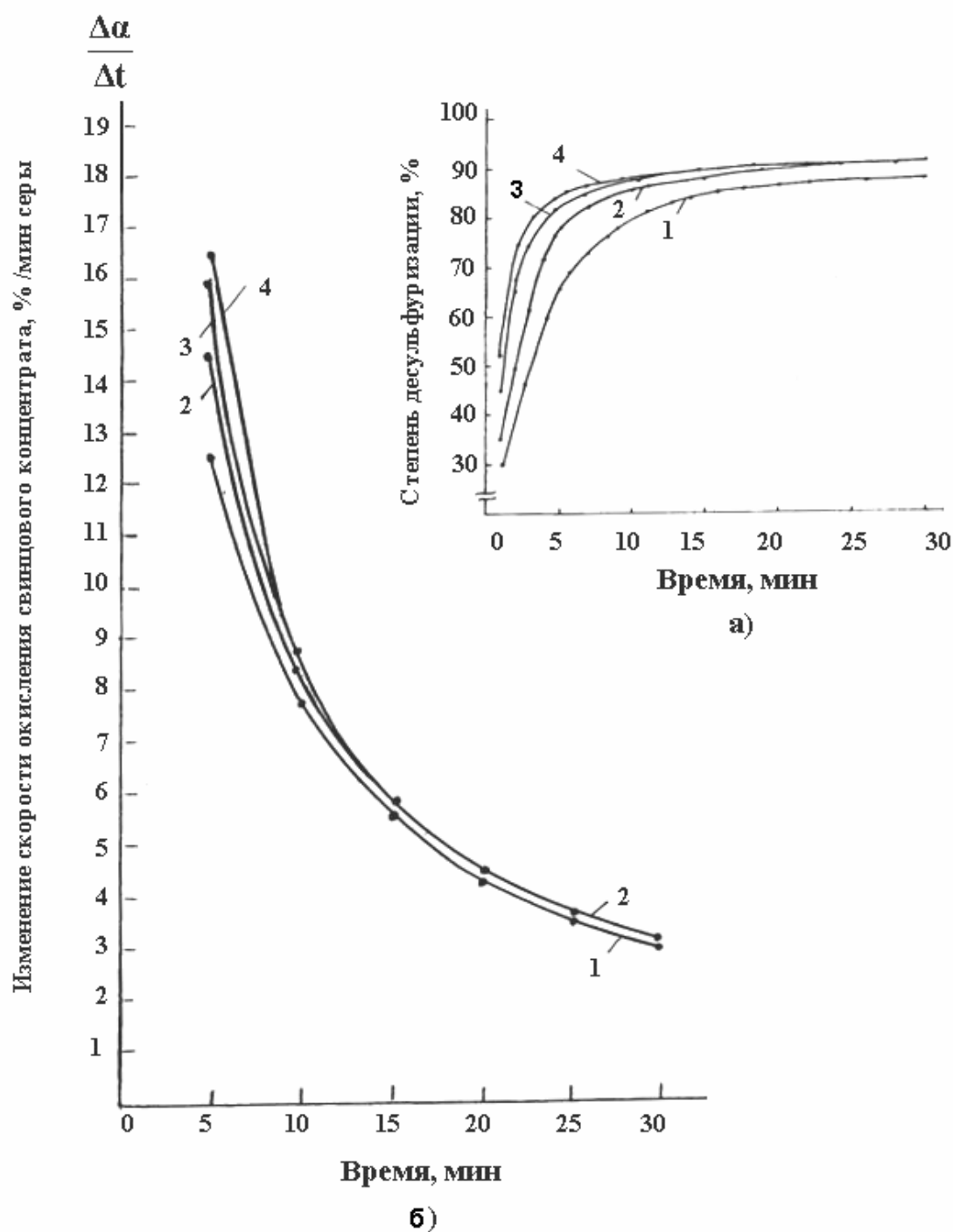


Рис.49. Зависимость степени десульфуризации (а) и изменения скорости окисления (б) свинцового концентрата от скорости пропускания воздуха-окислителя и продолжительности обжига при 1000⁰С: 1 – 6 л/час; 2 – 12 л/час; 3 – 18 л/час; 4 – 24 л/час.

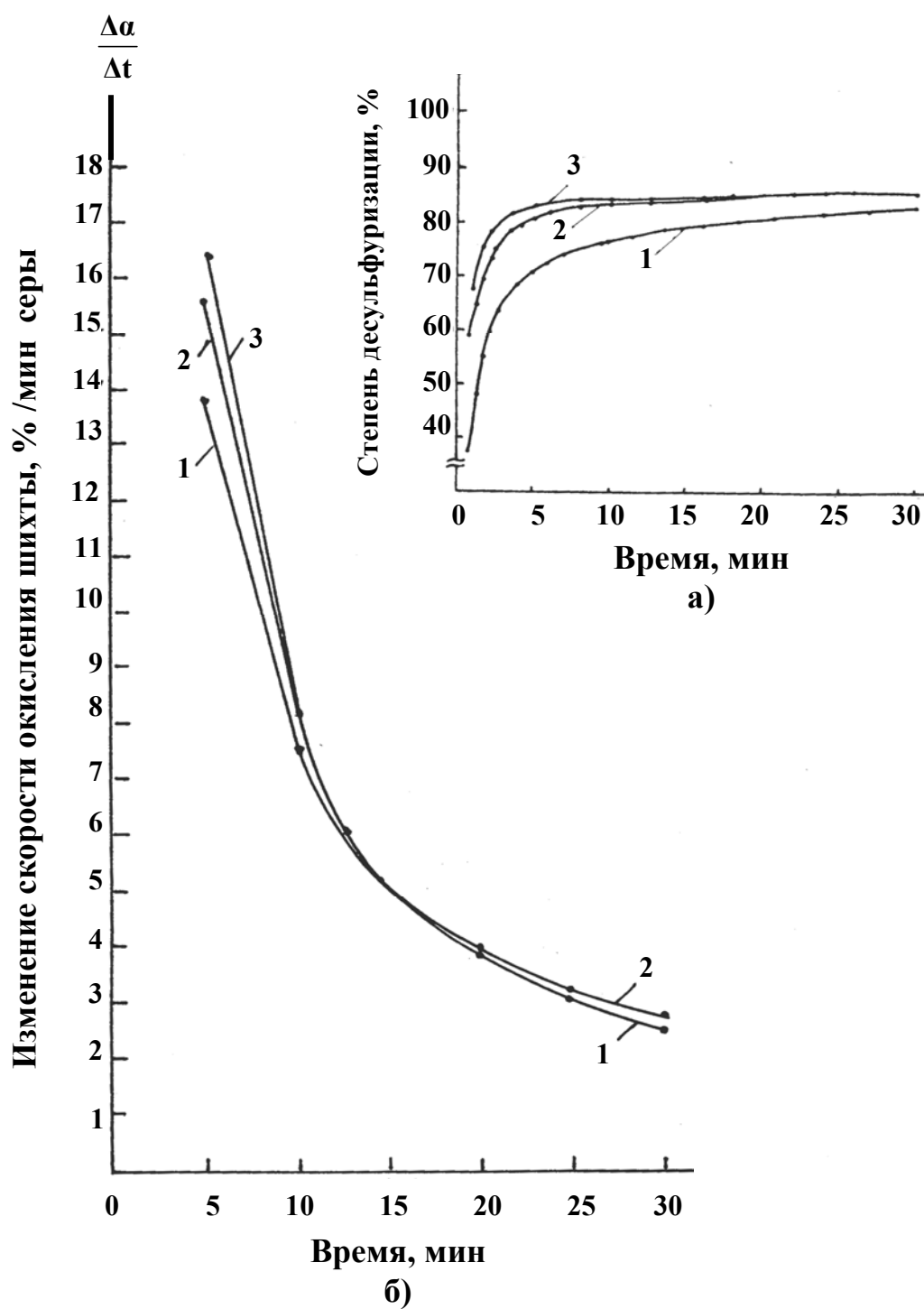


Рис.50. Зависимость степени десульфуризации (а) и изменения скорости окисления (б) шихты агломерации от скорости пропускания воздуха-окислителя и продолжительности обжига при 1000°C : 1 – 6 л/час; 2 – 12 л/час; 3 – 18 л/час.

**Исследование окисления высокожелезистого сульфидного свинцового
концентрата и шихты в зависимости от granulometric composition
состава окатышей и продолжительности обжига**

Результаты исследования влияния крупности окатышей свинцового концентрата и шихты на степень десульфуризации свинцового концентрата и шихты представлены на рис. 51, 52. Обжигу подвергались гранулы свинцового концентрата и шихты крупностью $+2 \div -10$ мм при оптимальных значениях температуры (1000°C) и скорости потока воздуха (18 л/час – для концентрата и 12 л/час – для шихты) в течение 30 мин.

Установлено, что крупность гранул свинцового концентрата $+2 \div -6$ мм и шихты $+2 \div -8$ мм оказывает существенное влияние на степень их десульфуризации лишь в начальный период окисления, характеризующийся интенсивным развитием (рис. 51, 52). Высокое содержание декрепированного сернистого железа, полученного при нагреве пирита, входящего в состав свинцового концентрата, способствует резкому увеличению удельной поверхности [299], в результате чего резко возрастает интенсивность окисления свинцового концентрата и шихты в начальной стадии, протекающей в кинетическом режиме. Каталитическое влияние на ход процесса оказывают также образовавшиеся при обжиге оксиды железа, идентифицированные в продуктах обжига свинцового концентрата и шихты при их рентгенофазовом и минералогическом анализе (рис. 34, 36-38). По мере развития процесса уменьшаются различия в степенях десульфуризации гранул свинцового концентрата крупностью $+2 \div -4$ мм и $+4 \div -6$ мм и шихты крупностью $+2 \div -4$ мм и $+4 \div -8$ мм, в результате чего наблюдается слияние кинетических кривых, характерных для вышеуказанной крупности гранул концентрата и шихты. Это объясняется тем, что при температуре 1000°C в течение первых минут окисляется основное количество сульфидов, значительное развитие получают реакции взаимодействия в конденсированных фазах между сульфидом свинца, цинка и других металлов и оксидами, а также сульфатами. С увеличением продолжительности обжига наблюдается образование силикатов, ферритов свинца, цинка и оксидов свинца, а также других продуктов обжига, что отражено на дифрактограммах продуктов окислительно-агломерирующего обжига исследуемого свинцового концентрата и шихты (рис. 34, 38). Это способствует резкому увеличению диффузионных сопротивлений, вследствие чего процесс переходит из кинетической области в диффузионную.

Свинцовый концентрат и шихта крупностью соответственно $+6 \div -10$ мм и $+8 \div -10$ мм отличаются более низкой степенью десульфуризации. Их обжиг затруднен вследствие ухудшения условий диффузии молекулярного кислорода к поверхности и внутрь окатышей [59] (рис. 51, 52).

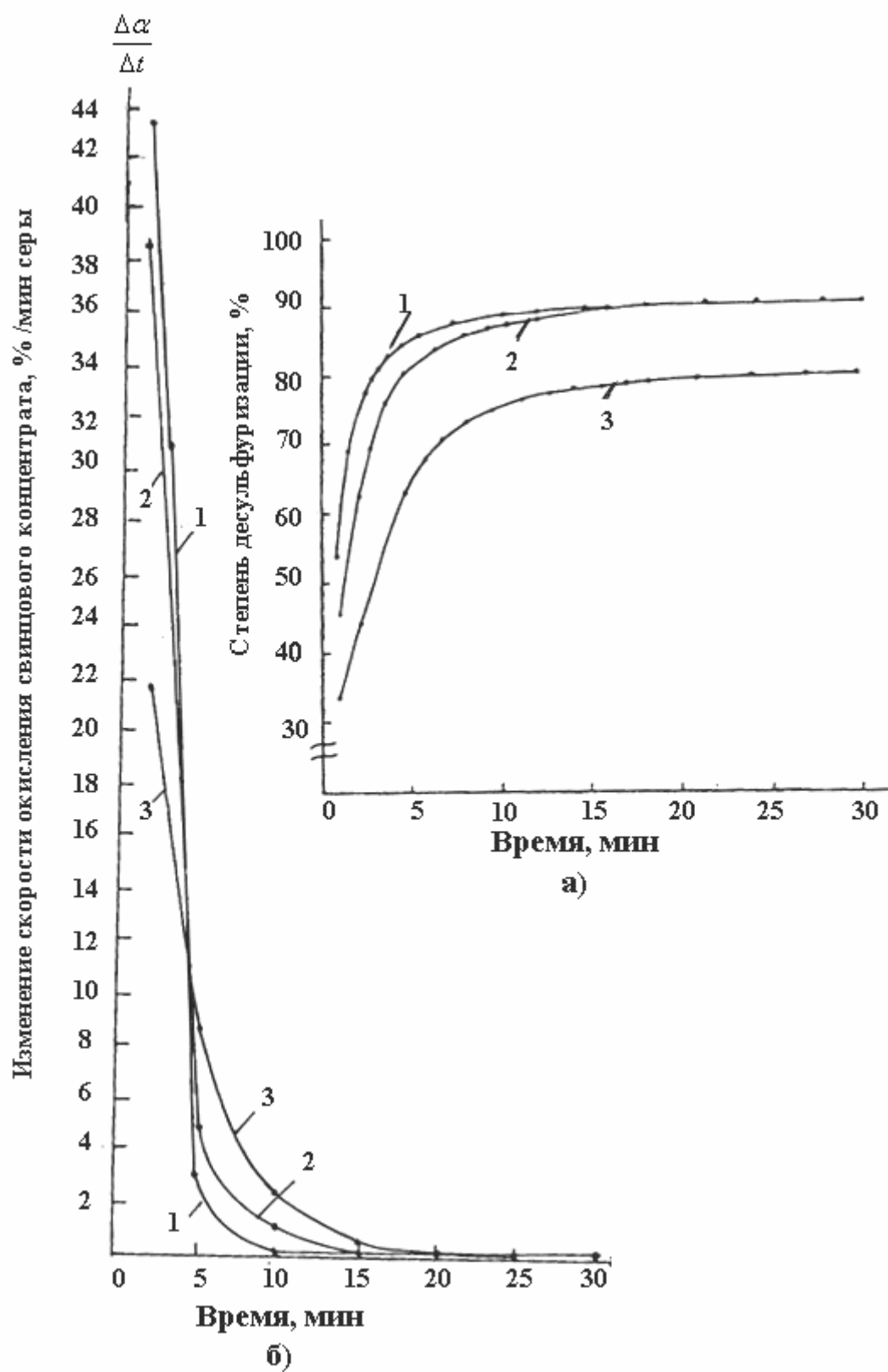


Рис.51 Зависимость степени десульфуризации (а) и изменения скорости окисления (б) свинцового концентрата от гранулометрического состава и

продолжительности обжига при 1000⁰С: 1 – +2 ÷ – 4 мм; 2 – +4 ÷ – 8 мм; 3 – +8 ÷ – 10 мм.

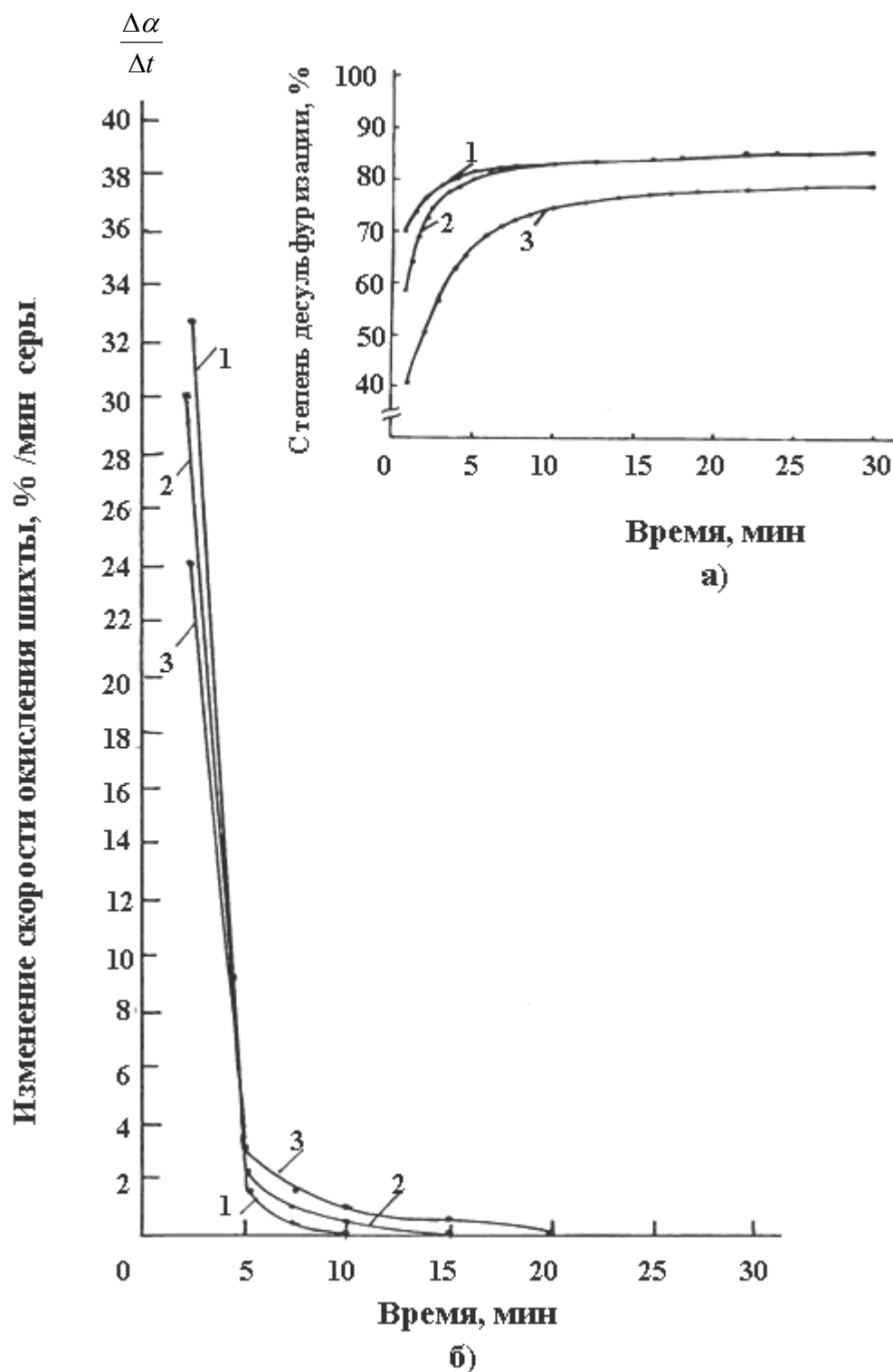


Рис.52. Зависимость степени десульфуризации (а) и изменения скорости окисления (б) шихты агломерации от granulометрического состава и

продолжительности обжига при 1000°C : 1 – $+2 \div -4$ мм; 2 – $+4 \div -8$ мм; 3 – $+8 \div -10$ мм.

Исходя из полученных данных, а также на основе предшествующих теоретических [300] и прикладных [59] исследований оптимальный гранулометрический состав окатышей свинцового концентрата принимаем соответствующим классу крупности $+2 \div -6$ мм, шихты – $+2 \div -8$ мм.

На основе проведенных исследований кинетических закономерностей окислительно-агломерирующего обжига шихты, составленной из высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, а также вещественного состава продуктов обжига установлены оптимальные условия получения свинцового агломерата:

- шихта состава, %: $\text{Pb}=33,8$; $\text{Fe}=15,1$; $\text{S}=9,5$; $\text{SiO}_2=8,8$; $\text{CaO}=6,6$; $\text{Zn}=4,16$; $\text{Cu}=1,08$ (глава 4.1);
- температура – 1000°C ;
- скорость потока воздуха – 12 л/час;
- класс крупности гранул – $+2 \div -8$ мм.

При проведении агломерирующего обжига в оптимальных условиях в течение 15–25 мин. степень десульфуризации шихты достигает $84 \div 85,5\%$.

Полученный при оптимальных условиях свинцовый агломерат имеет следующий химический состав, %: $\text{Pb} = 34,20 \div 39,23$; $\text{Fe} = 15,42 \div 17,60$; $\text{Cu} = 1,00 \div 1,38$; $\text{Zn} = 4,1 \div 4,7$; $\text{Ag} = 1130 \div 1270$ г/т; $\text{Bi} = 0,11$; $\text{S}_{\text{общ.}} = 2,33 \div 2,84$; $\text{SiO}_2 = 10,6 \div 10,9$; $\text{CaO} = 5,10 \div 5,38$; $\text{Sb} = 0,06 \div 0,083$; $\text{As} = 0,1$; $\text{Cd} = 0,005 \div 0,011$; $\text{Tl} = 0,005$.

ГЛАВА 4

АГЛОМЕРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ ШИХТЫ, СОСТАВЛЕННОЙ ИЗ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО СУЛЬФИДНОГО СВИНЦОВОГО КОНЦЕНТРАТА, НА УКРУПНЕННОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

Исследование агломерирующего обжига шихты, составленной из Филизчайского свинцового концентрата на укрупненной лабораторной установке (аглочаше) проведены в условиях, приближенных к производственным, в связи с чем процесс подчиняется всем основным требованиям, предъявляемым к агломерации в заводских условиях. Этот процесс является автогенным, так как основным источником тепла является тепло химических реакций, выделяемое при окислении сульфидов. Оно должно быть минимальным, но достаточным для получения оптимальной температуры, обеспечивающей протекание процесса агломерации [301].

Опыт работы свинцовоплавильных заводов [25, 110] и исследования авторов работы [298] показали, что химический и минералогический составы свинцовых концентратов существенно влияют на протекание процесса агломерации и качество полученного агломерата. Поэтому для управления ходом процесса необходимо знание индивидуальных особенностей концентратов, а также регулирование содержания серы в обжигаемой шихте при обеспечении одного из основных требований агломерации – хорошей газопроницаемости шихты за счет равномерного просасывания воздуха по всему сечению шихты [298,302]. В этой связи решению вопроса подготовки шихты агломерирующего обжига исследуемого свинцового концентрата уделялось серьезное внимание, так как ему принадлежит ведущая роль при решении задач, связанных с регулированием хода процесса агломерации. Правильный расчет и тщательная подготовка шихты (кондиционное дробление флюсов и оборота, оптимальное содержание серы и влаги в шихте, хорошее усреднение и перемешивание шихты, ее окатывание и др.) являются необходимыми условиями, обеспечивающими получение свинцового агломерата, пригодного для шахтной плавки [303].

4.1. РАСЧЕТ И ПОДГОТОВКА ШИХТЫ К АГЛОМЕРИРУЮЩЕМУ ОБЖИГУ

Расчет шихты агломерирующего обжига

Расчет шихты агломерирующего обжига проводится с целью определения количественного соотношения ее составляющих (концентратов, флюсов, оборотного агломерата и других добавок), обеспечивающего получение самоплавкого агломерата, при последующей шахтной плавке которого получают необходимое количество шлака выбранного состава. От состава выплавляемого шлака в значительной степени зависят и успешный обжиг, и

шахтная восстановительная плавка. В этой связи расчет шихты агломерирующего обжига является одновременно и расчетом для плавки.

Состав свинцовой шихты влияет на процесс ее агломерирующего обжига, от которого, в основном, зависит получение свинца восстановительной плавкой в шахтных печах.

Оптимальной является шихта, при переработке которой получается шлак заранее заданного состава и исходные компоненты которой подобраны таким образом, чтобы требуемое количество флюсов получалось минимальным по сравнению с любой другой комбинацией этих компонентов [304]. Предпочтение отдается флюсам, содержащим драгоценные металлы, а также более дешевым [305]. Предполагается, что в качестве флюсов будут использованы сами концентраты, так как в каждом из них содержатся флюсующие добавки. Сокращение расхода флюсов ведет к уменьшению количества шлака, а, следовательно, к уменьшению потерь свинца со шлаками [306].

Уменьшение расхода флюсов, добавляемых в шихту агломерации – фактор способный значительно улучшить технико-экономические показатели не только процесса агломерации, но и последующих стадий переработки сырья. Поэтому возникает необходимость найти средства для определения состава оптимальной шихты в любом конкретном случае.

Выбор состава шлака должен производиться с учетом содержания свинца в проплавляемых агломератах [191]. Однако, главными факторами влияющими на выбор состава шлака, остаются те, которые предусматривают устойчивый ход печи и высокие показатели плавки [307].

Состав шлака влияет на температуру в фокусе печи, главным образом, через соотношение шлакообразующих компонентов в агломерате, управляющее концентрацией фокуса горения кокса.

Расчет шихты проведен нами с учетом успешного опыта шахтных свинцовых плавов Чимкентского свинцового завода, завода «Электроцинк», Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината, Лениногорского свинцового завода, завода «Брансуик» (Канада) и других свинцовых заводов (глава 1.4)

Расчет шихты агломерирующего обжига высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата приведен в приложении I.

Подготовка шихты к обжигу

В результате исследования газодинамики и специфики окисления сульфидов при агломерации свинцовых концентратов авторы работы [303] установили решающее значение качества подготовки шихты к обжигу. Качественное приготовление шихты имеет большое значение, так как допущенные нарушения невозможно исправить при агломерирующем обжиге.

Подготовка шихты заключается в получении однородной по гранулометрическому и химическому составу смеси, обеспечивающей высокие показатели окислительно-агломерирующего обжига. Основными требо-

ваниями, предъявляемыми к шихте, являются: крупность, оптимальное содержание серы, оптимальная влажность, газопроницаемость.

Шихта для получения оборотного агломерата составлена из расчетного количества высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и флюсов. Составляющие шихты измельчались в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к их фракционному составу: свинцовый концентрат до крупности -2 мм; флюсы- до $+1 \div -6$ мм и добавлялись в шихту в следующих пропорциях: $+1 \div -2$ мм -30%, $+2 \div -4$ мм-40%, $+4 \div -6$ мм – 30%.

Измельченная шихта тщательно перемешивалась и окатывалась в барабанном грануляторе. В качестве связующей добавки использовалась вода. Оптимальная влажность шихты улучшает технологию ее грануляции и является терморегулятором процесса агломерации [303].

Для получения высоких показателей и качественных окатышей применялось двойное окатывание шихты, заключающееся в окатывании мелочи, оставшейся после предыдущей грануляции, что способствовало интенсификации процесса, так как мелочь ухудшает газопроницаемость шихты, вследствие чего замедляется воспламенение, горение и спекание шихты.

Грануляция шихты для получения оборотного агломерата осуществлялась при следующих оптимальных условиях:

- количество связующей воды: $-7 \div 10\%$;
- угол наклона барабана гранулятора: $-7 \div 9^\circ$;
- диаметр барабана гранулятора –300 мм;
- скорость вращения барабана гранулятора – $50 \div 60$ об/мин;
- производительность – 3 кг/час.

Гранулометрический состав шихты, загружаемой в аглочашу: $+2 \div -8$ мм – 80% ; $+8$ мм -20%. Перед обжигом шихта увлажнялась до $5,5 \div 6,5 \%$.

В дальнейшем осуществлялась подготовка шихты агломерирующего обжига, составленной из расчетного количества Филизчайского свинцового концентрата, оборотного агломерата и только двух флюсующих добавок – известняка и кварцита, обеспечивающая следующее соотношение между основными шлакообразующими компонентами: $38 \div 42\%$ FeO, 21 % SiO_2 , 16 % CaO, 10 % ZnO.

Полученный оборотный агломерат измельчался до крупности $+3 \div -6$ мм и вводился в шихту для получения готового агломерата в количестве 151% от сырой шихты. Оборотный агломерат повышает газопроницаемость шихты, способствует усреднению первичной шихты, вследствие чего уменьшаются колебания химического состава агломерата [303].

Сырая шихта для агломерирующего обжига высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата имеет следующий средний химический состав, %:

Pb = 33,8; Fe = 15,1; S = 9,5; SiO_2 = 8,7; CaO = 6,6; Zn = 4,16; Cu = 1,08.

Фракционный состав флюсов и концентрата тот же, что и при получении оборотного агломерата.

Полученная измельченная шихта перемешивалась и в связи со специфическими свойствами окатывалась в барабанном грануляторе также методом двойного окатывания. В качестве связующей добавки использовалась вода. При проведении грануляции в первую очередь увлажнялся оборотный агломерат. В дальнейшем свинцовый концентрат накатывался на оборотный агломерат и флюсы.

Грануляция шихты для получения готового агломерата осуществлялась при следующих оптимальных условиях:

- количество связующей воды: $8 \div 12$ %;
- угол наклона барабана гранулятора: $7 \div 9^\circ$;
- диаметр барабана гранулятора – 300 мм;
- скорость вращения барабана гранулятора – $50 \div 60$ об/мин;
- производительность – 3 кг/час.

К числу основных показателей, характеризующих качество проведенной грануляции, относится ситовой анализ шихты агломерирующего обжига после окатывания и прочность при сжатии полученных гранул, представленные в таблице 25.

Таблица 25

Ситовой анализ шихты агломерирующего обжига, составленной из высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата, после грануляции и прочность гранул при сжатии

Ситовой анализ шихты после грануляции		Прочность сырых гранул при сжатии, кг/окатыш	
Класс крупности, мм	Выход фракции, %	До агломерирующего обжига	После агломерирующего обжига
+10 ÷ –15	12	1,8 ÷ 2,0	10,5 ÷ 12,0
+7 ÷ –10	45	1,54 ÷ 1,75	8,7 ÷ 9,0
+5 ÷ –7	29	0,95 ÷ 1,36	6,5 ÷ 7,0
+3 ÷ –5	9	0,43 ÷ 0,70	4,0 ÷ 5,0
+2 ÷ –3	5	не определялась	

Существенное влияние на газопроницаемость шихты оказывает ее гранулометрический состав. Содержание фракции -8 мм в шихте для получения готового агломерата составляет 80 %.

Практика агломерирующего обжига показала что, содержание фракции -8 мм в пределах 65–80 % является наиболее благоприятным для обеспечения высокой производительности протекания процесса и получения качественного агломерата [59]. Такой гранулометрический состав способствует равномерной газопроницаемости шихты и улучшает условия ее теплопередачи, осуществляемой посредством нагретых газов. Наличие достаточного количества исходной шихты класса крупности $-8 \div +4$ мм также

способствует улучшению процесса ее окатывания [303]. Увеличение доли этой фракции более 80 % ведет к повышению содержания серы в агломерате и понижению удельной производительности агломашин по выжигу серы. Использование фракции +8 мм в количестве более 35% понижает степень десульфуризации шихты и концентрацию сернистого ангидрида в обжиговых газах вследствие ухудшения диффузии кислорода к поверхности сульфидов и внутрь гранул и кусков. Введение оборотного агломерата в шихту также повышает ее газопроницаемость [286].

На рис. 53 представлена гранулированная шихта.

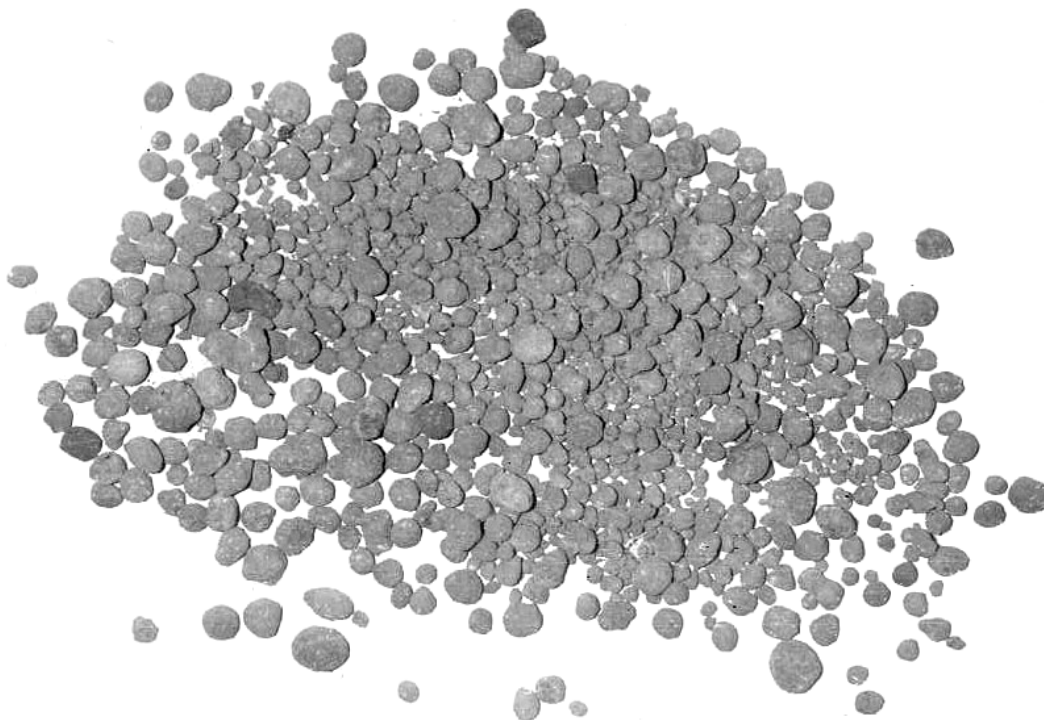


Рис.53. Шихта, составленная из Филизчайского свинцового концентрата, после окатывания.

Определяющим фактором процесса агломерации является концентрация сульфидной серы в шихте – основного теплоносителя процесса. Установлено [59], что при содержании серы в шихте более 10 % и коксика более 2-3 % наблюдается значительное оплавление шихты, увеличивается содержание серы в агломерате и уменьшается удельная производительность агломашин по выжигу серы. Добавка расчетного количества оборотного агломерата и флюсов позволяет снизить содержание серы в сырой шихте до 9,5 % и осуществить нормальное протекание обжига.

Отличительной особенностью обжига исследуемого высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата является относительно высокое содержание сульфидной серы в шихте, что позволяет исключить использование коксика как при зажигании шихты, так и в качестве добавки в шихту агломерирующего обжига для повышения теплотворности шихты,

выравнивания максимальной температуры в слое и увеличения времени пребывания шихты при повышенной температуре [59]. Это в определенной степени способствует развитию автогенности процесса и его стабилизации, а также экономии углеродсодержащего топлива (коксика).

4.2. АГЛОМЕРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ СВИНЦОВОЙ ШИХТЫ В ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Агломерирующий обжиг шихты, составленной из Филизчайского высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, осуществлялся с прососом воздуха [308] на агломерационной чаше размером 190 мм х 290 мм (рис. 54, 55). Агломерация с прососом воздуха по сравнению с агломерацией с дутьем является в определенной степени саморегулирующимся процессом. Методика эксперимента аналогична описанной в работе [298]. Поджог шихты осуществлялся посредством зажигания опилок в течение 2–3 мин. Температура измерялась хромель-алюмелевыми термопарами в двух смежных зонах на расстояниях 45 мм и 110 мм от решетки и автоматически регистрировалась многоточечным потенциометром КСП-4. Изменение сопротивления шихты фиксировалось водяным манометром. Расход воздуха измерялся расходомером. В течение всего опыта определялось изменение концентрации сернистого ангидрида в отходящих газах [309]. Температура отходящих газов периодически измерялась высокотемпературным термометром. Об окончании опыта свидетельствовало понижение температуры нижнего слоя и отходящих газов. Схема опытной установки представлена на рис. 55.

Как указывалось ранее (глава 4.1) осуществлению агломерирующего обжига шихты для получения готового агломерата предшествовало получение оборотного агломерата.

Ниже приведены оптимальные условия получения оборотного агломерата:

- загрузка – 5 кг;
- высота слоя – 80 мм;
- расход воздуха – 17 м³/час (3,5 – кратный избыток по отношению к теоретически необходимому количеству);

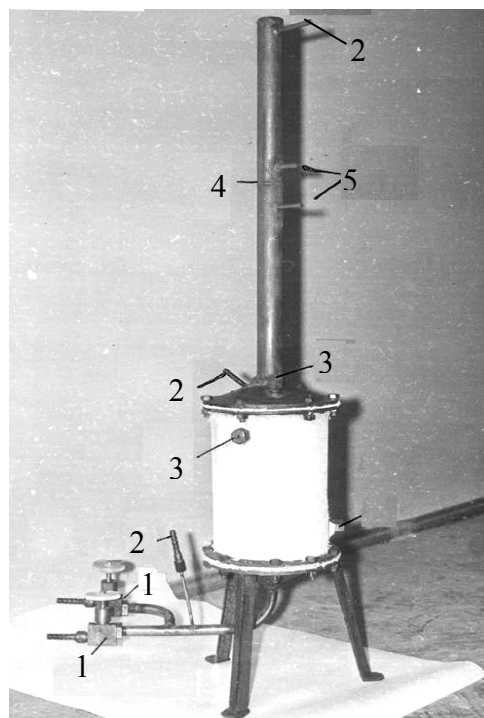


Рис.54. Агломерационная чаша: 1 – вентили высокого давления для регулирования отсоса воздуха; 2 – отводы для отбора проб отходящих газов; 3 – карманы для термопар; 4 – диафрагма; 5 – отводы к водяным манометрам.

- максимальная температура в элементарных слоях от 900 до 1000⁰С;
- оптимальное содержание влаги в шихте – в среднем до 5,5%;
- продолжительность – 60 мин.

Вес загрузки для получения готового агломерата составил 9 кг, высота слоя шихты – 170 мм, расход воздуха – 33 м³/час (3,5 кратный избыток по отношению к теоретически необходимому количеству); оптимальное содержание влаги в шихте – в среднем до 6,5%;

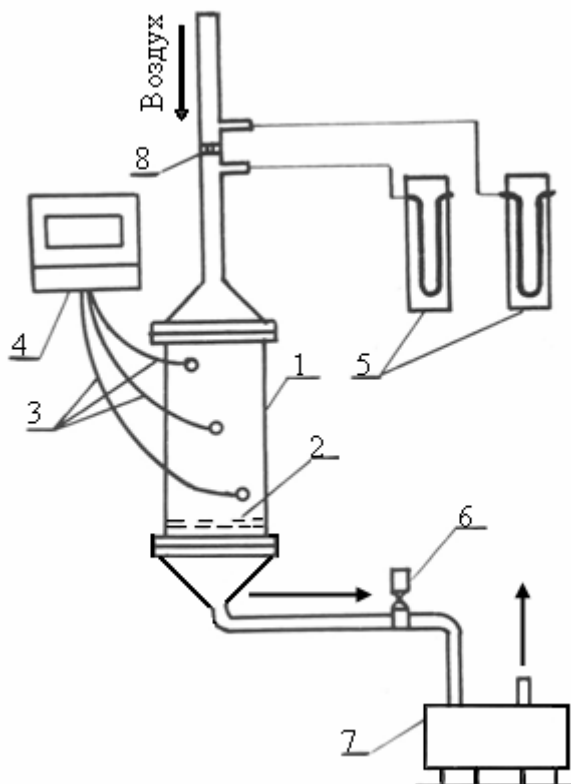


Рис.55. Схема установки для агломерирующего обжига шихты, составленной из Филизчайского свинцового концентрата, на укрупненной установке (агломерационной чаше): 1 – агломерационная чаша; 2 – решетка, 3 – термодатчики; 4 – потенциометр; 5 – водяные манометры; 6 – вентиль; 7 – вакуумный насос; 8 – диафрагма.

Выход агломерата от сырой шихты составил около 90 %.

Изменение сопротивления шихты и температуры обжига по ходу процесса

При получении готового агломерата большое внимание уделялось изучению основных показателей, характеризующих влияние вещественного состава шихты, составленной из высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата, на протекание процесса агломерирующего обжига, а именно: изменению сопротивления шихты, развитию агломерации по вертикали, распространению зоны горения шихты в ходе

процесса, исследованию физико-химических и механических свойств полученного агломерата, изменению концентрации сернистого ангидрида в отходящих газах в зависимости от продолжительности обжига.

Результаты исследований представлены на рис. 56.

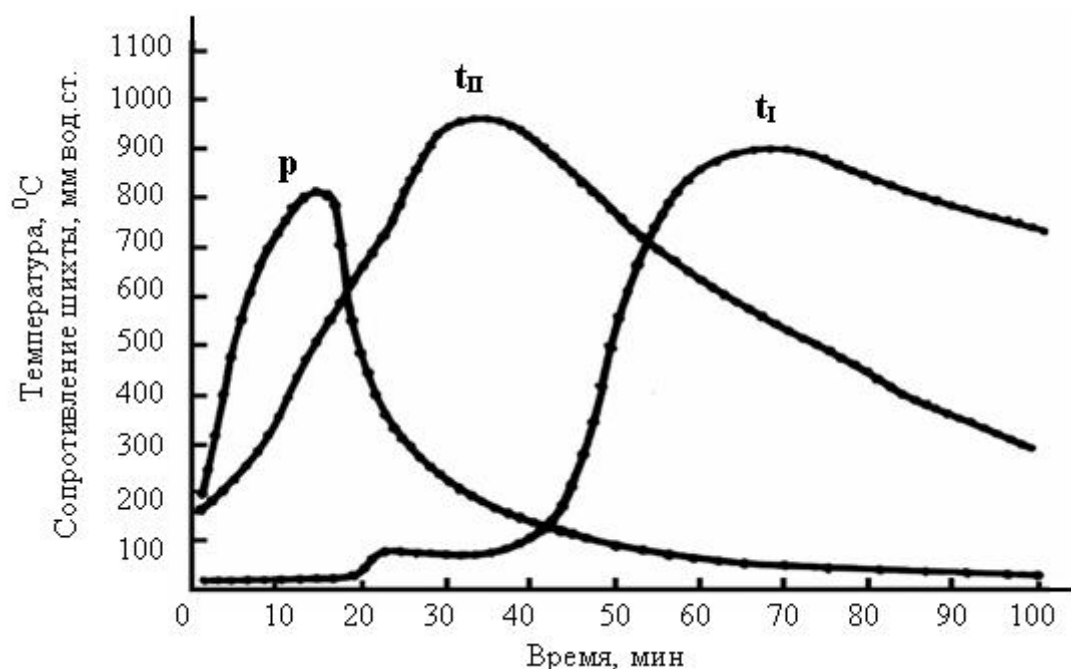


Рис.56. Зависимость температурного режима и сопротивления шихты, составленной из высокожелезистого Филизчайского свинцового концентрата от продолжительности агломерирующего обжига; p – сопротивление шихты, t_I – температура в 1-ом слое на высоте 45 мм от решетки, t_{II} – температура во 2-ом слое на высоте 110 мм от решетки.

Сопротивление шихты просасываемому воздуху находится в непосредственной зависимости от ее состава (прежде всего, состава концентрата) и физических свойств компонентов шихты, характеризующих ее газопроницаемость.

Сопротивление исследуемой шихты при указанной влажности составляет 30 мм вод. столба. В начале опыта после зажигания шихты наблюдается увеличение ее сопротивления, что характерно для свинцовых шихт. Авторы работы [298] объясняют это увеличением объема просасываемых газов в результате увеличения их температуры, а также изменением физических свойств шихты, связанным с возникновением нескольких зон в слое шихты вследствие удаления влаги, оплавления и затвердевания свинцовых силикатных стекол и ферритов свинца. Резкое увеличение сопротивления шихты и появление максимума на кривой сопротивления (818 мм вод. ст.) связано с образованием в верхнем элементарном слое шихты поверхностной пленки, а также с возникновением водяной пробки в нижних слоях при перераспределении влаги в результате одновременного оплавления и

затвердевания образовавшихся в процессе обжига жидких расплавов при относительно равномерном зажигании поверхностного слоя шихты.

При спекании свинцового концентрата степень повышения сопротивления шихты после ее зажигания зависит, в основном, от количества мелочи в оборотном агломерате, доли количества мелочи в шихте, а также от содержания серы в шихте [303].

При обжиге шихты, составленной из высокопиритистого Филизчайского свинцового концентрата, в значительных количествах образуются ферриты свинца и ферроферриты, являющиеся причиной высокого сопротивления шихты просасываемому воздуху. Образование ферритистых жидких продуктов является причиной относительно медленного достижения максимального сопротивления [298]. Дальнейшее протекание процесса сопровождается разрушением поверхностной пленки в верхнем элементарном слое вследствие его резкого охлаждения поступающим воздухом. Это приводит к тому, что после достижения максимального значения наблюдается сначала резкое, а затем плавное уменьшение сопротивления шихты, которое, наконец, становится постоянным, несколько большим сопротивления необожженной шихты (рис. 56).

Изменение температурного режима в элементарных слоях шихты агломерации характеризует интенсивность развития экзотермических реакций, происходящих при окислении сульфидов. Высокое содержание в шихте пирита и вообще сульфидной серы, а также присутствие халькопирита способствует ее легкому воспламенению со значительным выделением тепла [288, 298]. Авторы работы [298], проведенной с целью исследования влияния состава свинцовых сульфидных концентратов на показатели окислительно-агломерирующего обжига, установили, что высокопиритистые концентраты легко воспламеняются, хотя и обжигаются несколько медленнее. Сульфидом, определяющим воспламенение концентрата, является пирит, имеющий наиболее низкую температуру воспламенения [288].

С повышением температуры активизируется химическое взаимодействие составляющих шихты. Максимальная температура в зажженных элементарных слоях достигает $900\div 960^{\circ}\text{C}$ (рис. 56). В дальнейшем температура, а следовательно, и интенсивность экзотермических реакций окисления сульфидов в элементарных слоях, уменьшаются и происходит охлаждение агломерата. Причиной торможения процесса является оплавление обжигаемого материала образующимися свинцовыми стеклами, силикатами железа, а также ферритами свинца, железа и кальция, что приводит, в некоторой степени, к уменьшению газопроницаемости шихты.

Исследование «вертикальной» скорости агломерации, физико-химических и механических свойств агломерата

«Вертикальная» скорость агломерации по направлению газового потока в значительной степени зависит как от содержания основных минералов в

концентрате (галенита, пирита, кварца), так и от характера образующихся жидких продуктов, оплавливающих шихту-силикатов, ферритов, свободных оксидов. Шихта, составленная из исследуемого высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, обжигается медленно в связи с присутствием мелкодисперсного железа, поступающего вместе с концентратом. Скорость распространения зоны горения («вертикальная» скорость агломерации) составляет 9–12 мм/мин.

Оптимальные условия и показатели агломерирующего обжига шихты, составленной из исследуемого свинцового концентрата приведены в таблице 26.

Таблица 26

Характеристика агломерата и показатели агломерирующего обжига шихты, составленной из высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата

№ п/п	Химический состав агломерата, %				Вертикальная скорость агломерации, мм/мин	Выход агломерата, %	Степень десульфуризации, %	Механические свойства	
	Pb	S _{общ}	Fe	SiO ₂				Прочность, %	Пористость, %
1	34,0	3,12	15,14	10,50	9	87,2	74,32	86,0	45
2	38,8	3,26	17,46	10,80	12	90	71,60	87,0	47

Образование тугоплавких силикато-ферритовых жидких смесей позволяет достичь довольно высокой суммарной степени десульфуризации – 71,60-74,32 %.

4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ФОРМЫ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА, СЕРЕБРА, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА И СЕРЫ ПРИ АГЛОМЕРИРУЮЩЕМ ОБЖИГЕ ШИХТЫ

Установленный режим агломерирующего обжига позволяет извлечь в агломерат до 97,7 % свинца, 98,3 % серебра, 98 % висмута, 98,5 % железа, 98,4 % меди, 95,3 % цинка.

Полученный свинцовый агломерат (рис. 57) имеет следующий средний химический состав, % (табл.26):

Pb = 36,4; Fe = 16,3; Zn = 4,3; Cu = 1,1; Ag = 1200 г/т; Bi = 0,11; SiO₂ = 10,65; CaO = 5,2; S_{общ.} = 3,2; S_{сульфид.} = 1,4.

Рациональным химическим анализом на свинец установлено следующее распределение свинца по формам в свинцовом агломерате, %:

$Pb_{(общ.)} = 34,0 \div 38,8$; $Pb_{(оксид.)} = 2,3 \div 2,90$; $Pb_{(мет.)} = 1,5 \div 1,8$; $Pb_{(силикат.)} = 20,1 \div 22,50$; $Pb_{(феррит.)} = 7,0 \div 7,8$; $Pb_{(сульфид.)} = 3,1 \div 3,8$.

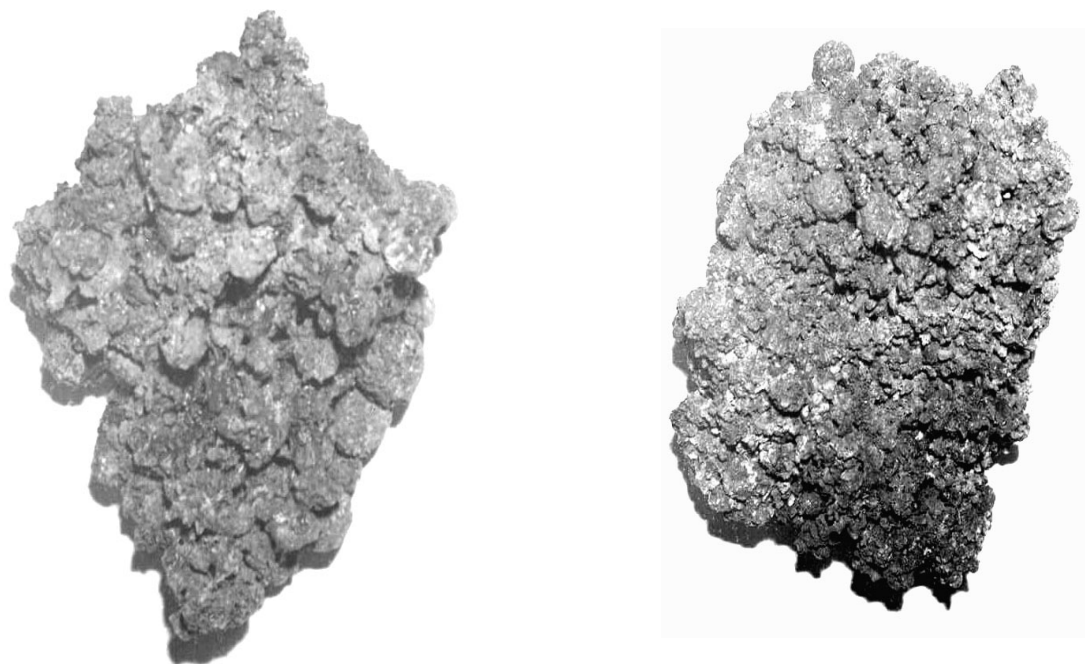
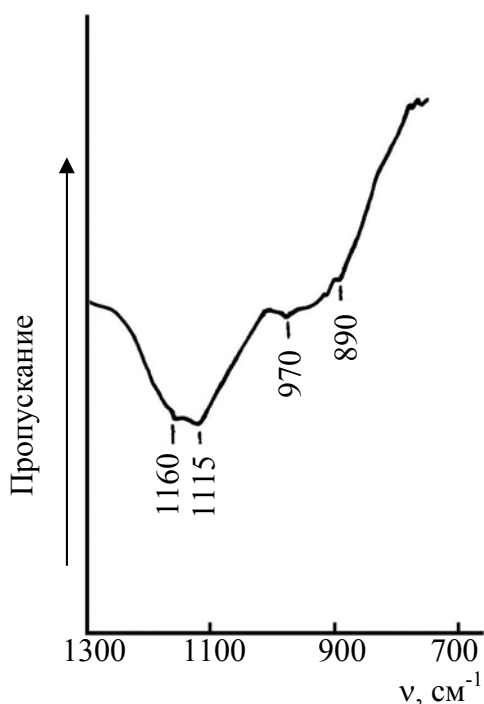


Рис.57. Агломерат, полученный при агломерирующем обжиге шихты, составленной из Филизчайского свинцового концентрата.

Исследование структуры агломерата методом ИК-спектроскопии (рис. 58) обнаружило присутствие следующих основных силикатных свинцовых

стекол: $PbO \cdot SiO_2$, $2PbO \cdot SiO_2$, $4PbO \cdot SiO_2$, полосы которых лежат в области $800 \div 1100 \text{ см}^{-1}$ [25].



Рентгенофазовый анализ полученного высокожелезистого агломерата (рис.59) констатировал присутствие свинцовых силикатных стекол ($2PbO \cdot SiO_2$), барисилита ($Pb_3Si_2O_7$), ферритов свинца и железа-плюмбоферрита ($PbFe_4O_7$), $PbFe_2O_4$, магнето-плюмбита ($PbO \cdot 6Fe_2O_3$), феррофранклинита ($FeO \cdot Fe_2O_3$), а также глета(PbO), виллемита ($Zn_2[SiO_4]$), гардистонита ($Ca_2Zn [Si_2O_7]$).

Минералогическим анализом определены следующие основные фазы, входящие в состав агломерата: свинцовые силикатные стекла, силикаты свинца, силикаты железа и кальция, ферриты свинца и цинка,

Рис.58. ИК-спектрограмма агломерата, полученного при обжиге Филизчайского свинцового концентрата на аглочаше.

представленные магнетоплюмбитом, франклинитом, ферритом цинка состава $(x \cdot \text{ZnO} \cdot \text{FeO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, металлический и сульфидный свинец (рис. 60-62).

Свинцово-силикатные стекла содержатся в агломерате в количестве 30–50 %, распределены неравномерно и, судя по непостоянству цвета, меняющегося от ярко-желтого до оранжево-бурого, и светопреломления, колеблющегося в пределах 1,88–1,95, имеют неодинаковый состав на различных участках.

В основном стекло оптически изотропно, но местами оно частично раскристаллизовано с образованием структур типа морозных узоров.

Магнетоплюмбит присутствует в агломерате в виде кристаллов, имеющих призматическую форму с остропирамидальными окончаниями, размер их $0,01 \div 0,02 \times 0,04 \div 0,08$ мм. Поперечное сечение гексагональное. Сильно магнитен. В полированных шлифах по цвету (коричневато-серому) и отражательной способности похож на магнетит, отличается формой кристаллов. Количество магнетоплюмбита составляет 5 %.

Галенит (5-10 %) содержит включения халькозина, борнита, сфалерита, халькопирита и пирротина. Феррит цинка присутствует в

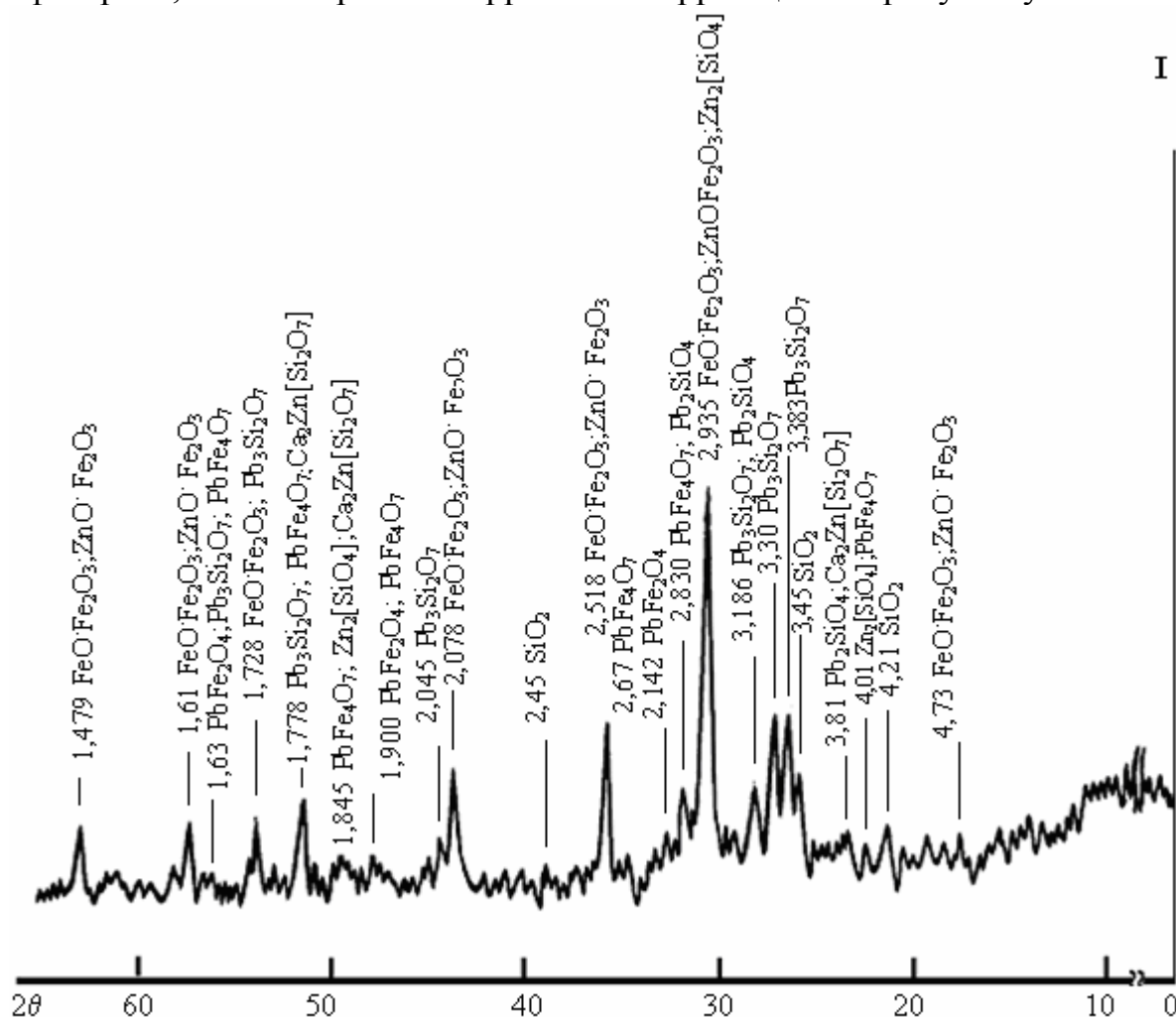


Рис.59. Дифрактограмма свинцового агломерата, полученного при агломерирующем обжиге Филизчайского свинцового концентрата на аглочаше.

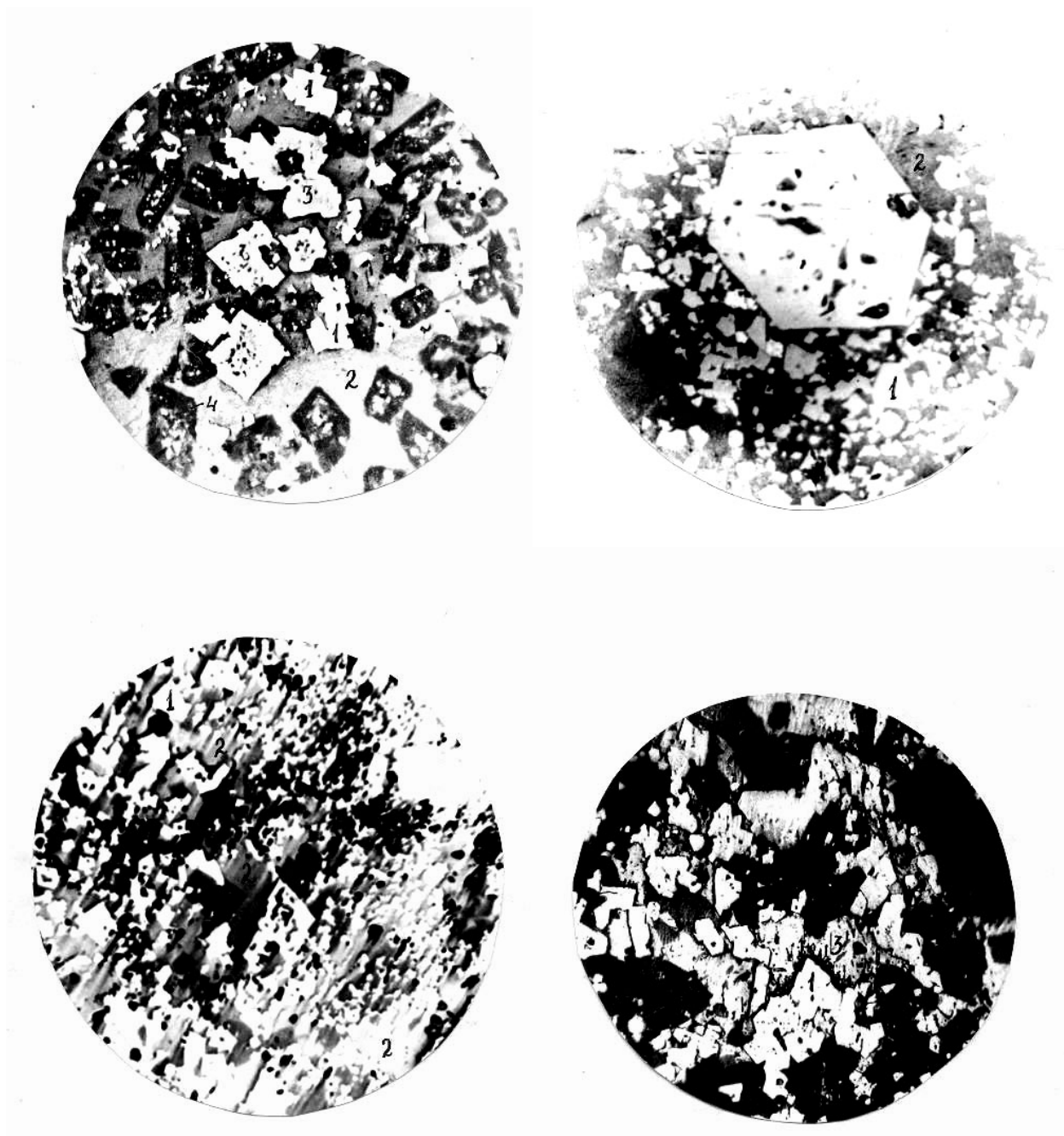


Рис.60. Микроструктура свинцового агломерата. Свет отраженный; увеличение 340х: 1 – ферриты свинца, 2 – свинцовые силикатные стекла, 3 – оливины, 4 – ферриты цинка состава $(x\text{ZnO}\cdot\text{FeO})\text{Fe}_2\text{O}_3$, 5 – металлический свинец.

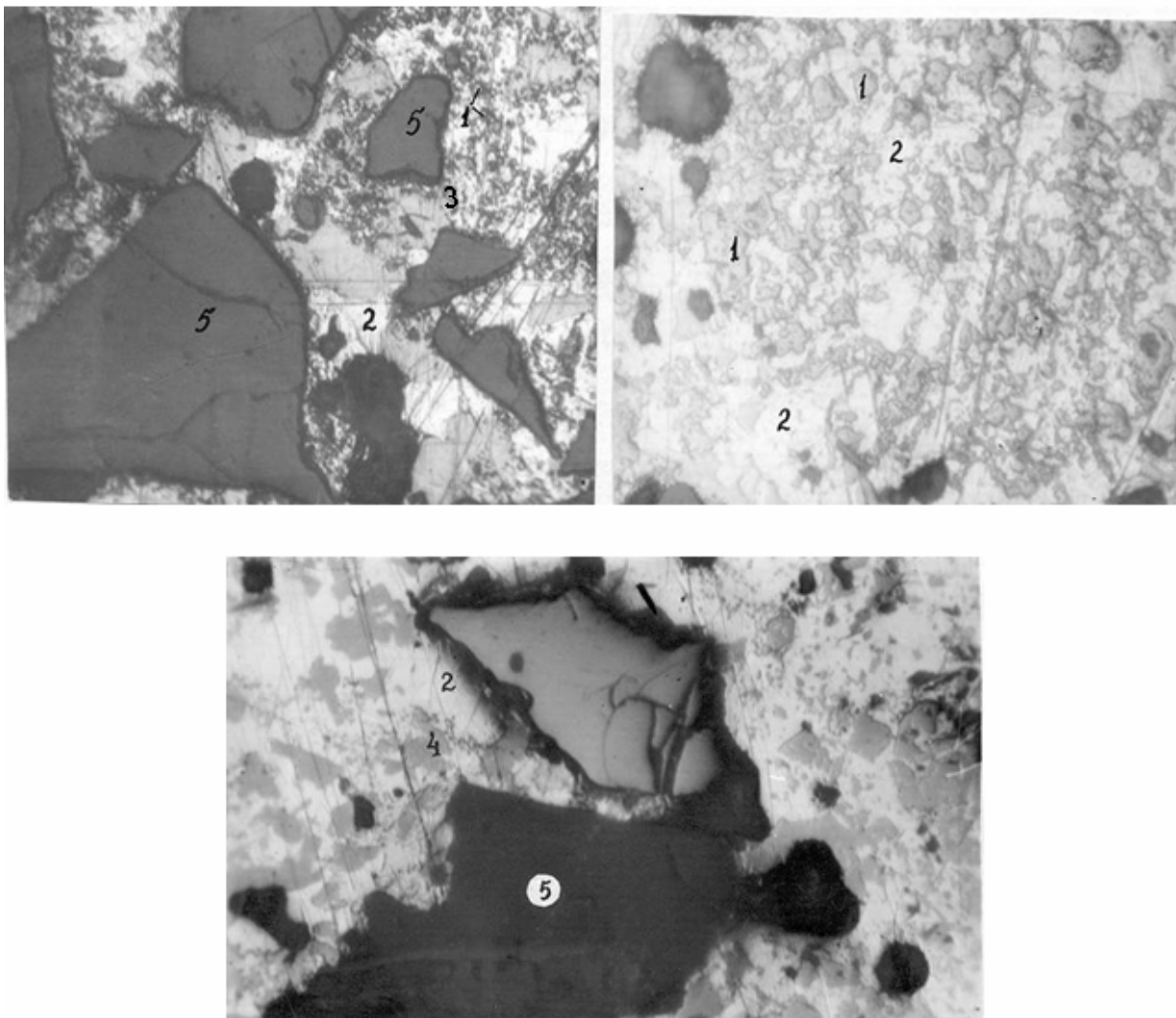


Рис.61. Микроструктура свинцового агломерата. Свет отраженный; увеличение 250х:

1 - ферриты цинка, 2 – галенит, 3 – халькозин, 4 – сфалерит,
5 – кремнезем.

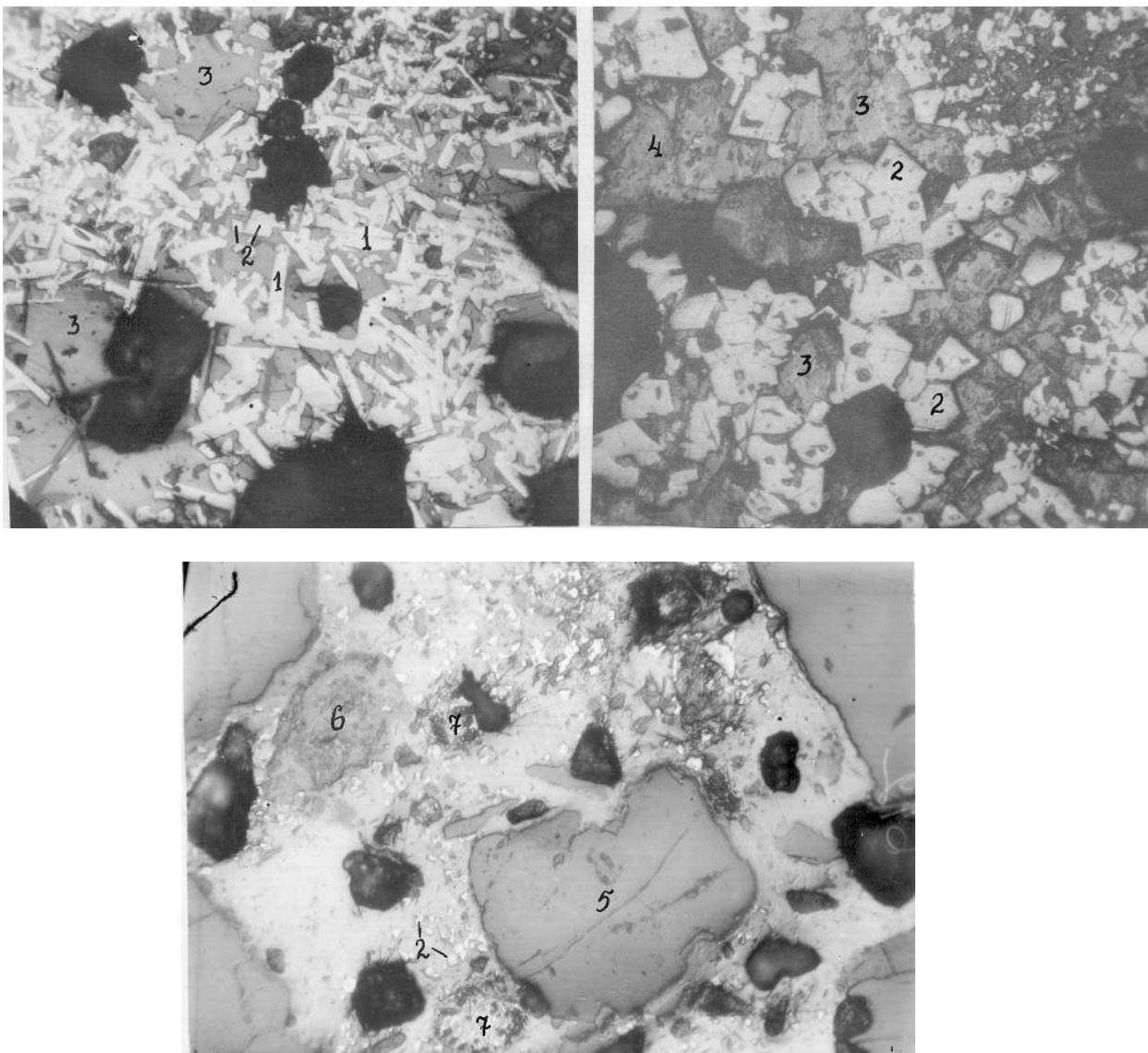
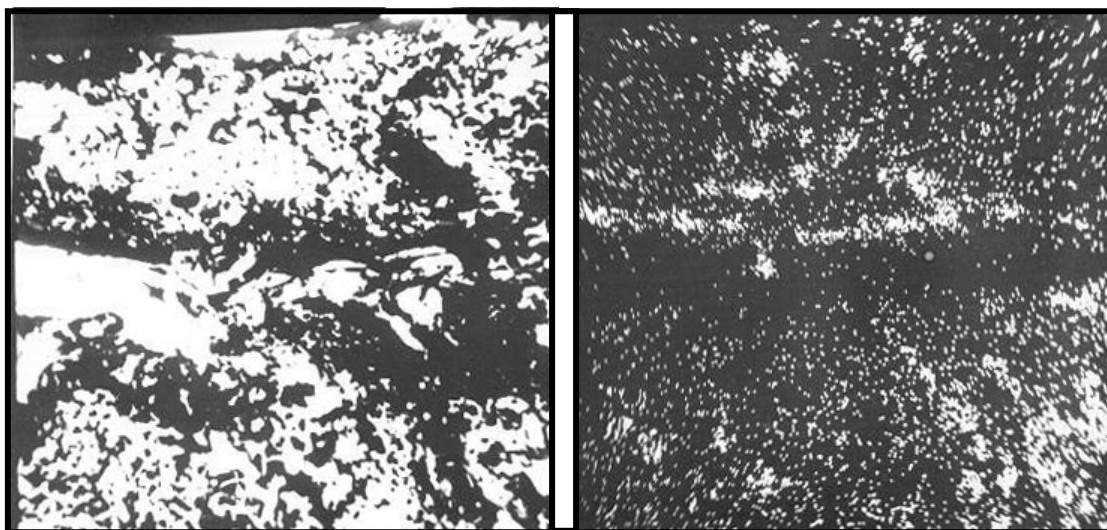


Рис.62. Микроструктура свинцового агломерата. Свет отраженный; увеличение 250х:

1 – феррит свинца, 2 – феррит цинка, 3 – свинцово-силикатное стекло,
4 – минерал из группы мелилита, 5– кремнезем, 6–карбонат кальция,
7–металлический свинец.



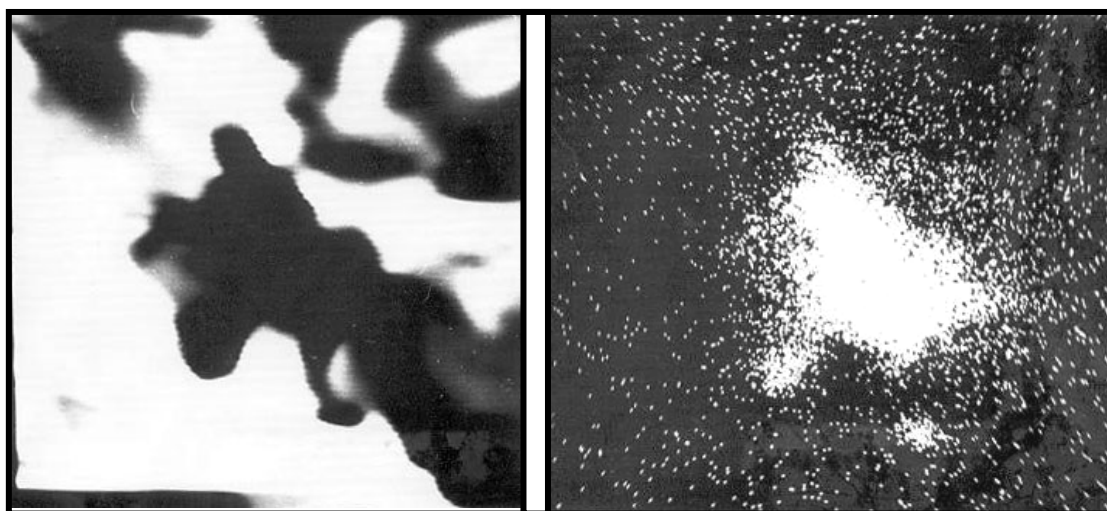
а

б

Рис.63. Сканограмма распределения серебра в свинцовых минералах агломерата. Увеличение 800 х:

а) в режиме поглощенных электронов;

б) в режиме рентгеновского излучения $Ag_{L\alpha}$.



а

б

Рис.64. Сканограмма распределения фазы состава Ag-S в свинцовых минералах агломерата. Увеличение 800 х:

а) в режиме поглощенных электронов;

б) в режиме рентгеновского излучения $Ag_{L\alpha}$.

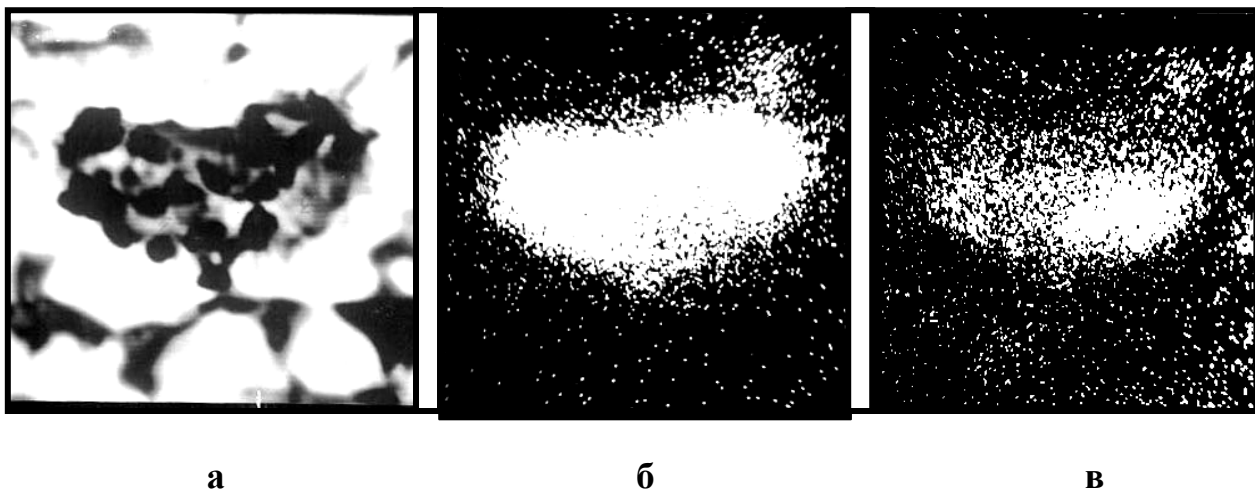


Рис.65. Сканограмма распределения фазы состава Ag-Cu-S в свинцовых минералах агломерата. Увеличение 600 х: а) в режиме поглощенных электронов; б, в) в режимах рентгеновских излучений AgL_α и CuK_α соответственно.

агломерате в количестве $15 \div 20$ % от общего объема, находится среди силикатной массы агломерата в виде неравномерно распределенных изоморфных кристаллов, размер которых не превышает 0,07 мм. Кристаллы феррита имеют форму октаэдра, нередко обладают несовершенной огранкой.

В состав массы, цементирующей рудные фазы в агломерате, входят также минералы из группы мелилита (геленит- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, окерманит- $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), обладающие показателями преломления: $\text{Ng}' \approx 1,646$; $\text{Np}' \approx 1,642$.

В оплавленных зонах агломерата обнаружены свинцовые силикатные стекла совместно с силикатами железа и кальция (оливинами), франклинит, феррофранклинит, феррит Zn состава $(x\text{ZnO} \cdot \text{FeO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис.60).

Мелилит имеет смешанный состав с преобладанием окерманитовой молекулы. Содержание его в агломерате составляет 15–20 %.

Исследованиями форм содержания серебра (рис. 63) в свинцовом агломерате обнаружено неравномерное распределение серебра в виде самостоятельных редко встречающихся фаз: в виде фазы Ag-S - по-видимому, неизменившегося при обжиге акантита (Ag_2S) (рис.64), и фазы Ag-Cu-S (рис. 65). Высокое отношение Ag/Cu позволяет определить эту фазу как ялпайт (Ag_3CuS_2) [310].

Серебросодержащие фазы определены только качественно, из-за малых размеров фаз (до 1 мк), сосредоточены, в основном, в свинцовых минералах агломерата.

Полученный агломерат (рис. 57) характеризуется средней пористостью – $45 \div 47$ % и относительно высокой прочностью – $86,0 \div 87,0$ % (табл. 26) , что характерно для высокожелезистых агломератов [298]. Температура начала размягчения агломерата – $780 \div 790^\circ\text{C}$, конца размягчения – $1050 \div 1100^\circ\text{C}$.

Высокое содержание сернистого ангидрида в богатых отходящих газах (более (7÷10 %) (рис. 66) является следствием высокого содержания сульфидной серы в исследуемой шихте в виде пирита. Пыли и возгоны агломерирующего обжига исследуемой шихты сульфатизированы (рис. 67), благодаря высокому содержанию сернистого ангидрида в отходящих богатых газах, что упрощает дальнейшую переработку пылей методом сульфатизации концентрированной серной кислотой [137, 138].

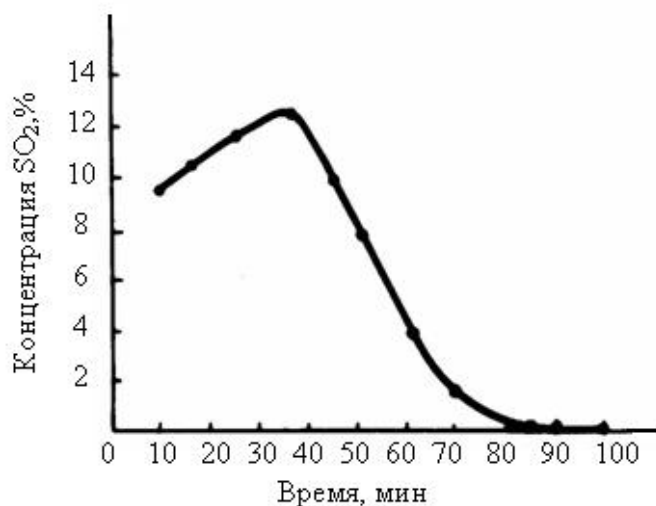


Рис.66. Зависимость концентрации сернистого ангидрида в отходящих газах от продолжительности агломерирующего обжига шихты, составленной из Филизчайского высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата

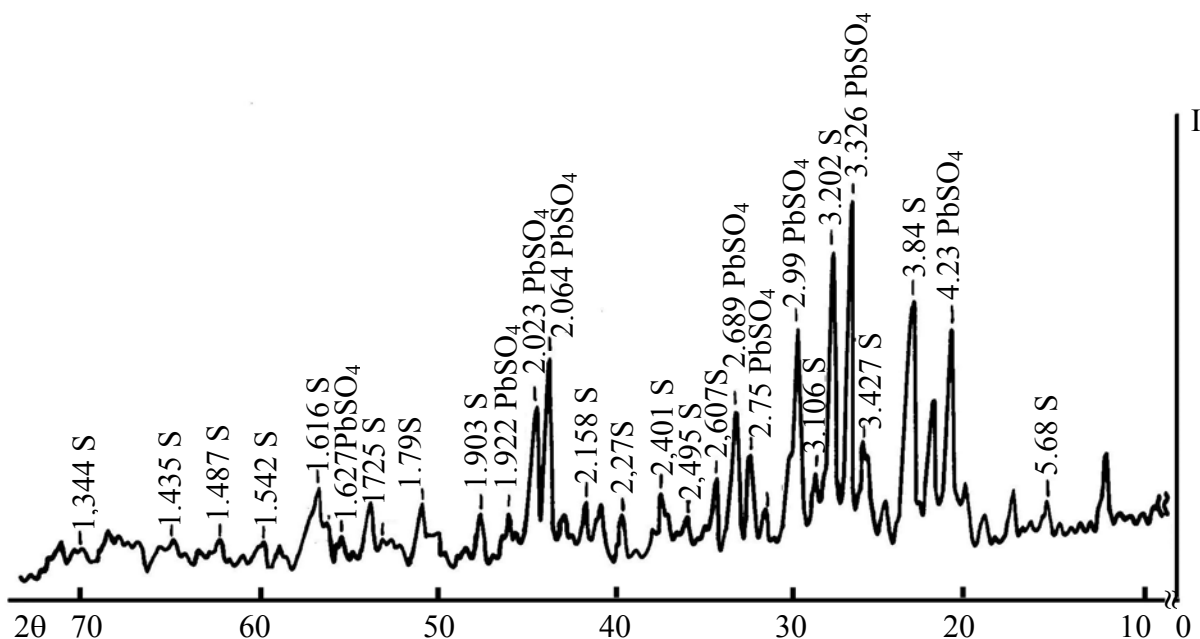


Рис.67. Дифрактограмма возгонов и пылей агломерирующего обжига шихты, составленной из Филизчайского свинцового концентрата.

Средний химический состав пылей и возгонов, %:
Pb = 47,5; S = 15,6; Zn = 0,5; Fe = 0,03; Cu = 0,65; As = 0,03; Sb = 0,03;

Al = 0,03; Tl = 0,01; Bi = < 0,001; Ca = 0,2; Cd = 0,01; Ag = 0,001.

Полученный свинцовый агломерат отвечает всем требованиям его дальнейшей переработки способом восстановительной шахтной свинцовой плавки [31].

В данном случае для увеличения выжига серы и получения высококачественного агломерата целесообразно и технологически эффективно осуществление агломерирующего обжига высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата в промышленных условиях путем применения дутья, обогащенного кислородом [25].

Производительность процесса будет определяться количеством подаваемого кислорода воздуха и скоростью, с которой получаемый сернистый газ отбирается [59].

ГЛАВА 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО СВИНЦОВОГО АГЛОМЕРАТА КОНВЕРСИРОВАННЫМ ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ

Шахтная свинцовая плавка может быть в значительной степени интенсифицирована за счет увеличения восстановительной способности газовой среды в печи. Фундаментальные теоретические исследования и данные заводской практики свинцового производства свидетельствуют о том, что применение водородсодержащего природного газа, а также дутья, обогащенного кислородом, путем подачи природного газа в зону высоких температур способствует увеличению удельной производительности шахтных печей, сокращению расхода кокса и уменьшению содержания свинца в шлаке [25].

Авторами работы [178] изучена термодинамика восстановления свинца из свинцового сырья в процессе шахтной плавки и установлено, что использование в качестве восстановителей водорода, продуктов конверсии природного газа и самого природного газа термодинамически более предпочтительно, чем кокса. Выбор способа использования газовых восстановителей в металлургических процессах определяется технологией процесса с учетом особенностей восстанавливаемого материала, температурного и газодинамического режимов процесса, а также технико-экономическими соображениями.

В пирометаллургических процессах все возрастающее значение приобретает использование конверсированного природного газа в качестве восстановителя. Шлаки коксогодовой шахтной плавки, осуществляемой с применением конверсированного природного газа, обладают меньшей вязкостью, большим поверхностным натяжением и меньшей плотностью по сравнению со шлаками коксовой плавки [311, 312], что дает возможность получить шлаки с низким содержанием свинца вследствие уменьшения растворимости его соединений [25].

Выбор способа конверсии также определяется технологией процесса и технико-экономическими соображениями. Основными требованиями, предъявляемыми к процессу восстановления оксидов, являются высокая восстановительная способность, достаточно высокая температура восстановительного газа, простота аппаратного оформления процесса конверсии и др.

В наших исследованиях использован способ каталитической конверсии природного газа водяным паром, характеризующийся максимальным выходом восстановительных газов [131].

Технология получения конверсированного природного газа была разработана И.Н.Францевичем [313]. При его участии была разработана

конструкция промышленного агрегата для конверсии природного газа водяным паром в присутствии никелевого катализатора.

Конверсия метана парами воды описывается следующим уравнением:



Механизм этой реакции представлен в работе [314].

Продукты конверсии природного газа-водород и оксид углерода являются основными восстановительными агентами свинцового агломерата. Восстановительная среда содержит также продукты крекинга метана и других углеводородных составляющих [131]. Восстановление конверсированным природным газом оксидов, силикатов и ферритов свинца, меди, цинка и других цветных металлов, входящих в состав свинцового агломерата, относится к числу наиболее сложных физико-химических процессов в отношении превращений в самих оксидах, особенно высших, а также взаимодействий в сложной газовой фазе.

Характер перерабатываемого сырья и характер ведения свинцовой плавки являются основными параметрами, определяющими оптимальный технологический режим восстановления. Опыт работы свинцовоплавильных заводов [25] показал, что химический и минералогический составы свинцового агломерата, а также его структура и состояние поверхности существенно влияют на протекание процесса восстановления. Характер восстановителя, температура, продолжительность восстановления, расход потока газа-восстановителя также являются важными параметрами, от которых зависит восстановимость свинцового агломерата.

Интенсификация процесса восстановительной шахтной плавки неразрывно связана с решением проблемы увеличения активности восстановительной среды и улучшения восстановимости свинцового агломерата.

Водород, полученный в процессе конверсии природного газа, может явиться важным фактором интенсификации шахтной свинцовой плавки, так как при восстановительной плавке свинцового агломерата, основными составляющими которого являются свинцовые силикатные стекла, водород более эффективен, как восстановитель, чем оксид углерода [25] (глава 1.2).

Изучение химической сущности и определение оптимальных условий и возможности интенсификации восстановительных процессов шахтной свинцовой плавки могут быть осуществлены лишь на основе изучения кинетики восстановления свинцового агломерата [272]. В этой связи весьма актуальными являются исследования макрокинетики процесса восстановления высокожелезистого свинцового агломерата, проведенные нами с целью развития теоретических основ восстановления свинцовых агломератов при использовании в качестве восстановителя конверсированного природного газа.

5.1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И УСТАНОВКА

Методика и аппаратура для исследования макрокинетики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом, а также определения вещественного состава продуктов восстановления агломерата

Методика исследования включает определение зависимости степени восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата от температуры, продолжительности процесса, скорости потока восстановителя, а также вещественный анализ свинцового агломерата и продуктов его восстановления с использованием методов химического и физико-химического анализов.

Расчет степени восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата проводился по формуле:

$$\beta = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} \cdot 100\%,$$

где:

β - степень восстановления оксидных соединений свинца из агломерата, %;

P_0 - количество металлического свинца в исходном агломерате, г;

P_1 -количество общего свинца в исходном агломерате, г;

P_2 - количество металлического свинца в восстановленном агломерате, г.

Определение содержания общего и металлического свинца в исходном агломерате и металлического свинца в восстановленном агломерате проводилось согласно методике фазового анализа свинцового агломерата на соединения свинца [275].

Анализ природного газа и продуктов его конверсии (H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2) проводился на газоанализаторе ВТИ-2 и хроматографе ЛХМ-8.

Вещественный состав продуктов восстановления свинцового агломерата, в том числе чернового свинца, шлака, пылей и возгонов, исследовался методами химического, рентгенофазового, минералогического, микрорентгеноспектрального, инфракрасной спектроскопии, полярографического и спектрального анализов.

Содержание свинца, цинка, меди, железа, серы, диоксида кремния в продуктах восстановления агломерата, а также свинца и меди в черновом свинце определялось теми же методами, что и в свинцовом концентрате. Цинк и железо в черновом свинце определялись с помощью спектрального метода анализа.

В шлаке свинец, медь, цинк, железо и сера определялись с помощью полярографического метода на осциллографическом полярографе ПО-51-52,

а диоксид кремния определялся так же, как и в свинцовом концентрате, весовым методом [309], оксид кальция – объемным методом [309].

Содержание свинца, цинка и диоксида кремния, серы в пылях и возгонах определялось так же, как и в свинцовом концентрате, железо определялось спектральным методом.

Содержание микропримесей в черновом свинце, шлаке, пылях и возгонах восстановления определялось в помощью спектрального метода анализа на спектрографе ИСП-28.

Определение серебра в черновом свинце, шлаке, пылях и возгонах восстановления проводилось с помощью экстракционно-фотометрического [279, 280], атомно-абсорбционного [281] и спектрального методов анализа.

Определение висмута в черновом свинце и шлаке проводилось теми же методами, что и в свинцовом концентрате – фотометрическим и комплексонометрическим [283]; в пылях и возгонах висмут определялся с помощью атомно-абсорбционного и спектрального методов анализа.

Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления свинцового агломерата, черного свинца, шлака, пылей и возгонов восстановления осуществлялся на дифрактометре «Дрон-2» при тех же условиях, что и при анализе свинцового концентрата, шихты и продуктов их обжига.

Минералогический анализ продуктов восстановления свинцового агломерата проводился под микроскопом «МИМ-8» в отраженном свете. Исследование вещественного состава черного свинца и шлака проводилось с помощью микрорентгеноспектрального метода анализа на микроанализаторе «Сомебах» фирмы «Самеса» при тех же условиях, что и при исследовании вещественного состава свинцового концентрата.

Состав силикатов свинца в продуктах восстановления исследовался с использованием метода инфракрасной спектроскопии на спектрометре «UR-20» при тех же условиях, что и при анализе свинцового агломерата.

Установка для исследования кинетики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом

Схема установки для исследования кинетики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом приведена на рис.68.

Каталитическая конверсия природного газа осуществлялась при помощи водяного пара. Природный газ подавался в сатуратор (2), нагретый до 90–92°C, где насыщался парами воды до оптимального объемного соотношения природного газа и паров воды, равного 1:1,5 [315]. Температура сатуратора измерялась термометром (12). В дальнейшем парогазовая смесь поступала в конверсор (1), где в присутствии никелевого катализатора ГИАП-3 при 850–900°C протекала конверсия метана и других углеводородных составляющих [131].

В реакционной зоне конверсора температура измерялась платинородий-платиновой термопарой (6) и автоматически регулировалась электронным

потенциометром ЭПВ-2-15. Скорости подачи природного газа в конверсор, а также конверсированного природного газа – в реактор измерялись ротаметрами (3) и регулировались кранами (5).

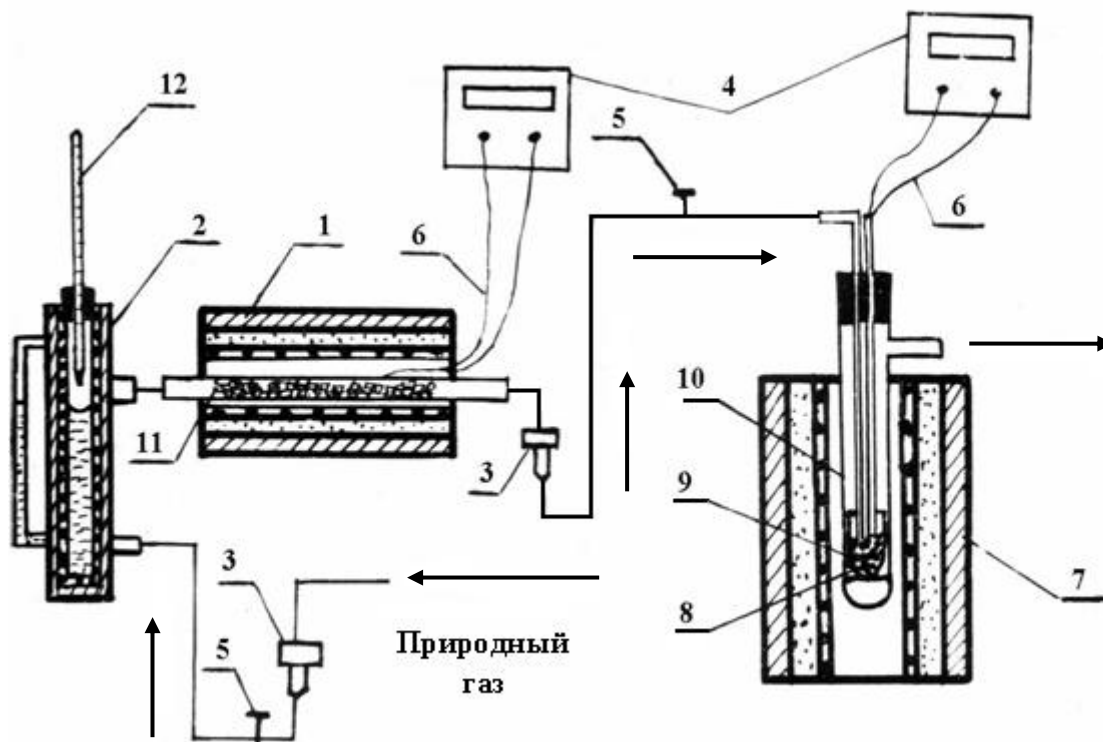


Рис. 68. Схема установки для исследования кинетики восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата. 1 – конверсор; 2 – сатуратор; 3 – ротаметр; 4 – потенциометр; 5 – кран; 6 – термопара; 7 – электропечь; 8 – тигель; 9 – свинцовый агломерат; 10 – реактор; 11 – катализатор; 12 – термометр.

В дальнейшем конверсированный природный газ поступал в кварцевый реактор (10), где проводилось восстановление свинцового агломерата. Температура в реакционной зоне измерялась платинородий-платиновой термопарой (11) и автоматически регулировалась и регистрировалась потенциометром (4) ЭПВ-2-15. Навеску спеченных гранул свинцового агломерата (2–4 г) (9) в корундовом тигле (8), находящемся в кварцевом реакторе (10), помещали в электропечь (7), с помощью которой нагревался реактор. До достижения необходимой температуры в реакционной зоне в реактор подавался гелий, то есть реактор промывался инертным газом-гелием. Затем подачу гелия прекращали и в реактор подавался конверсированный природный газ. По истечении необходимого времени восстановления подача восстановителя прекращалась и реактор вновь промывался гелием. Продукты восстановления охлаждались и подвергались химическому и физико-химическому анализу.

5.2. МАКРОКИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО СВИНЦОВОГО АГЛОМЕРАТА КОНВЕРСИРОВАННЫМ ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ

Исследования макрокинетики восстановления полученного высокожелезистого свинцового агломерата при использовании конверсированного природного газа в качестве восстановителя проведены нами с целью установления кинетических закономерностей процесса, а также определения влияния совместного присутствия составляющих компонентов агломерата и продуктов восстановления на степень и скорость восстановления свинцового агломерата и характер получаемых продуктов.

Показателем, характеризующим степень восстановления свинцового агломерата, является степень восстановления структурно-свободных и связанных оксидных соединений свинца, составляющих основу агломерата [25].

Исследования включают определение кинетических закономерностей восстановления свинцового агломерата, а также изучение фазовых превращений минералов, входящих в состав агломерата, в процессе восстановительной плавки при различных температурах и скоростях потока газа – восстановителя.

В этой связи при изучении кинетических закономерностей восстановления исходного свинцового агломерата конверсированным природным газом в зависимости от состава агломерата, температуры, продолжительности восстановления, скорости потока и характера восстановителя исследовалась кинетика восстановления оксидных соединений свинца из агломерата. Процесс осуществлялся в интервале температур $600 \div 1200^{\circ}\text{C}$, соответствующем режиму шахтной восстановительной свинцовой плавки, в течение 30 мин при изменении скорости потока конверсированного природного газа в пределах $0,9 \div 2,7$ л/час [32].

Ниже проведены исследования макрокинетики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом, включающие определение изменения степени восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата при различных температурах и скоростях потока газа-восстановителя в течение процесса, а также вещественный анализ продуктов восстановления свинцового агломерата.

В качестве восстановителя использовался конверсированный природный газ, имеющий следующий химический состав, (об.%): $\text{H}_2=75 \div 77$; $\text{CO}=16 \div 17$; $\text{CO}_2=6,4 \div 7,3$; $\Sigma_{\text{N}_2, \text{CnH}_{2\text{n}}, \text{CnH}_{2\text{n}+2}}=0,6 \div 0,7$.

Зависимости степени восстановления оксидных форм свинца исследуемого железистого агломерата от температуры, продолжительности восстановления, скорости потока восстановителя и состава агломерата, а также фазовые превращения свинцового агломерата в процессе восстановления представлены на рис.69–84 и в табл. III.1–III.5, приложение III.

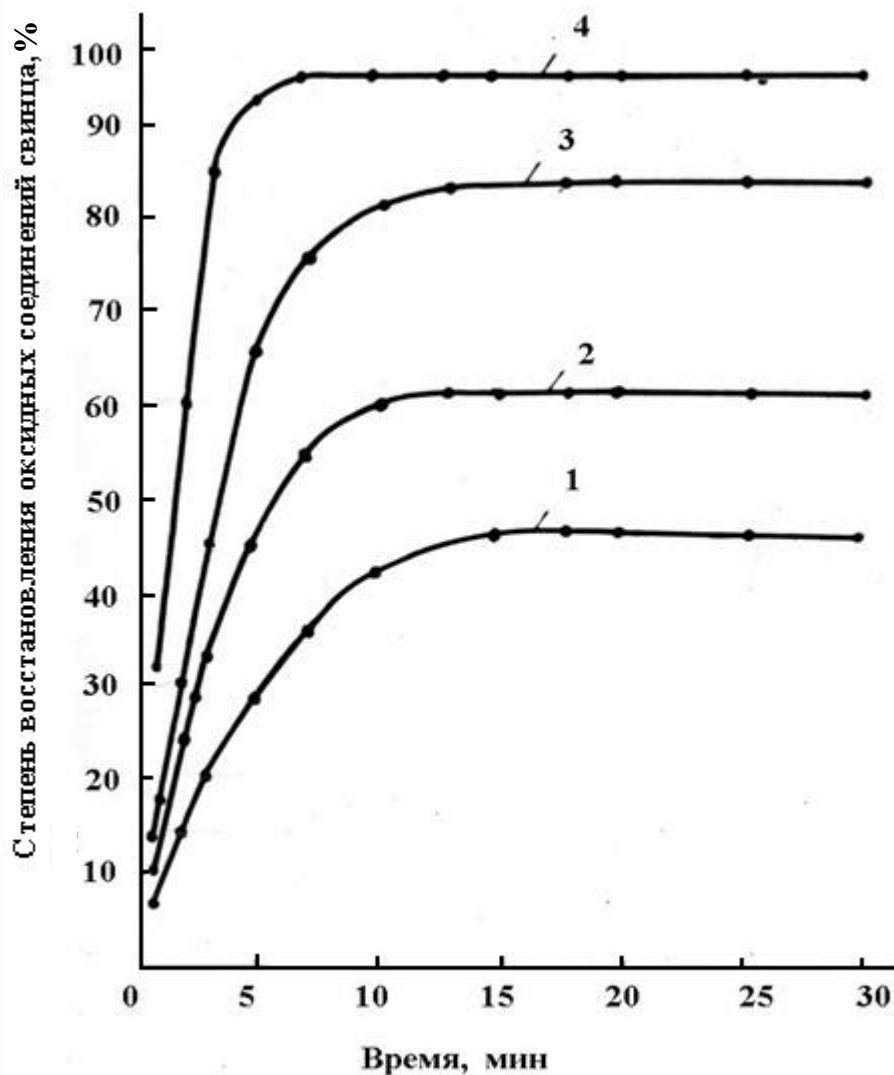


Рис. 69. Зависимость степени восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата от температуры и продолжительности восстановления конверсированным природным газом. 1 – 600⁰С; 2 – 800⁰С; 3 – 1000⁰С; 4 – 1200⁰С.

Исследованиями кинетики восстановления свинцовых агломератов водородом и оксидом углерода установлено, что состав свинцовых агломератов значительно влияет на показатели восстановления, причем основным фактором, определяющим значение степени восстановления оксидных соединений свинца из исходного агломерата и константы скорости восстановления агломерата является содержание свинцовых силикатных стекол. С уменьшением общего содержания свинца и увеличением концентрации силикатов уменьшаются степень и константа скорости восстановления свинцовых агломератов [60].

Химический состав исследуемого агломерата приведен в главе 4.

В исходном свинцовом агломерате свинец в основной массе представлен свинцовыми силикатными стеклами ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$; $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$), силикатами и ферритами свинца (барисилитом ($3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$), плюмбофер-

ритом, магнетоплюмбитом, $PbO \cdot Fe_2O_3$) и, в меньшей степени, глетом, сульфидным и металлическим свинцом.

Результаты рационального химического анализа агломерата на свинец представлены в главе 4.

Исследуемый интервал температур $600 \div 1200^\circ C$ охватывает области твердофазного и жидкофазного восстановления свинцового агломерата. С увеличением температуры от 600 до $1200^\circ C$ процесс интенсифицируется, что выражается в последовательном увеличении константы скорости реакции (табл. III.5, приложение III), степени и скорости восстановления оксидных соединений свинца из агломерата (рис. 69–71).

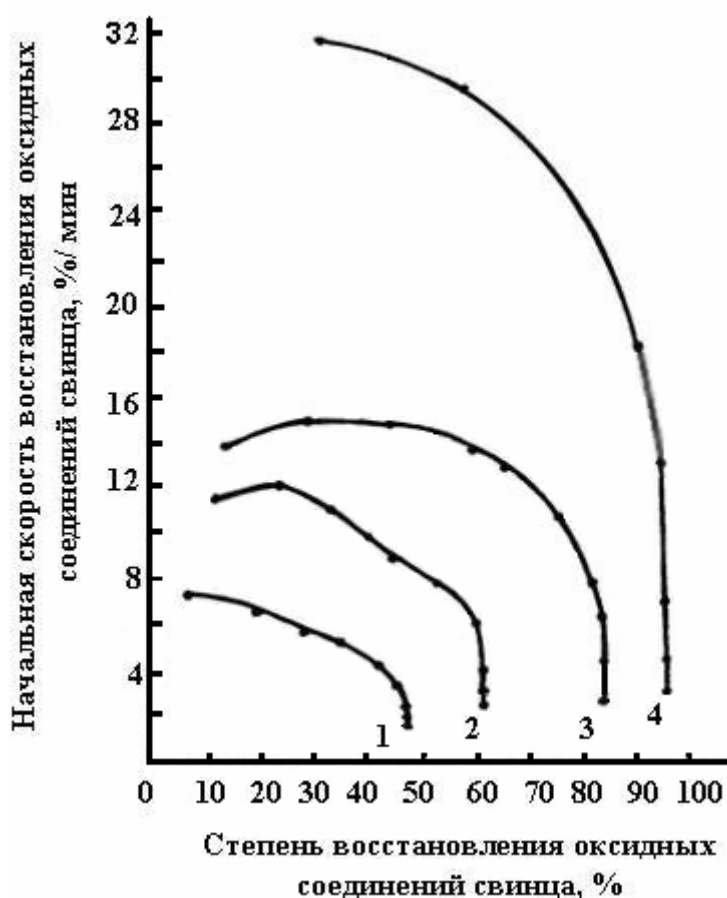


Рис. 70. Зависимость начальной скорости восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата от температуры восстановления при $600^\circ C$ (1), $800^\circ C$ (2), $1000^\circ C$ (3) и $1200^\circ C$ (4).

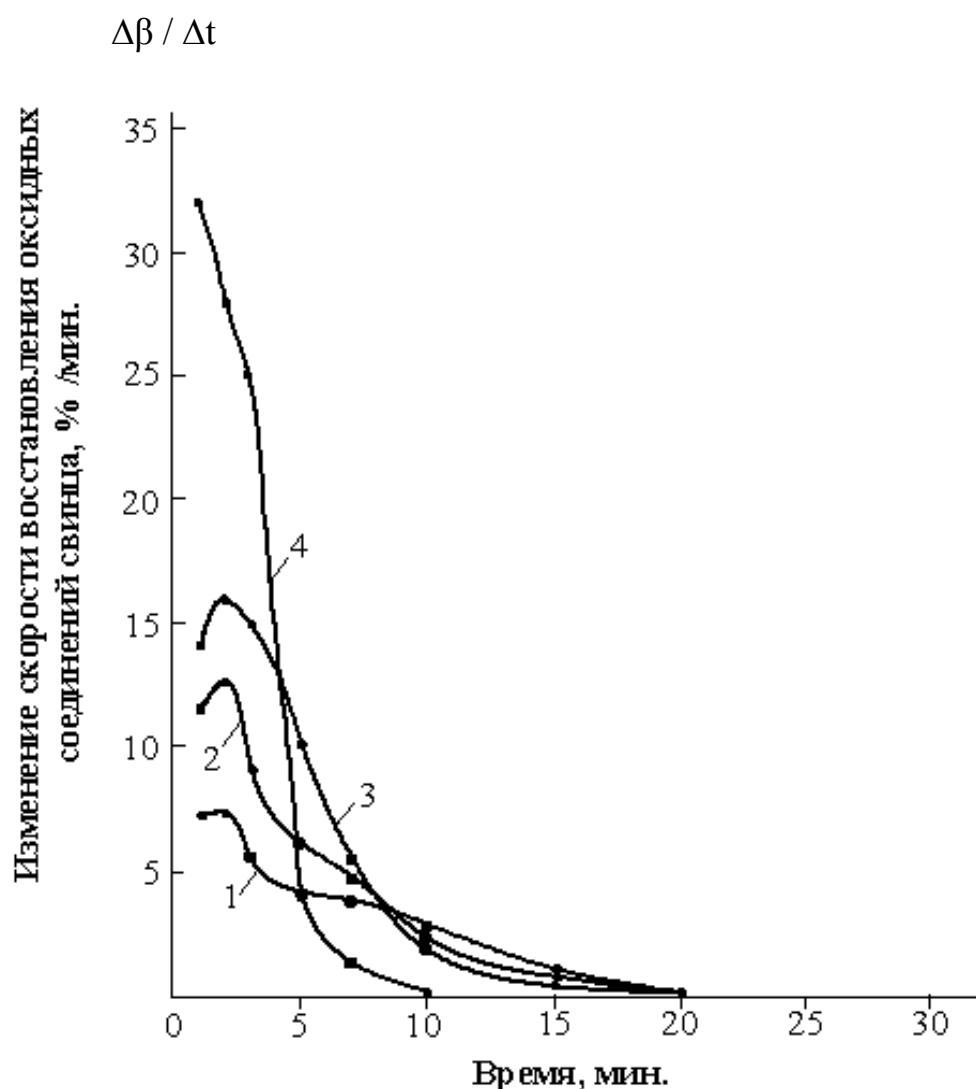


Рис. 71. Зависимость изменения скорости восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата от температуры и продолжительности восстановления конверсированным природным газом. 1 – 600⁰С; 2 – 800⁰С; 3 – 1000⁰С; 4 – 1200⁰С.

Твердофазное восстановление агломерата при 600 и 700⁰С протекает, в основном, за счет легковосстановимых форм свинца – феррита и оксида и отличается невысокими значениями степени и скорости восстановления свинца из исследуемого свинцового агломерата. При увеличении температуры до 800÷1200⁰С восстановительный процесс интенсифицируется благодаря развитию жидкофазного восстановления свинцовых силикатных стекол, обусловленному увеличением их реакционной и активационной способности в результате процессов дезагрегации стекол и увеличения подвижности ионов свинца и кислорода путем перевода стекол в капельно-жидкое состояние при повышении температуры, а также за счет активизирующего влияния водорода. Восстановление агломерата до 1000⁰С опережает его плавление. В этих условиях в местах образования жидких

расплавов при высокой степени контактирования наблюдается прямое восстановление соединений свинца, меди и железа до металлов [25].

Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом в интервале температур $600\div 1000^{\circ}\text{C}$ показал присутствие металлического свинца, барисилита и шлакообразующих фаз – виллемита, гардистонита и андрадита (рис.72).

Минералогический анализ продуктов восстановления агломерата под микроскопом в отраженном свете также установил присутствие следующих основных фаз: свинцовых силикатных стекол, силикатов свинца, ферритов свинца и цинка, магнетита, металлических свинца, меди и железа, галенита, минералов из группы мелилита и оливина (рис.73–75).

Свинцово-силикатные стекла распределены неравномерно, слабо раскристаллизованы, судя по показателю светопреломления ($N\approx 1,88\div 1,95$) и цвету, имеют различный состав.

С увеличением температуры восстановления преобладают свинцовые силикатные стекла, близкие по составу метасиликату свинца.

Ферриты свинца обнаружены в продуктах восстановления свинцового агломерата при 600°C и представлены магнетоплюмбитом (рис.73). На отдельных участках пробы кристаллы феррита несут следы процесса восстановления: от начальной стадии до полного восстановления. Сначала кристаллы магнетоплюмбита при действии на них восстановителя буреют, поверхность их становится бугристой, появляется сыпь металлического свинца. Затем на месте ферритов, повторяя их форму, остаются металлические железо и свинец. В пробах агломерата, восстановленного при 800 и 1000°C (рис.74,75), ферриты свинца не просматриваются, они восстановлены полностью вследствие высокой скорости восстановления при этих температурах.

Содержание металлического железа в исследуемых пробах агломерата составляет 5–10%.

Металлический свинец содержится в исследуемых пробах в количестве 10–15%, постоянно содержит включения меди. Представлен металлический свинец мелкой сыпью в силикатной, сульфидной массах, образованиями неправильной формы, реже-корольками.

В пробе агломерата, восстановленного при 1000°C (рис.75), обнаружены образования металлического свинца, магнетита и избыточного кремнезема, расположенного на границе с корольками металлического свинца, выделившегося, как отмечено в работе [25], вследствие насыщения расплава бисиликатом свинца ($\text{PbO}\cdot 2\text{SiO}_2$).

Цинк присутствует в пробах восстановленного агломерата, в основном, в виде феррита (15–20%). В небольшом количестве (не более 1%) присутствует сфалерит, обычно, в ассоциации с галенитом.

Галенит содержит включения халькозина, борнита, сфалерита, халькопирита и пирротина. Количество сульфидных включений в пробах восстановленного агломерата не превышает 3–5%.

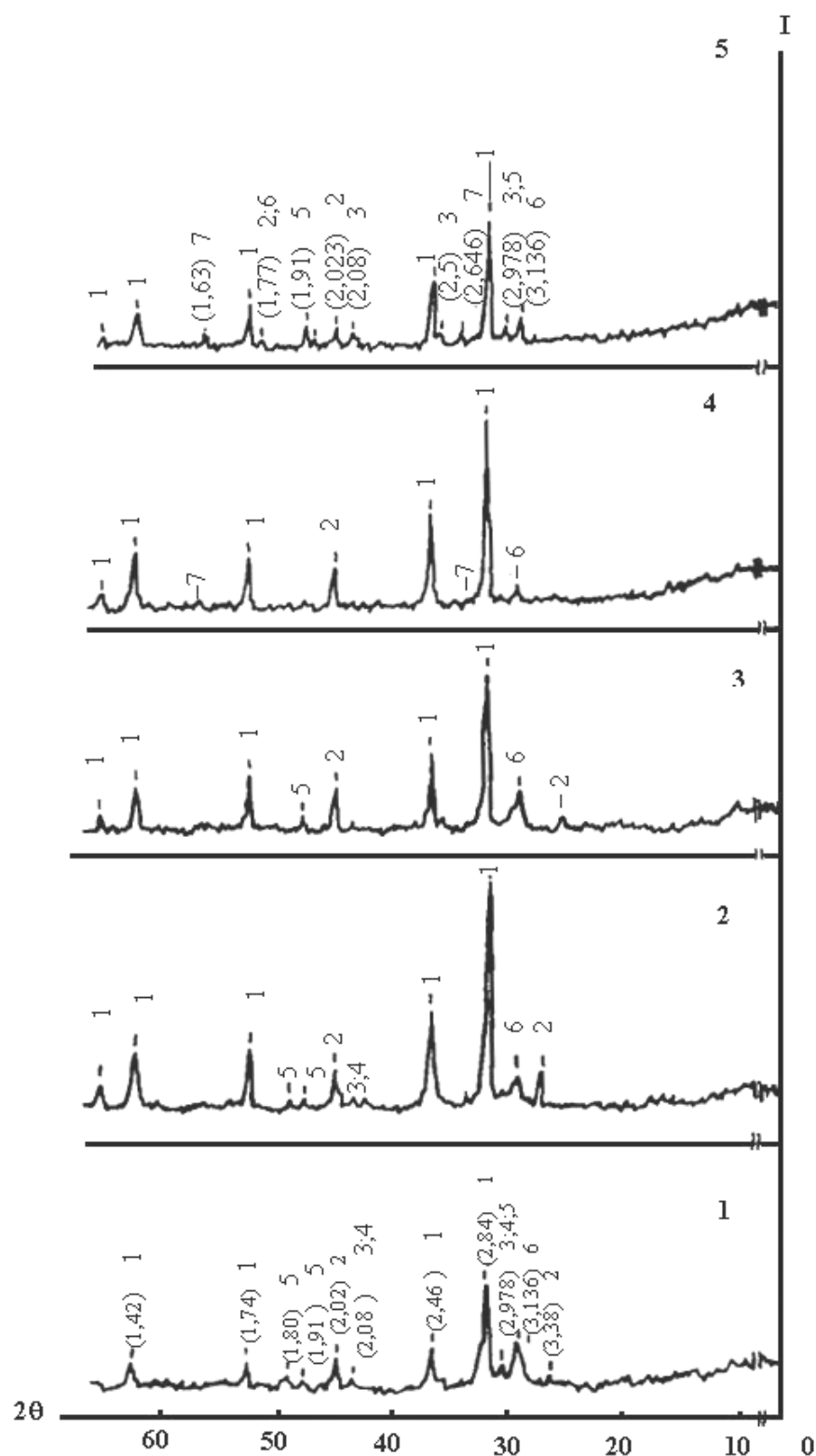


Рис. 72. Дифрактограммы продуктов восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом при температурах: 600°C (1), 700°C (2), 800°C (3), 900°C (4) и 1000°C (5).

Обозначения фаз: 1 – Pb; 2 – $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; 3 – $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; 4 – $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$; 6 – $\text{Ca}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$; 7 – $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$.

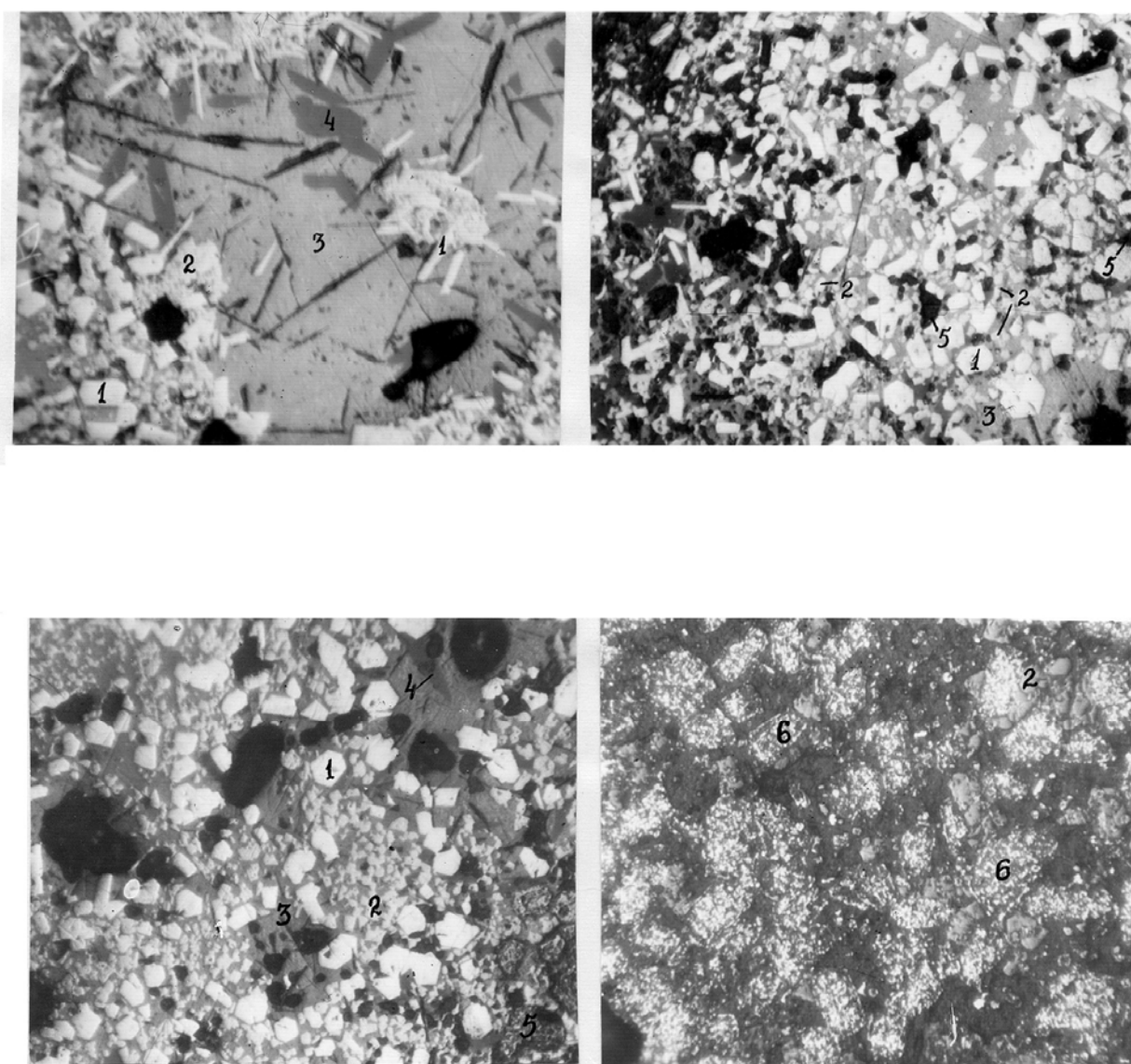


Рис.73. Микроструктура свинцового агломерата, восстановленного при 600°C . Свет отраженный, увеличение $250\times$: 1 – феррит свинца; 2 – феррит цинка; 3 – свинцово-силикатное стекло; 4 – минерал из группы мелилита; 5 – частично восстановленный феррит свинца; 6 – металлическое железо и металлический свинец.

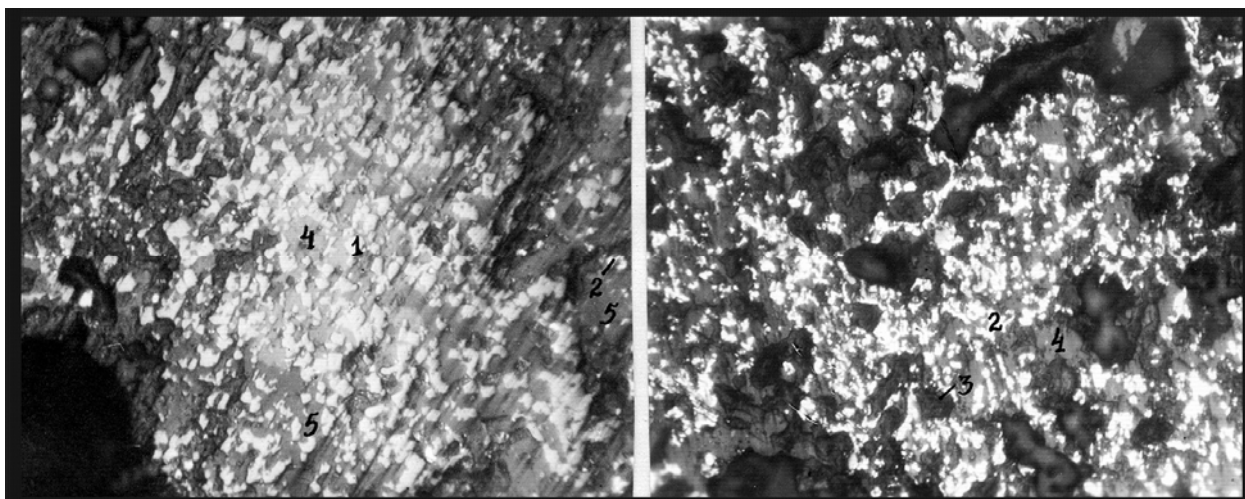


Рис.74. Микроструктура свинцового агломерата, восстановленного при 800°C . Свет отраженный, увеличение $250\times$: 1 – феррит цинка; 2 – металлическое железо; 3 – металлический свинец; 4 – свинцово-силикатное стекло; 5 – мелилит.

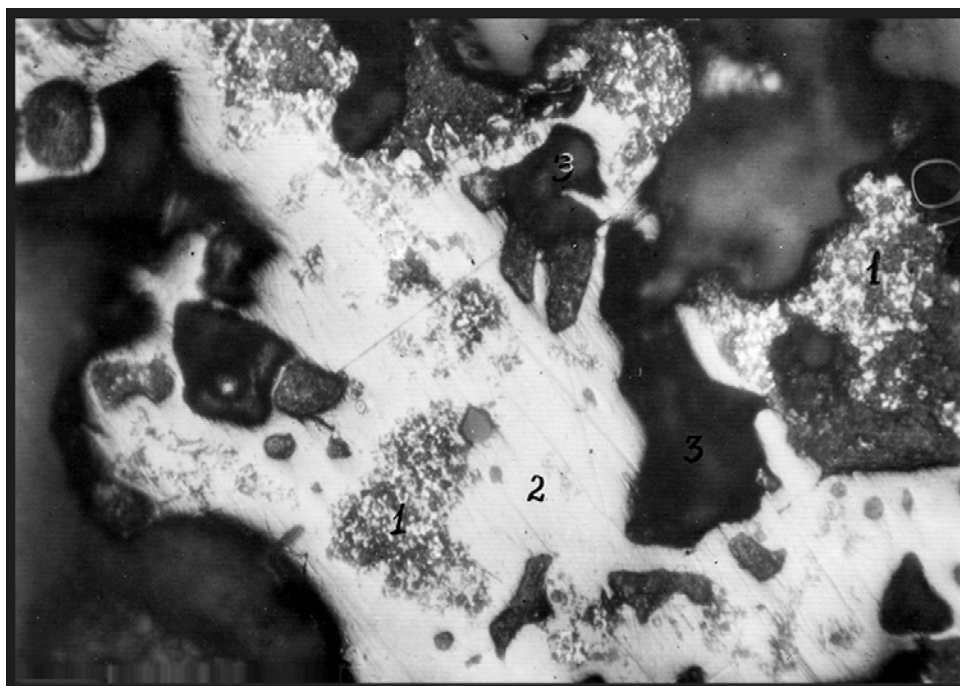


Рис.75. Микроструктура свинцового агломерата, восстановленного при 1000°C . Свет отраженный, увеличение $250\times$: 1 – металлический свинец; 2 – магнетит; 3 – кремнезем.

Группа мелилита (15–20%) представлена, в основном, окерманитом, реже-геленитом ($N'_g \approx 1,642$, $N'_p \approx 1,646$). Отмечено также присутствие небольшого количества оливинового минерала ($N \approx 1,74$).

Анализ ИК- спектров агломератов, восстановленных конверсированным природным газом в интервале $600 \div 1000^\circ\text{C}$ (рис.76) показывает сужение области спектров в коротковолновой области ($1160\text{--}1050\text{см}^{-1}$) в результате уменьшения содержания силикатов свинца и выгорания серы сульфидов свинца, цинка и постепенного уменьшения содержания сульфатов кальция и свинца, спектры которых лежат в области $960\text{--}1200\text{см}^{-1}$ [316].

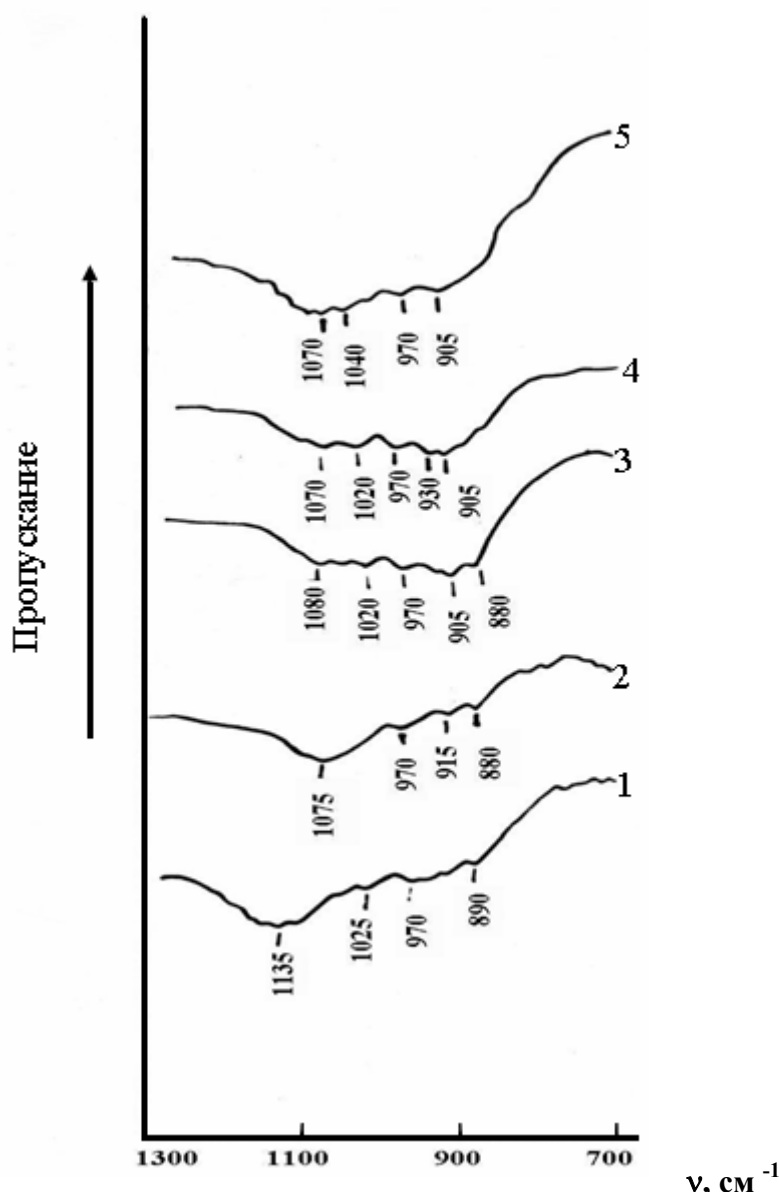


Рис.76. ИК-спектры пропускания продуктов восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом при температурах: 600°C (1), 700°C (2), 800°C (3), 900°C (4) и 1000°C (5).

По мере исчезновения силикатов свинца появляются полосы поглощения отдельной устойчивой фазы – силиката типа оливинов железа, характеризующейся полосами поглощения силикатов железа, кальция и кремнезема с максимумами в области спектров $840\text{--}980\text{ см}^{-1}$. С длинноволновой стороны наложение полос легковосстановимых фаз (силикатов свинца и свинцовых стекол) не происходит.

Плавление исследуемого агломерата и завершение шлакообразования наблюдается при $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. Результаты рентгенофазового анализа чернового свинца и шлака, полученных при восстановлении свинцового агломерата при 1200°C , представлены на рис.77, 78.

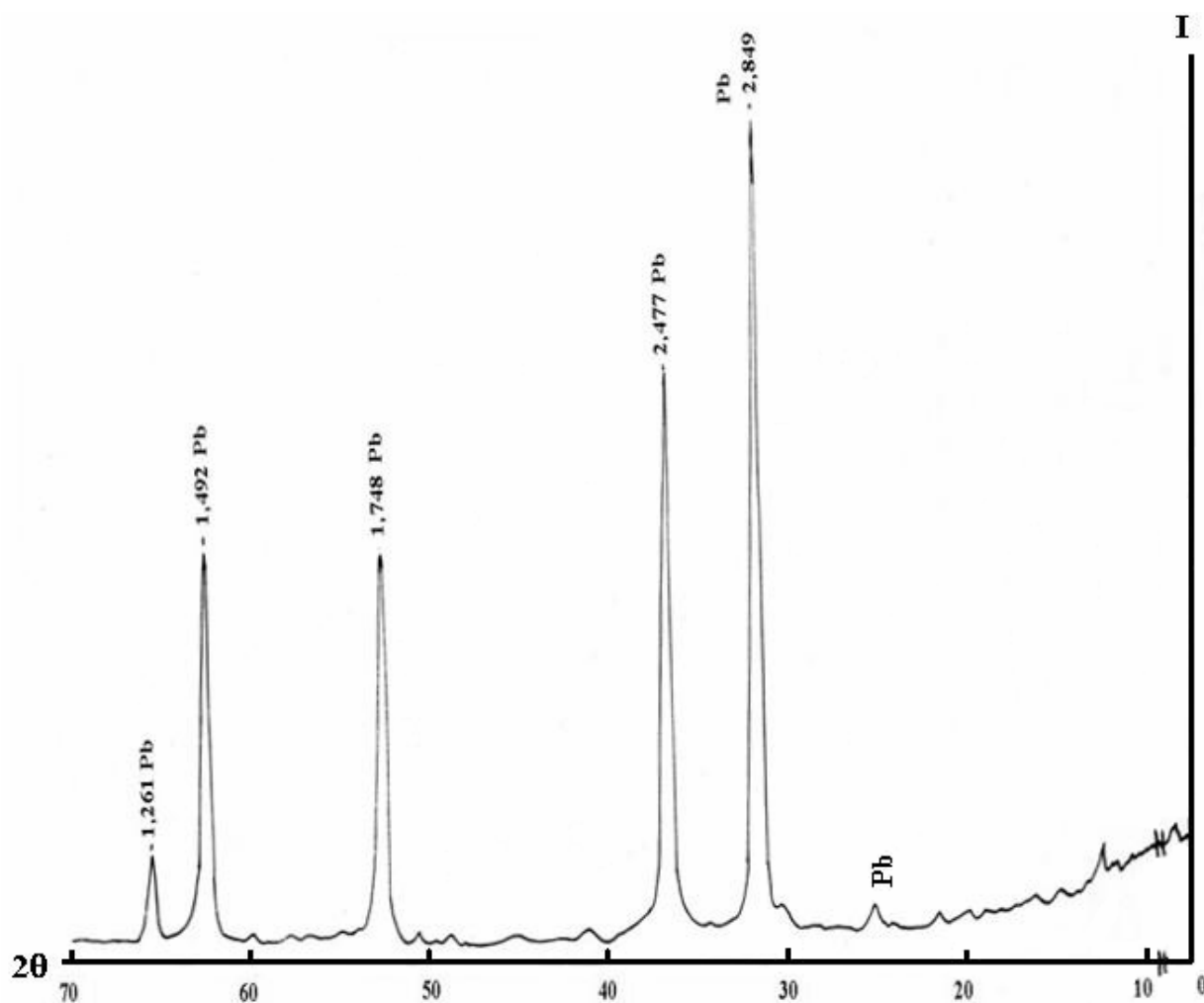


Рис.77. Дифрактограмма чернового свинца, полученного при восстановительной свинцовой плавке.

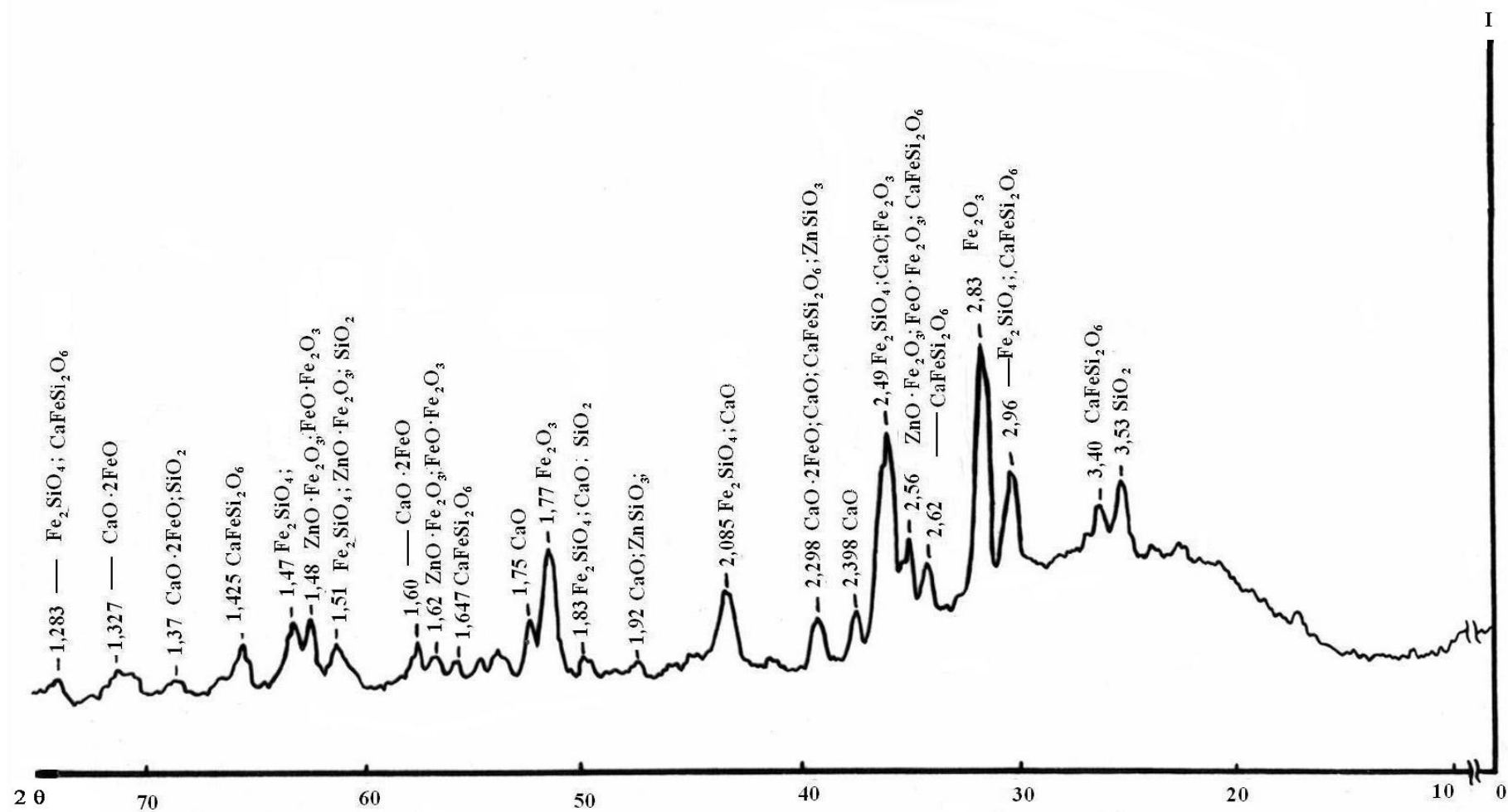
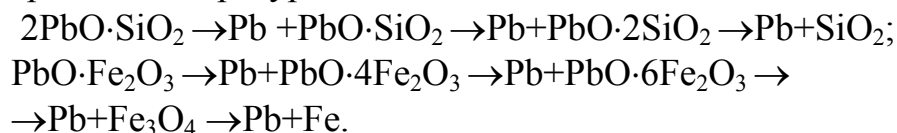


Рис.78. Дифрактограмма шлака восстановительной свинцовой плавки.

Таким образом, можно прийти к заключению, что результаты исследований кинетики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом в сочетании с данными рентгенофазового, ИК-спектроскопического и минералогического методов анализа продуктов восстановления свинцового агломерата позволили установить последовательность фазовых превращений основных составляющих фаз агломерата, подтверждающую ранее высказанное в работе [60] мнение о многостадийном механизме восстановления сложных оксидов (силикатов и ферритов свинца) в интервале температур $600 \div 1200^{\circ}\text{C}$:



С помощью анализа полученных экспериментальных данных методами формальной кинетики установлено, что кинетика восстановления оксидных соединений свинца из исследуемого свинцового агломерата конверсированным природным газом при скорости его потока 1,8 л/час в интервале температур $600 \div 1200^{\circ}\text{C}$ удовлетворительно описывается уравнением квазистационарного состояния Франк-Каменецкого, что является косвенным доказательством смешанного диффузионно-кинетического режима протекания процесса при вышеуказанных условиях [191]:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - 2/3x} - \beta \frac{x}{t} = M;$$

где: β и M – константы; x – степень восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата в долях единицы; t – время.

График, свидетельствующий о применимости уравнения Франк-Каменецкого для описания кинетики восстановления свинца из исследуемого свинцового агломерата, представлен на рис.79.

Начальная стадия исследуемого восстановительного процесса в интервале $600 \div 1200^{\circ}\text{C}$ описывается уравнением реакции первого порядка относительно степени восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата x : $\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^n$. График, свидетельствующий о

применимости уравнения реакции первого порядка для восстановления свинца из свинцового агломерата, представлен на рис.80.

В начальный период степень и скорость восстановления оксидных соединений свинца из агломерата возрастают с увеличением температуры и продолжительности процесса пропорционально содержанию восстановленных оксидных соединений свинца (рис.70). Определяющая роль химической стадии в начальный период при неглубоких степенях восстановления указывает на возможность протекания процесса в кинетическом режиме.

Продолжительность протекания процесса в кинетическом режиме, когда скорость химической реакции восстановления агломерата лимитируется взаимодействием восстановительных газов с оксидными соединениями свинца агломерата, уменьшается с увеличением температуры.

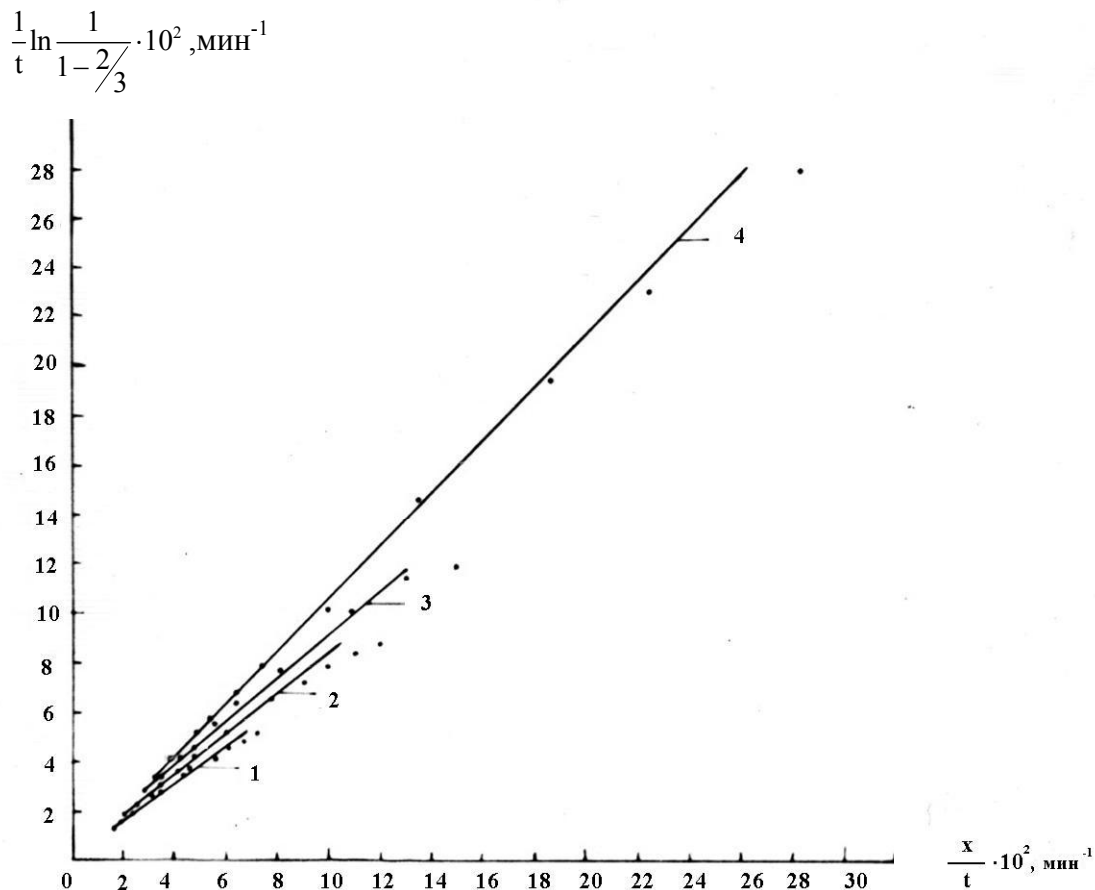


Рис.79. График свидетельствующий о применимости уравнения Франк-Каменецкого для описания кинетики восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата конверсированным природным газом при температурах: 600⁰С (1), 800⁰С (2), 1000⁰С (3) и 1200⁰С (4).

Зависимость изменения скорости восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата конверсированным природным газом от температуры и продолжительности процесса (при 600 и 800⁰С) констатирует ее замедление и ускорение только на отдельных промежуточных стадиях, о чем свидетельствуют седлообразные прогибы на нисходящих кинетических кривых (рис.71). Затухание скорости процесса происходит вследствие понижения реакционной способности оксида при его существенном обеднении кислородом. Под действием восстановителя образуется значительное количество новой фазы, содержащей избыточное количество кислорода, что обеспечивает возможность дальнейшего развития процесса восстановления. С увеличением температуры этот процесс ускоряется, в

результате чего продолжительность стабилизации скорости сокращается. Вероятно, по этой причине при более высоких температурах восстановления исследуемого агломерата вышеуказанным восстановителем признаков автокатализа не наблюдается (рис.71), хотя, по мнению авторов [317], этот процесс широко распространен в скрытом виде, но проявляется лишь на стадии восстановления, характеризующейся кинетическим режимом.

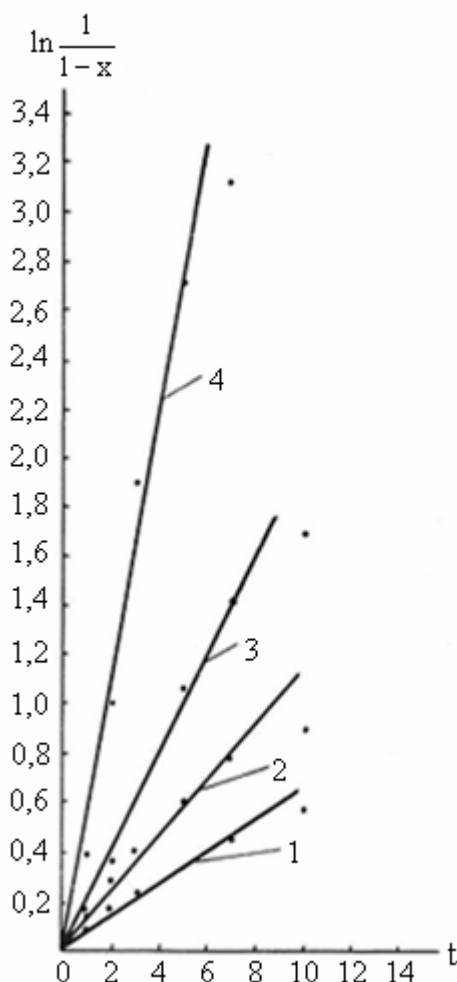


Рис.80. График, свидетельствующий о применимости уравнения реакции I порядка для описания кинетики восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата конверсированным природным газом при температурах: 600°C (1), 800°C (2), 1000°C (3) и 1200°C (4).

Начальная стадия восстановления оксидов свинца из свинцового агломерата в интервале 1000-1200°C, протекающая в кинетическом режиме, характеризуется крутым подъемом кривых зависимости степени восстановления оксидных соединений свинца от температуры (рис.69). Высокая степень восстановления свинца в указанном интервале температур обусловлена распадом молекулярного водорода на атомарный водород, обладающий повышенной восстановительной способностью при восстановлении свинцовых силикатных стекол и оксида свинца по сравнению с молекулярным водородом [25]. При 1200°C наблюдается характерное для

свинцовых агломератов резкое увеличение начальной скорости восстановления оксидных соединений свинца из агломерата продуктами конверсии природного газа (H_2 , CO) в результате высоких значений концентрации восстановительных газов, скорости жидкофазного восстановления свинцовых силикатных стекол и температуры восстановления (рис.70).

При повышении температуры и увеличении продолжительности процесс восстановления свинца из свинцового агломерата конверсированным природным газом развивается, увеличивается степень восстановления оксидных соединений свинца из агломерата, уменьшается их содержание, накапливаются продукты реакции (кремнезем, корольки свинца).

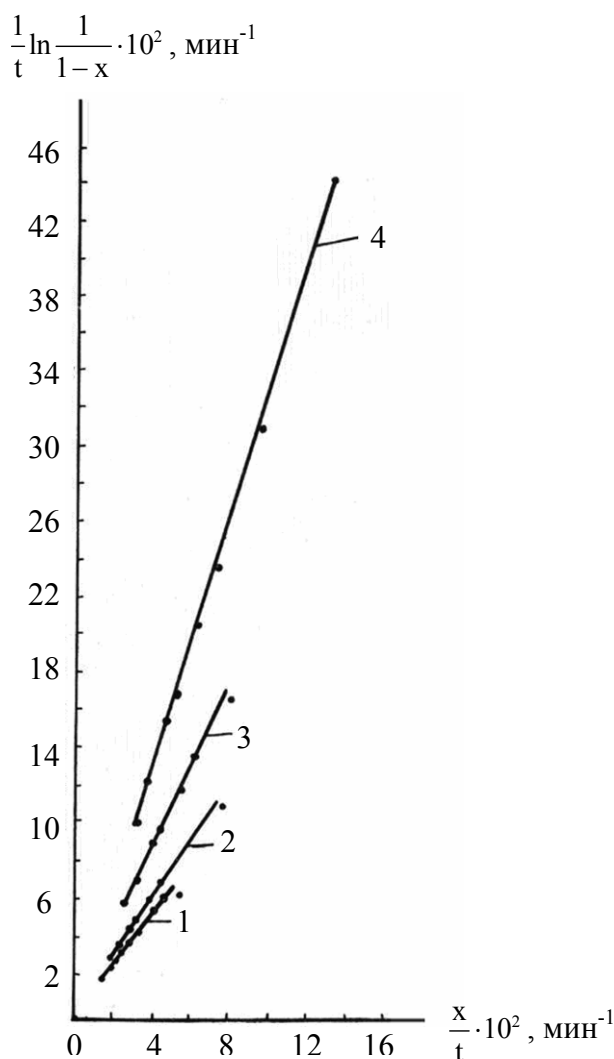


Рис.81. График, свидетельствующий о применимости уравнения Дроздова-Ротиняна для описания кинетики восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата конверсированным природным газом при температурах: 600⁰С (1), 800⁰С (2), 1000⁰С (3) и 1200⁰С (4).

По мере увеличения степени восстановления и количества образующихся продуктов наблюдается отклонение от уравнения реакции 1-го порядка и подчинение процесса уравнению самотормозящихся реакций

Дроздова-Ротиняна $\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} - \beta \frac{x}{t} = M$ (рис.81), отражающему кинетику

глубокого превращения с наложением диффузионных торможений, вызванных последовательным нарастанием сопротивления диффузии восстановителя к поверхности реагирования. Самоторможение процесса по времени происходит не только вследствие уменьшения концентрации ионов кислорода у поверхности реагирования, но и прогрессирующего роста на границе раздела фаз толщины пленки из продуктов восстановления свинцовых силикатов стекол (свинца, сагрегированного в корольки и обедненных по оксиду стекол, являющихся источником выделения свободного кремнезема), кристаллического железа, промежуточных форм ферритов свинца и других продуктов (рис.72–75).

По мере нарастания диффузионных сопротивлений газообмену, а также вследствие резкого уменьшения пористости продуктов при высокотемпературном восстановлении происходит затухание скорости процесса восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата, в результате чего значения изменений скоростей восстановления оксидных соединений свинца асимптотически приближаются к нулю (рис.71). Определяющую роль на этой стадии играют явления диффузии, вследствие чего процесс протекает в переходной, а затем в диффузионной областях.

Установлена корреляция между кажущейся энергией активации, степенью восстановления оксидных соединений свинца из агломерата и константой скорости восстановления высокожелезистого свинцового агломерата конверсированным природным газом.

Значения кажущейся энергии активации рассчитаны в соответствии с известным уравнением Вант-Гоффа-Аррениуса.

Наблюдаемое увеличение E при более глубоких степенях восстановления (60%) может свидетельствовать о присутствии трудновосстановимых фаз в области высоких температур. Доказательством этого предположения является присутствие свинцово-силикатных стекол, близких по составу метасиликату свинца, содержание которых возрастает с увеличением температуры, обнаруженных, как отмечено выше, в результате минералогического анализа продуктов восстановления агломерата в исследуемом температурном интервале, а также наличие более трудновосстановимых силикатов свинца (барисилита- $3PbO \cdot 2SiO_2$), отмеченное на дифрактограммах свинцового агломерата, восстановленного конверсированным природным газом в интервале $600 \div 1000^\circ C$ (рис. 72).

Прямолинейная зависимость $\lg K$ от $1/T$ (рис.82) и рассчитанные на основе экспериментальных данных значения кажущейся энергии активации при степенях восстановления 20% ($22,5 \div 25,0$ кДж/моль), 40% ($28,0 \div 32,5$ кДж/моль) и 60% ($47,0 \div 52,0$ кДж/моль) (табл. III.5, приложение

III), свидетельствуют о распространении диффузионного режима восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата в широком диапазоне температур ($600 \div 1200^{\circ}\text{C}$).

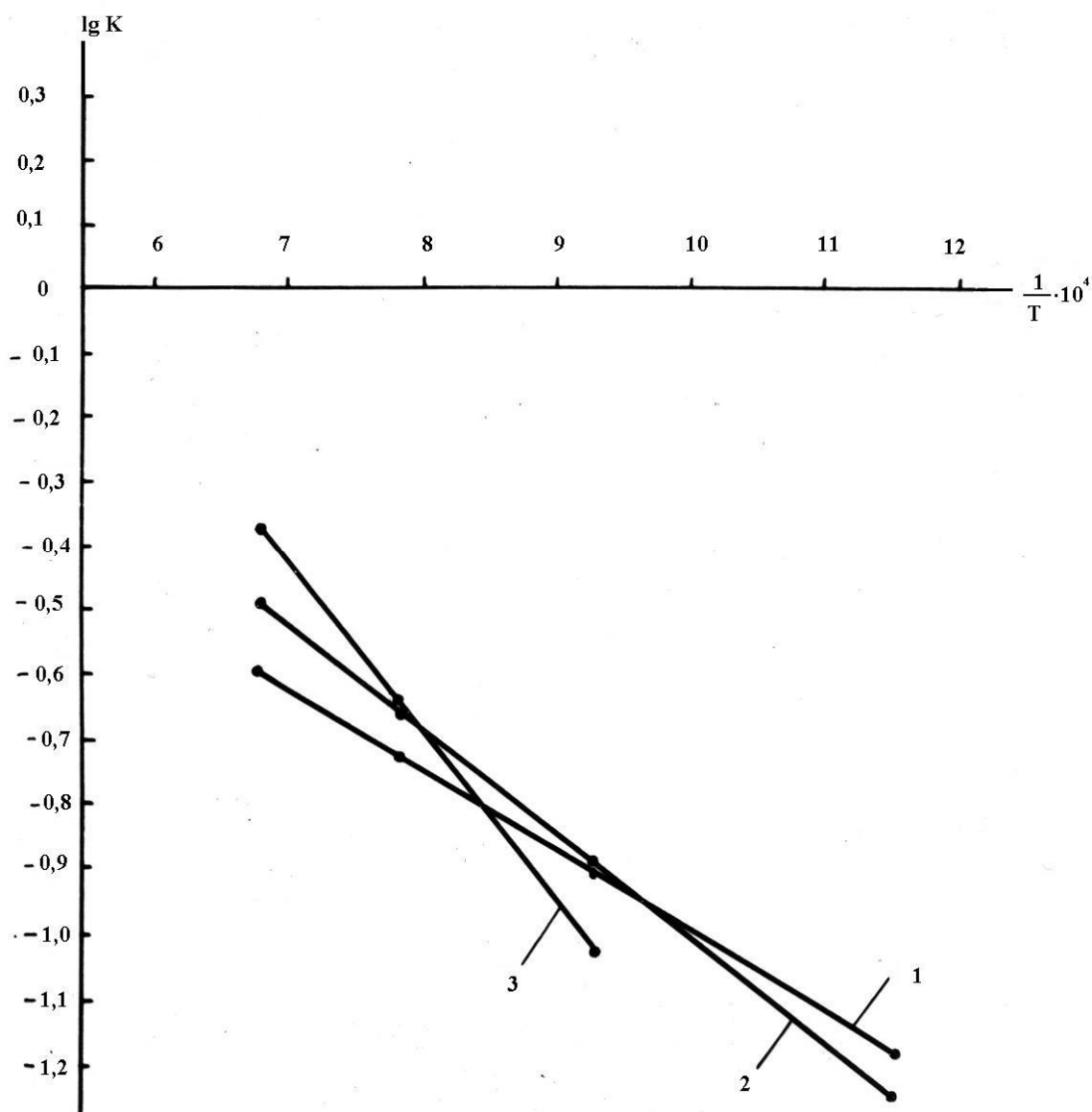


Рис. 82. Температурная зависимость константы скорости восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата конверсированным природным газом при степенях восстановления: 20% (1), 40% (2) и 60% (3).

Различия в величинах степеней восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата (рис. 69, 71, 83, табл. III.5, приложение III), а также в начальных скоростях их восстановления в зависимости от температуры и степени восстановления (рис. 70) объясняются не только различиями в структуре свинцовых силикатных стекол, входящих в состав исходного свинцового агломерата [60], но и различным содержанием оксида

свинца в продуктах восстановления, о чем свидетельствуют результаты их рентгенофазового и минералогического анализов (рис. 72-76).

Влияние скорости потока восстановителя на степень восстановления свинца из свинцового агломерата конверсированным природным газом

Изменение скорости потока восстановителя – конверсированного природного газа в пределах $0,9 \div 2,7$ л/час при оптимальной температуре восстановления (1200°C) оказывает решающее влияние на восстановление оксидных соединений свинца из исследуемого агломерата в начальный период протекания процесса, не затрудненный явлениями диффузии и лимитирующийся собственно химическими реакциями между газом-восстановителем и оксидными соединениями свинца (рис. 83, 84).

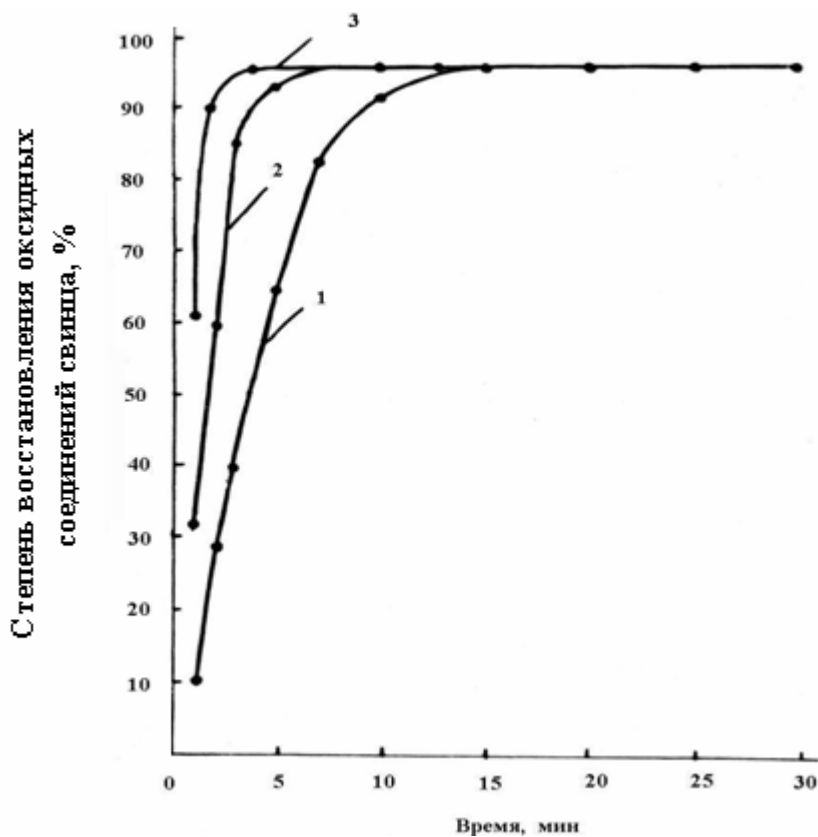


Рис. 83. Зависимость степени восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата от скорости потока конверсированного природного газа и продолжительности восстановления: 1 – 0,9 л/час, 2 – 1,8 л/час, 3 – 2,7 л/час.

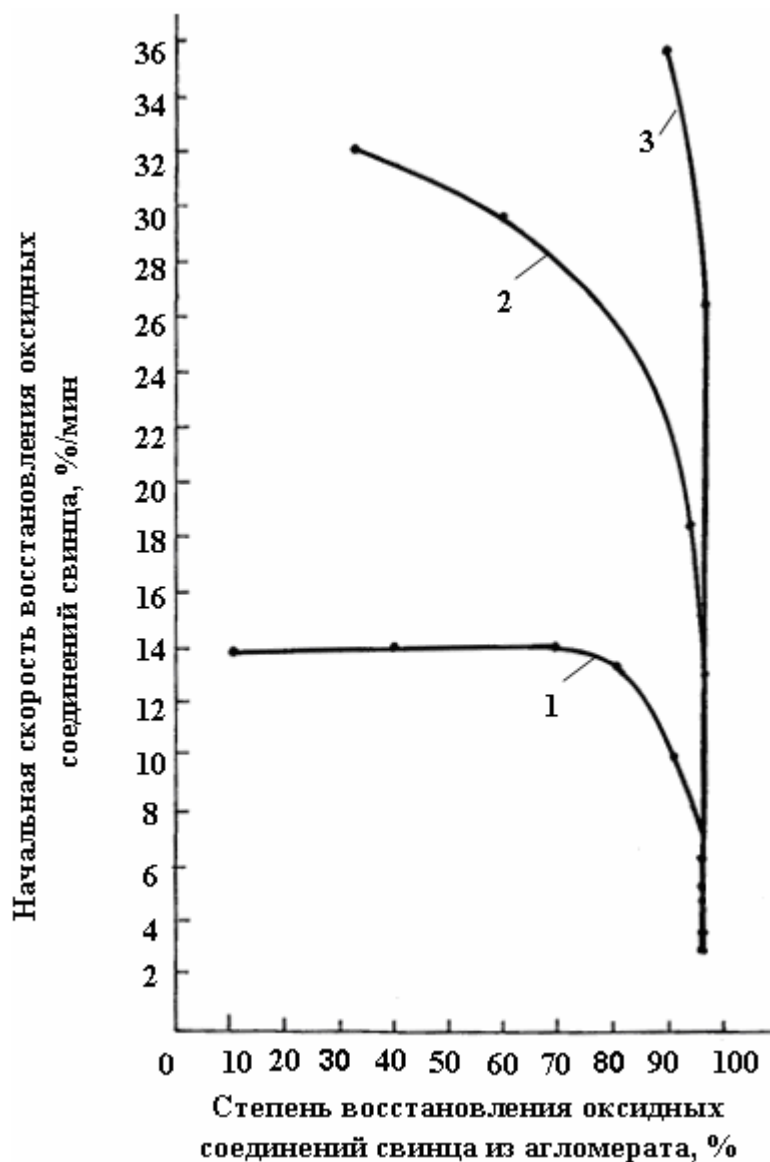


Рис. 84. Зависимость начальной скорости восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата от скорости потока конверсированного природного газа при 0,9 л/час (1), 1,8 л/час (2), 2,7 л/час (3).

С увеличением длительности процесса зависимость степени восстановления оксидных соединений свинца из агломерата от скорости потока восстановителя уменьшается.

Установлено, что по истечении определенного времени степень восстановления оксидных соединений свинца из агломерата перестает зависеть от скорости потока восстановителя, достигая максимально возможной величины. В результате наблюдается слияние кинетических кривых, параллельных оси абсцисс (рис.83).

Этот факт свидетельствует о последовательном нарастании сопротивления диффузии восстановителя к уменьшающейся поверхности реагирования и о переходе процесса из кинетической области в диффузионную при определенном накоплении продуктов жидкофазного восстановления —

жидкого свинца, кремнезема, малосвинцовистых стекол, кристаллического железа, промежуточных форм ферритов свинца и других продуктов, а также уменьшении реакционной поверхности с уменьшением пористости агломерата.

5.3. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО СВИНЦОВОГО АГЛОМЕРАТА В ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

На основании результатов исследований кинетических закономерностей изменения степени восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата в зависимости от его вещественного состава, температуры и продолжительности восстановления, скорости потока и характера восстановителя установлен оптимальный режим ведения процесса восстановления в лабораторных условиях при использовании газообразного восстановителя – конверсированного природного газа.

Восстановление свинцового агломерата проводилось на установке, представленной на рис.68. Порядок проведения экспериментов был таким же, как и при исследовании кинетики восстановления агломерата. Навеска агломерата равнялась 4-10г.

Определены оптимальные условия восстановления высокожелезистого свинцового агломерата конверсированным природным газом:

- состав восстановительного газа (конверсированного природного газа),% : $H_2=75\div77$; $CO=16\div17$; $CO_2=6,4\div7,3$; $\Sigma_{N_2, CnH_{2n}, CnH_{2n+2}}=0,6\div0,7$;
- температура восстановления: $1200^{\circ}C$;
- расход восстановителя: $1,5 \div 1,8\%$ от веса агломерата.

При этих условиях степень восстановления свинца из агломерата составляет $94,3\div95,5\%$ (рис.69).

Продукты восстановления исследуемого свинцового агломерата конверсированным природным газом в оптимальных условиях имеют следующий химический состав, %:

- черновой свинец:

$Pb=95,26\div96,5$; $Cu=2,26\div3,13$; $Zn=0,0002\div0,0007$; $Ag=2917\div3846$ г/т;
 $Bi=0,2\div0,3$; $Fe=0,005\div0,01$; $As=0,1\div0,2$; $Sb=0,1\div0,2$; Cd -следы;
 $Sn=0,001\div0,003$;

- шлак:

$Pb=1,67\div1,78$; $Fe=29,3\div31,5$; $Zn=7,95\div8,56$; $Cu=0,25\div0,43$;
 $Ag=17,2\div35,7$ г/т; $Bi=0,005\div0,01$; $CaO=15,56\div16,47$; $SiO_2=19,70\div21,30$;
 $Al_2O_3=3,20\div4,26$; $As=0,01\div0,03$; $Sb=0,005\div0,01$; $Cd=0,005\div0,03$; $Mg=0,1\div0,3$;
 $Sn=0,001\div0,002$; $Ba=0,03$; $Sr=0,001\div0,01$; $S<0,05\div0,20$;

- ВОЗГОНЫ И ПЫЛИ:

Pb=36÷56; Zn=9,45÷10,2; Fe=0,6÷0,8; Cu=0,08÷0,11; SiO₂=9,5÷10,7; Sn=0,001÷0,01; Mn=0,001÷0,003; Cd=0,01÷0,03; Tl=0,01÷0,1; Ca=0,001÷0,05; Bi=0,01; S=8,5÷10; Ag=90÷120г/т.

В возгонах и пылях восстановительной свинцовой плавки (рис.85) свинец и цинк находятся, в основном, в виде PbO, ZnO и PbS.

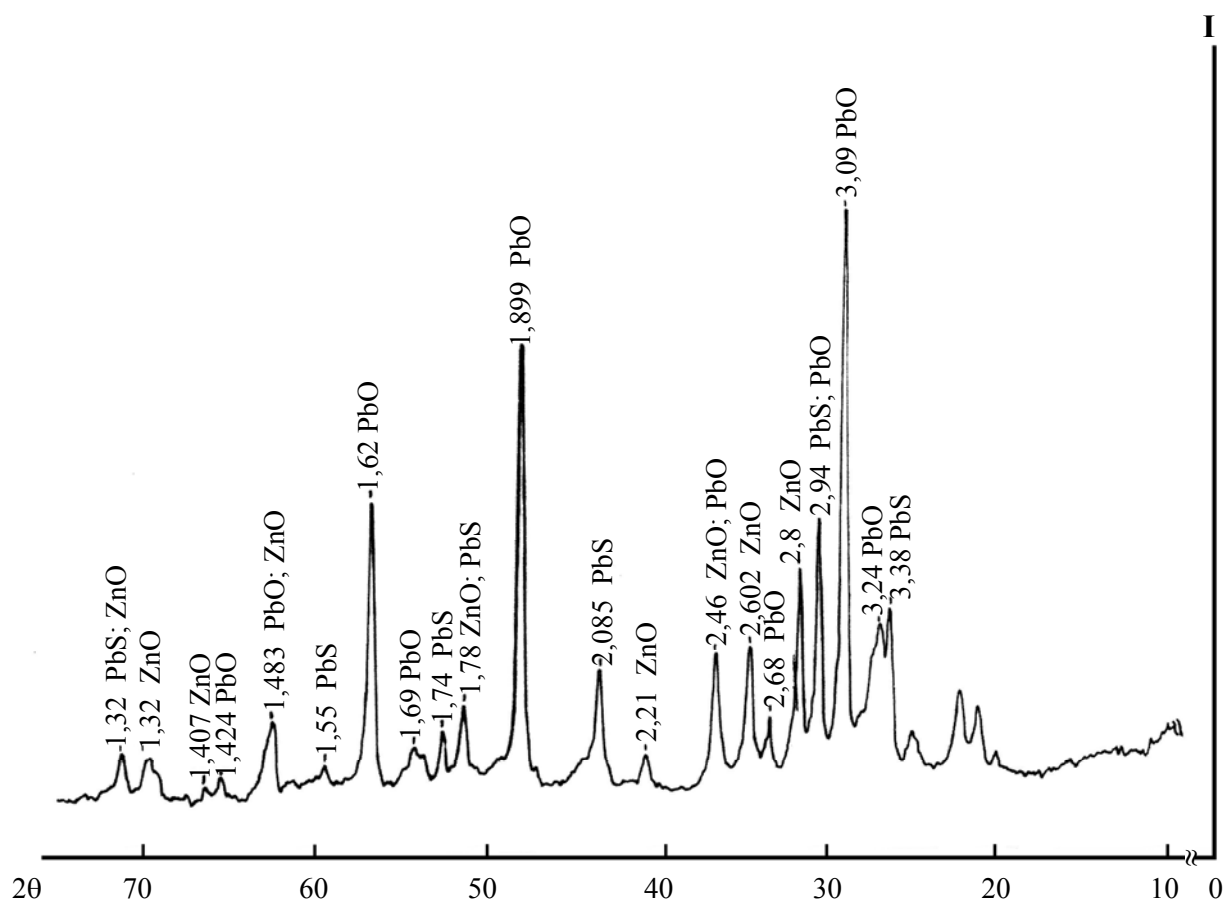


Рис.85. Дифрактограмма возгонов и пылей восстановительной свинцовой плавки.

Установлено распределение металлов (Pb, Cu, Fe, Ag, Bi, Zn) между продуктами восстановительной плавки свинцового агломерата с использованием в качестве восстановителя конверсированного природного газа (табл.27).

Таблица 27

Распределение свинца, меди, железа, серебра, висмута и цинка между продуктами восстановительной плавки с использованием конверсированного природного газа в качестве восстановителя

Продукты плавки	Свинец		Медь		Железо		Серебро		Висмут		Цинк	
	1*	2*	1	2	1	2	1, г/т	2	1	2	1	2
Черновой свинец	95,3	94,7	3,0	86,9	следы	-	3030	98,6	0,3	97,5	следы	-
Шлак	1,7	1,8	0,4	12,9	31,3	98,3	30	1,1	0,0055	2,2	8,56	91,8
Пыли, возгоны и потери	46	3,5	0,1	0,2	0,8	1,7	120	0,3	0,011	0,3	11,2	8,2
Итого:	-	100	-	100	-	100	-	100	-	100	-	100

Примечание: 1*- содержание, % ; 2* - извлечение, %.

При проведении восстановительной плавки полученного высокожелезистого свинцового агломерата в оптимальных условиях, указанных выше, наряду с экономией кокса обеспечивается увеличение извлечения свинца, серебра и висмута в черновой металл. Потери свинца с полученным высокожелезистым шлаком, содержащим до 31,5% железа и с соотношением $\text{CaO/SiO}_2=0,79\div0,84$, уменьшаются, вследствие чего увеличивается извлечение свинца в черновой свинец.

Повышенное содержание в исследуемом свинцовом агломерате ферритов свинца ($7,0\div7,8\%$), легковосстановимых при его восстановительной плавке, также способствует увеличению извлечения свинца в черновой металл до $94,7\div95,7\%$. Повышается также извлечение серебра до $98\div99\%$ и висмута – до $96\div98\%$ в черновой свинец, а также выпуск дополнительного объема товарной продукции за счет высокого содержания благородных металлов (до $3,8$ кг/т серебра) и висмута ($0,3\%$) в черновом свинце.

Получено авторское свидетельство на предложенный способ переработки свинцового концентрата [27].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о принципиальной возможности осуществления восстановительной плавки высокожелезистого свинцового агломерата с использованием конверсированного природного газа в качестве восстановителя с высоким извлечением свинца, серебра и висмута в черновой металл.

5.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ПОТЕРЬ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫМ ШЛАКОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СВИНЦОВОЙ ПЛАВКИ

В металлургическом производстве цветных металлов, таких как Pb, Cu, Zn, Sb, Sn, Bi, Ni, благородных и некоторых других металлов все элементы распределяются по продуктам переделов соответственно их свойствам и часто независимо от исходных форм. Следствием этого являются неизбежные потери цветных металлов со шлаками, выбросами в атмосферу, со сточными водами.

Распределение цветных металлов между продуктами восстановительной плавки свинцового агломерата, полученного при агломерирующем обжиге высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата, в оптимальных условиях с использованием конверсированного природного газа представлено в табл.27. Результаты исследований свидетельствуют об эффективности разработанного нами способа переработки свинцового концентрата, а также о целесообразности проведения дальнейших теоретических исследований физико-химических процессов, протекающих при восстановительной плавке свинцового агломерата, представляющих большой практический интерес для решения проблемы уменьшения потерь

цветных металлов со шлаками свинцовой плавки с целью интенсификации существующего способа получения свинца.

Исследованию причин потерь цветных металлов со шлаками свинцовой плавки путем изучения их минералогического состава, структуры и влияния составляющих компонентов шлака на показатели восстановительной свинцовой плавки посвящено много работ. Результаты многолетних исследований оказались весьма противоречивыми. На основе теоретических исследований механизма межфазных взаимодействий, распределения металлов между продуктами плавки в условиях равновесия [124, 125], потерь свинца со шлаками шахтной восстановительной плавки свинцового агломерата А.В.Ванюков с сотрудниками установили три формы потерь свинца и других металлов со шлаками свинцовой плавки: физические, химические и механические потери. Впоследствии они предложили физические и химические потери объединить под понятием «электрохимические», так как «оба вида потерь отличаются лишь механизмом перехода в шлак через межфазную границу» [125, с.430,431].

Авторы работы [318, с.32] утверждают, что количество растворенного свинца (электрохимические потери) составляет около 30%, остальные потери, имеющие «сульфидное происхождение», являются механическими потерями, причем «большие механические потери за счет образования мелкодисперсной взвеси не могут иметь места в реальных условиях плавки» [318, с.29]. Однако, как отмечено А.Е.Гуриевым [207], практика свинцового производства и результаты ряда исследований не согласуются с некоторыми их выводами – «на каждом заводе обнаруживается свое соотношение между формами потерь, которое меняется в зависимости от условий и режима плавки» и поэтому «не может быть однозначного ответа на соотношение между формами нахождения свинца в шлаках шахтной плавки». Учитывая то, что технологу необходимо знать причину потерь свинца со шлаком, А.Е.Гуриев считает более целесообразным деление их на 3 формы соединений: $Pb_{мет.}$, Pb_{PbO} и Pb_{PbS} . В случае превалирования в шлаке $Pb_{мет.}$ требуется снижение вязкости шлака; при повышенном содержании Pb_{PbO} необходимо усилить восстановление (добавка кокса или переход на более тугоплавкие шлаки); если содержание Pb_{PbS} велико, необходимо снижение содержания серы в агломерате (при бесштейновой плавке), усиление осадительного процесса добавкой железной стружки в шихту печи либо улучшение восстановительных условий, обеспечивающих получение металлического железа из агломерата в самой шахтной печи [207].

При исследовании средств воздействия на потери металлов при шахтной плавке, по мнению А.Е.Гуриева [207], к числу параметров, влияющих на потери металлов со шлаками, относятся не только вязкость и межфазное натяжение на границе свинец-шлак, определяющие растворимость ценных компонентов в шлаке [124, 125], но и температура плавления и плотность шлака.

Некоторые исследователи [209] полагают, что «потери свинца не определяются однозначно составом шлака, а зависят от ряда

технологических и организационных факторов, трудно поддающихся учету...».

Авторы работ [124, 125] считают, что металлург располагает 4-мя параметрами, как независимо действующими средствами воздействия на ход плавки: «металлург может направленно изменять шлаковый режим, регулировать состав штейна, температуру и состав газовой атмосферы в металлургическом агрегате» [125, с.448].

Всем вышеуказанным мнениям противостоит утверждение В.Я.Мостовича о том, что все основные показатели, в том числе и потери металлов, зависят от состава и свойств шлака [116, с.157].

Можно регулировать состав шлака и состав штейна, но нельзя при данном шлаковом режиме изменять температуру (в области плавления) и газовую атмосферу, так как расход топлива также определяется составом шлака [207]. Ошибка авторов работ [124,125] заключается в том, что они не учли эту принципиально важную особенность шахтной плавки.

Исходя из вышеизложенного, можно прийти к заключению, что, учитывая чрезвычайно важную роль состава шлака, как основного фактора, определяющего потери свинца и других металлов, изучение вещественного состава и структуры шлаков свинцовой плавки нуждается в дальнейших исследованиях с использованием современных методов физико-химического анализа.

Как известно, шлаки свинцовой плавки представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую, в основном, из известково-железистых силикатов, а также оксидов различных металлов и металлоидов, образующих между собой химические соединения, взаимные растворы и эвтектические смеси. В шлаках содержатся также сульфиды металлов, металлы и газы [319].

Изучение вещественного состава продуктов восстановления свинцового агломерата, распределения и поведения отдельных металлов связаны со сложным составом исследуемых объектов, а также сложностью и многообразием процессов, протекающих при восстановительной свинцовой плавке.

Настоящие исследования посвящены изучению форм нахождения свинца, серебра, железа, меди, цинка и других металлов в высокожелезистых шлаках, полученных при переработке Филизчайского свинцового концентрата по классическому способу на стадии восстановительной плавки агломерата, с целью выявления причин потерь цветных металлов со шлаками свинцовой плавки и выбора путей уменьшения этих потерь для увеличения извлечения металлов [31, 32, 310, 320, 321].

Изучалось поведение как основных (Pb, Zn, Fe, Cu), так и сопутствующих (Ag, Bi, Sb, As) металлов. С помощью рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и минералогического анализов проводилось исследование минералогии и микроструктуры медленно охлажденных продуктов восстановительной плавки – чернового свинца и шлака.

Учитывались возможные изменения форм металлов при кристаллизации жидких шлаков.

Рентгенофазовый анализ исследуемого шлака (рис.78) показал присутствие, в основном, силикатов кальция, закисного железа и цинка – геденбергита ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), фаялита (Fe_2SiO_4), ZnSiO_3 , $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$, франклинита ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), феррофранклинита ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и других шлакообразующих компонентов – SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 .

Присутствие железа в виде франклинита, фаялита и магнетита было обнаружено рядом ученых [60, 110, 322].

В исследуемом шлаке с помощью минералогического анализа также обнаружено металлическое железо, которое представлено кружевными петельчатыми образованиями (0,15–3 мм) вокруг обособлений пористого металлического свинца и включений штейна – новообразованных соединений сульфидов железа и меди (рис.86, 87). Наличие магнетита и металлического железа в шлаке может быть следствием распада вюстита на магнетит и металлическое железо ($4\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$) при охлаждении железистых шлаков при температуре ниже 570°C , что установлено многими исследователями [60, 155, 323–326].

Петельчатость и пористость структуры шлака, вероятно, можно объяснить распадом медленно охлажденного твердого раствора со структурой замещения, образовавшегося при высокотемпературной плавке [327]. Можно предполагать, что пористость чернового свинца развивается благодаря процессу восстановления свинца из агломерата до металла [124].

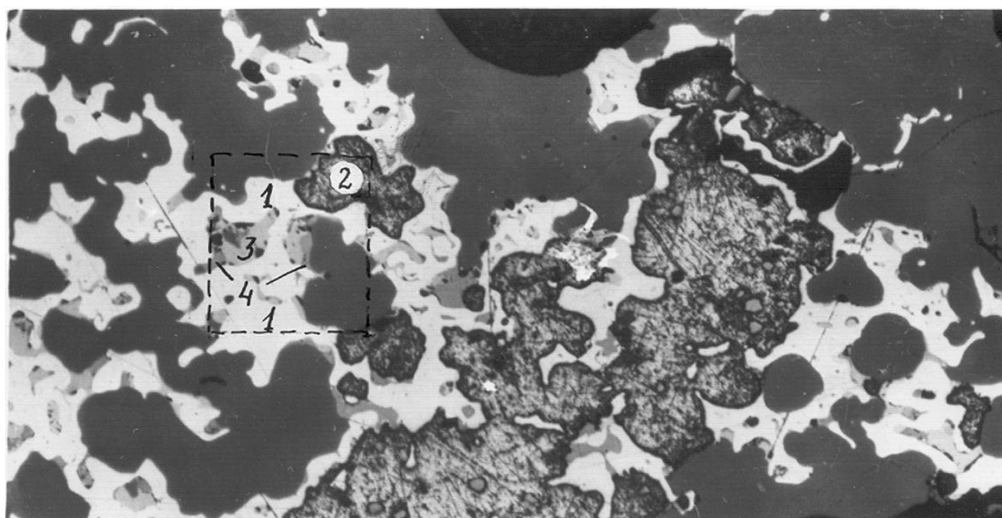
В шлаке (рис.86,87) встречаются кварц и новообразования (0,015–0,2 мм) троилита (FeS), борнита (Cu_5FeS_4), купростибита (Cu_2Sb), металлических железа и меди (табл.28). Спектральные кривые отражения этих соединений соответствуют природным минералам; их полный количественный анализ изучался на микрозонде (табл.28, анализы №№ 3, 4, 5, 6). Особенно интересно соединение состава Cu-Sb , соответствующее по составу и оптическим свойствам купростибиту (Cu_2Sb) – минералу, крайне редко встречающемуся в природе. Купростибит развивается на границе металлических фаз железа и свинца и ассоциирует с медью, борнитом (рис.87а).

Исследуемый под микроскопом черновой свинец представляет собой каплю. Отчетливо видно ее зонально-концентрическое строение: мощная центральная часть и тонкая кайма шириной от 0,05 мм до 0,8 мм.

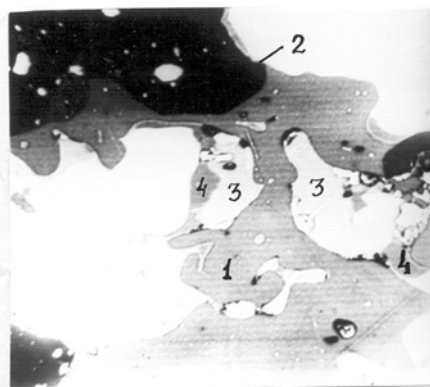
Центральная часть капли сложена пористым металлическим свинцом с многочисленными включениями (0,002–0,04 мм) шлака и штейна, характерными для «каймы» – сфалерита, металлических железа, меди и кварца (рис.88, 89), соединениями состава Cu_2S , включениями металлического свинца и интерметаллида Pb-Cu (0,001–0,04 мм) (табл.28, анализ № 8).

Внутренняя (переходная) зона каймы составлена металлическим железом с включениями шпейзы-новообразования преимущественно медно-мышьякового состава с примесью железа и сурьмы (рис.87, табл.28).

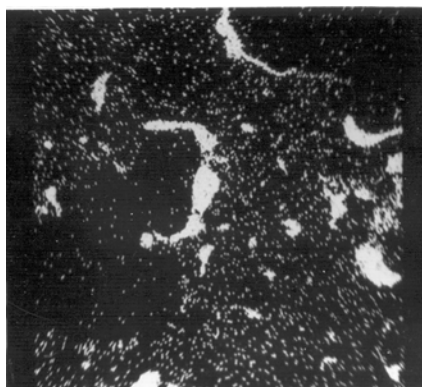
По составу, внешнему облику и оптическим свойствам выделяются три фазы, характеризующиеся колебаниями состава как основных, так и примесных составляющих: 1) Cu_3As с примесью Sb; 2) $(\text{CuFe})_2\text{As}$ с примесью Sb; 3) Cu_2Sb – купростибит.



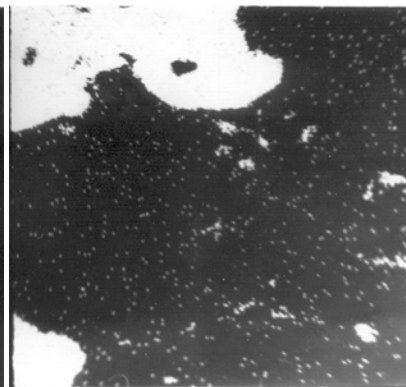
а



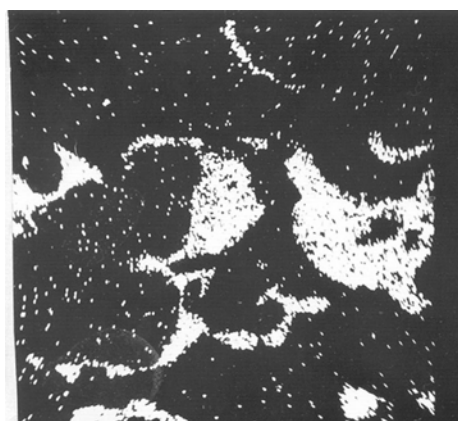
б



в



г



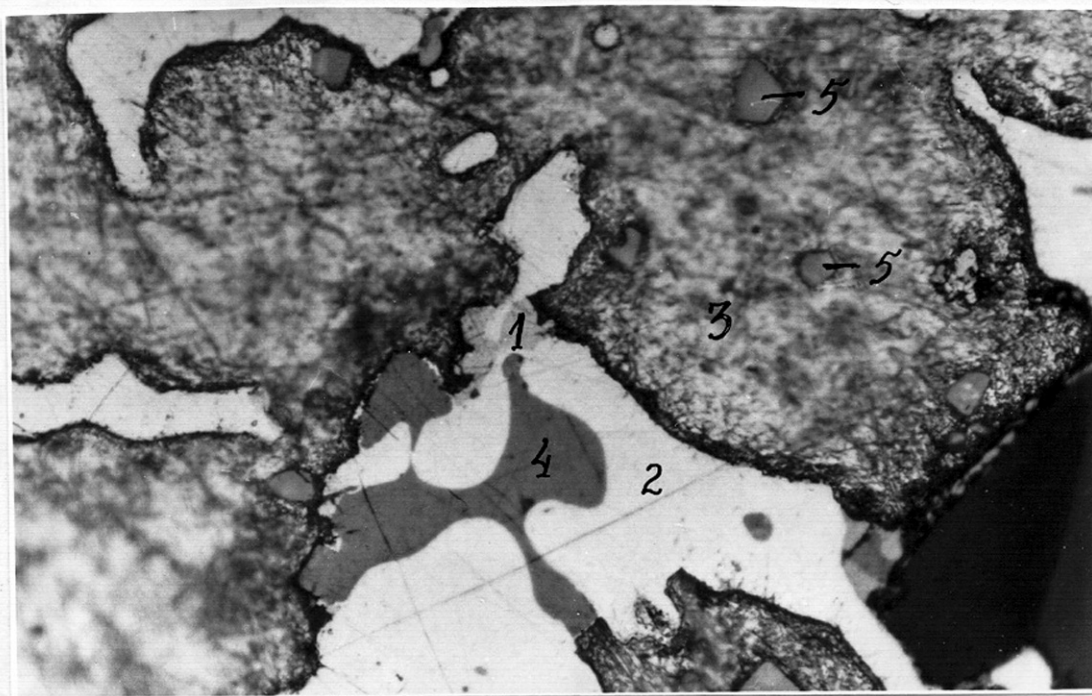
д



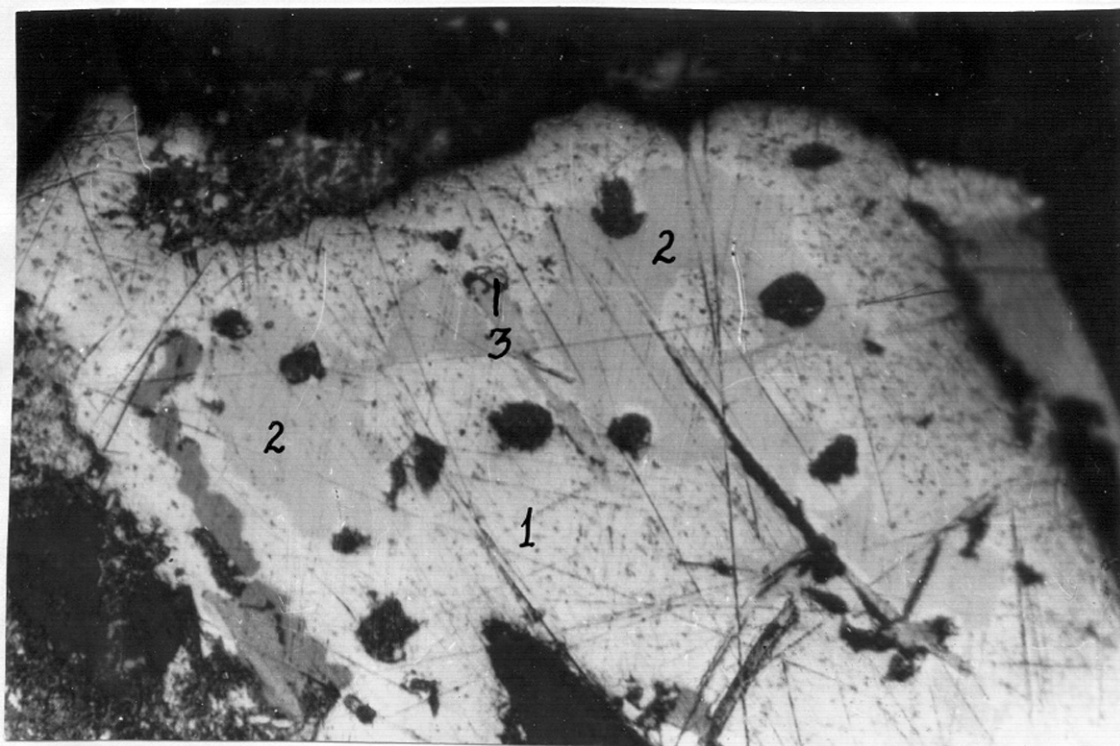
е

Рис.86. Микроструктура шлака (а) и сканограмма (б, в, г, д, е) распределения фаз металлических железа (1) и свинца (2), троилита (3) и борнита (4) в продуктах шлака: а) петельчато-кружевной агрегатиз шлака. Свет отраженный; увеличение $200 \times$ (пунктиром выделен участок, изучавшийся микрозондом); б) тот же участок шлака в режиме

поглощенных электронов, увеличение 400×: (в, г, д, е) в режимах рентгеновских излучений $\text{Cu}_{K\alpha}$, $\text{Pb}_{M\alpha}$, $\text{S}_{K\alpha}$, $\text{Fe}_{K\alpha}$ соответственно.



а



б

Рис.87 Микроструктура шлака. Свет отраженный; увеличение 500×(а) и 320×(б);
а: 1 – купростибит (Cu_2Sb); 2 – металлическое железо; 3 – металлический свинец;
4 – борнит; 5 – кварц;
б: 1 – металлическое железо с включениями фаз медно-мышьякового состава;
2 – фаза состава Cu_3As с примесью Fe и Sb; 3 – фаза состава $(\text{CuFe})_2\text{As}$ с примесью Sb.

Таблица 28

**Химический состав Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и продуктов его металлургической переработки, вес.%
(по данным микрорентгеноспектрального анализа)**

№	Продукты	$Cu_{K\alpha}$	$Fe_{K\alpha}$	S_K	$Sb_{L\alpha}$	$Zn_{K\alpha}$	$Ag_{L\alpha}$	$As_{K\alpha}$	Σ	Кристаллическая формула
1	Концентрат	32,47	5,31	24,87	28,87	1,87	7,51	0,47	101,33	$(Cu_{8,60}Ag_{1,18}Fe_{1,6}Zn_{0,49})_{11,87}(Sb_{3,99}As_{0,1})_{4,09}S_{13,04}$
2	«—»	37,90	2,96	24,41	28,15	4,73	0,15	0,42	98,72	$(Cu_{9,99}Ag_{0,02}Fe_{0,89}Zn_{1,21})_{12,11}(Sb_{4,01}As_{0,10})_{4,11}S_{12,78}$
3	Шлак	61,51	12,71	25,53	-	-	-	-	99,75	$(Cu_{1,23}Fe_{0,25})_{1,48}S_{0,51}$
4	«—»	0,86	64,91	33,71	-	-	-	-	99,48	$(Cu_{0,017}Fe_{1,3})_{1,317}S_{0,674}$
5	«—»	49,02	-	-	49,48	-	-	-	98,50	$Cu_{1,96}Sb_{1,03}$
6	«—»	0,80	98,90	-	0,10	-	-	-	99,80	
7	«—»	10,00	-	-	26,73	-	59,79	-	96,52	$(Ag_{1,195}Sb_{0,534}Cu_{0,2})_{1,929}$
8	Черновой свинец	37,67	2,02	20,20	-	-	-	0,21	100,10	$(Cu_{1,93}Fe_{0,09})_{1,99}(S_{0,99}As_{0,02})_{1,01}$
9	«—»	69,27	0,13	0,10	9,23	-	-	21,57	100,28	$Cu_{3,00}(Sb_{0,21}As_{0,79})_{1,01}$
10	«—»	77,90	2,00	20,35	-	-	-	0,99	101,24	$(Cu_{1,93}Fe_{0,06})_{1,99}(S_{1,00}As_{0,01})_{1,01}$
11	«—»	91,62	0,14	-	1,70	-	-	7,73	101,19	$(Cu_{3,84}Fe_{0,985})_{4,825}(S_{1,00}As_{0,0482})_{1,0482}$
12	«—»	32,96	27,96	0,10	0,35	-	-	37,96	99,33	$(Cu_{1,02}Fe_{0,98})_{2,00}(Sb_{0,01}As_{0,99})_{1,00}$



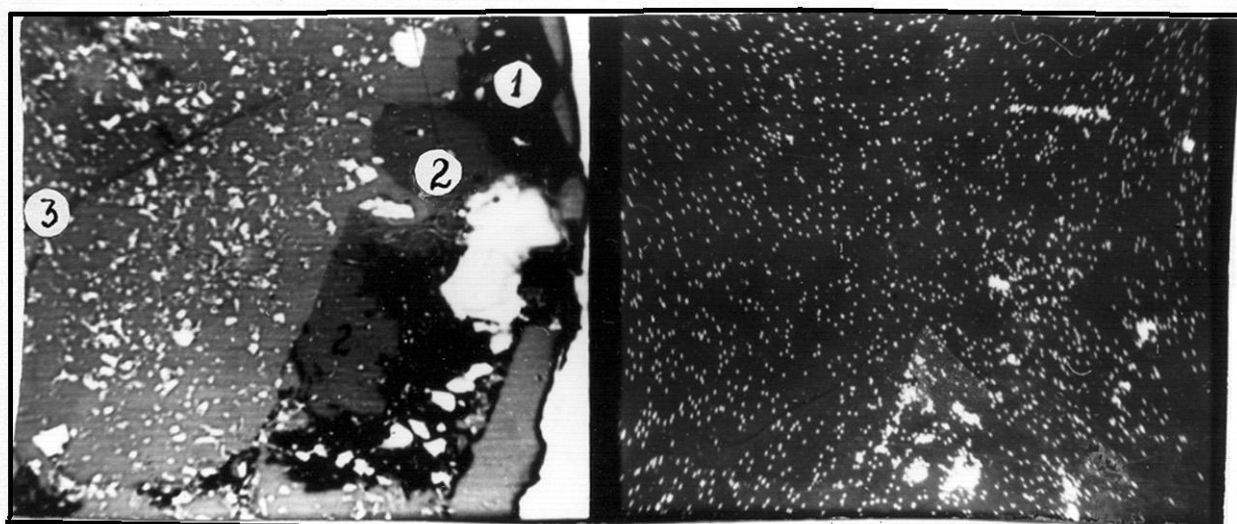
Рис.88 Микроструктура внешней каймы капли черного свинца.

Свет отраженный, увеличение 200 ×;

1 – пористая фаза состава Cu_2S с примесью Fe и As;

2 – металлическое железо;

3 – фаза состава $\text{Cu}_3(\text{Sb}_{0,21}\text{As}_{0,79})_{1,00}$



а

б

Рис.89 Сканограмма распределения серебра (б) в шлаке (а).

Увеличение 800 ×;

а) в режиме поглощенных электронов;

б) в режиме рентгеновского излучения $\text{Ag}_{L\alpha}$;

1 – металлический свинец; 2 – металлическое железо; 3 – сфалерит.

Очевидно кайма «капли» образована продуктами шлака (SiO_2) с включениями штейна (FeS , ZnS , Cu_5FeS_4 , Cu_2S) и шпейзы (Cu_3As с примесью Sb , $(\text{CuFe})_2\text{As}$ с примесью $\text{Sb-Cu}_2\text{Sb}$). Малый выход штейна, обусловленный низким содержанием меди в агломерате, а также высокое содержание железа в шлаке являются причинами их совместного получения при плавке исследуемого агломерата.

В работе [60] отмечено, что сульфид цинка, входящий в состав свинцового агломерата, при восстановительной плавке претерпевает малые изменения и переходит, в основном, в штейн и шлак.

Авторами работ [314, 328] установлено, что сульфид цинка в продуктах плавки получается в результате фазовых превращений в процессе плавки шихты с высоким содержанием цинка и серы. Сульфид цинка, обладающий ограниченной растворимостью в продуктах плавки, может присутствовать в виде включений штейна (механические потери) [110].

В работах [318, 329–332] показано, что наибольшее влияние на механические и физические потери свинца оказывают сульфиды металлов, из которых наиболее сильное влияние оказывает сульфид цинка.

Малые значения межфазного натяжения на границе раздела медно-свинцовый штейн-шлак способствуют тому, что основная масса механических потерь свинца приходится на включения штейна в шлаке. В этой связи исследователи [124, 333, 334] полагают, что основные потери свинца со шлаками происходят за счет включений в них медно-свинцовых штейнов. Авторы работы [124] утверждают, что основные потери меди происходят за счет механически увлеченных корольков штейна. Полывянным И.Р. установлено, что сульфид меди (халькозин), входящий в состав свинцового агломерата в восстановительном процессе почти не претерпевает химических изменений и совместно с сульфидами свинца и железа образует штейн [60].

Чижигов Д.М. [63] считает, что свинец находится в штейне, в основном, в сульфидной форме.

Плотность и вязкость шлака также влияют на потери свинца со шлаком. При увеличении содержания цинка в шлаке плотность и вязкость последнего увеличиваются. При этом несколько возрастает поверхностное натяжение. Для уменьшения потерь свинца необходимо снижение плотности шлака. Обычно при шахтной плавке этого достигают за счет некоторого повышения в шлаке содержания кремнезема и оксида кальция, а также за счет перегрева шлака: повышение температуры шлака свинцовой плавки до $1200-1300^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению его плотности на 10% [60].

Авторами работы [124] установлено, что мышьяк и сурьма, являющиеся поверхностно-активными компонентами, снижают межфазное натяжение на границе раздела металл-шлак, вследствие чего растворимость свинца в шлаке увеличивается.

Обобщив описанные выше результаты проведенных исследований, автор работы [60] приходит к выводу, что от 50 до 70% от общего содержания свинца в шлаках составляют механические потери, представленные, в

основном, включениями медно-свинцового штейна в шлаке. Совместное присутствие шпейзовых и штейновых включений в шлаке объясняется тем, что шпейза вследствие малого выхода получается в большинстве случаев в смеси со штейном.

В наших исследованиях сульфиды цинка и меди присутствуют в шлаке в виде включений штейна, содержащего другие сульфиды (табл.28).

Неизбежны физические потери металлов со шлаками, соответствующие, как отмечено в работе [124], их абсолютной растворимости в металлической форме.

Свинец в исследуемом шлаке присутствует в виде металлических корольков.

Переход свинца в шлак может быть обусловлен физико-химическим взаимодействием продуктов плавки, а металлический свинец в застывших шлаках образуется, по мнению авторов работы [322], в процессе их кристаллизации (химическая форма потерь).

Присутствие свинца в исследуемом шлаке в металлической форме является следствием физических, механических и возможных химических потерь свинца.

Физические потери свинца со шлаками свинцовой плавки связаны с тем, что абсолютная растворимость $Pb_{мет.}$ в шлаках составляет 0,6-0,8% Pb [124].

Механические потери свинца со шлаком свинцовой плавки обусловлены двумя причинами:

- свинец в виде корольков выделяется при медленном охлаждении шлака [328];
- свинец увлекается и задерживается вязким шлаком [124];

Настоящими исследованиями установлено, что потери цветных металлов (свинца, меди, сурьмы) со шлаками восстановительной плавки являются, в основном, механическими потерями, возникающими в результате увлечения жидким шлаком включений металлического свинца, меди, штейна (FeS , ZnS , Cu_5FeS_4 , Cu_2S) и шпейзы, представленной купростибитом, фазами Cu_3As и $(CuFe)_2As$ с примесями сурьмы, а также, как установлено в работе [207], вследствие выделения корольков металлов (свинца и меди) и штейна при медленном охлаждении шлака.

Изучение вещественного состава серебросодержащих компонентов и распределения серебра в шлаке и в черновом свинце представляет особые трудности из-за малых количеств, так как вероятность встречи их зерен очень мала.

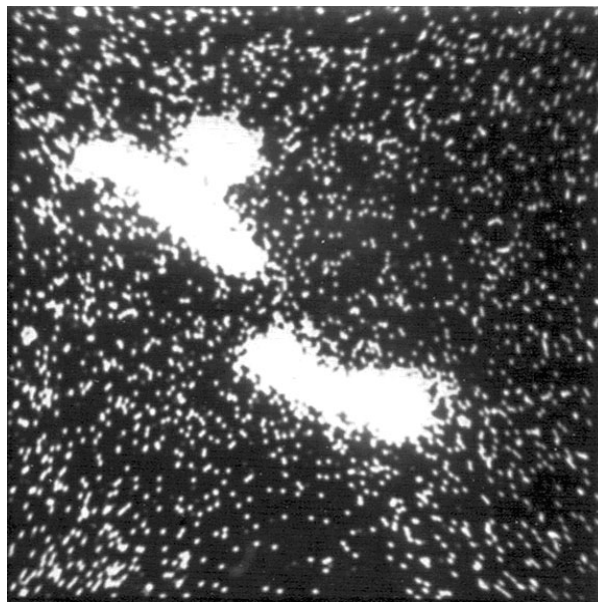
Предшествующими исследованиями установлено, что серебро при восстановительной плавке концентрируется главным образом в черновом свинце, являющемся коллектором благородных металлов. Меньшая часть серебра переходит в штейн и шпейзу [110]. Ф.М.Лоскутов отмечает, что благородные металлы попадают в шлак вместе с корольками черного свинца, в которых они растворены. В незначительном количестве серебро в форме сульфида было обнаружено в штейновых включениях [110].

М.А.Абдеев и А.М.Зайцева в результате минералогического изучения шлаков и штейнов свинцовой плавки [322] пришли к выводу, что благородные металлы в шлаках находятся, в основном, в штейновых включениях свинца в виде эмульсии или раствора.

Серебро в исследуемом шлаке сосредоточено в фазе металлического свинца в виде неравномерно распределенных фаз : Ag-Sb и Ag-Sb-Cu` с разным сочетанием компонентов (рис.90, 91).



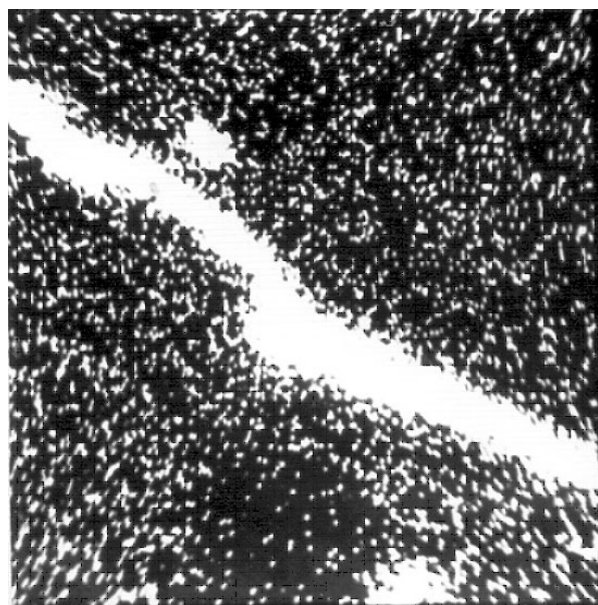
а



б

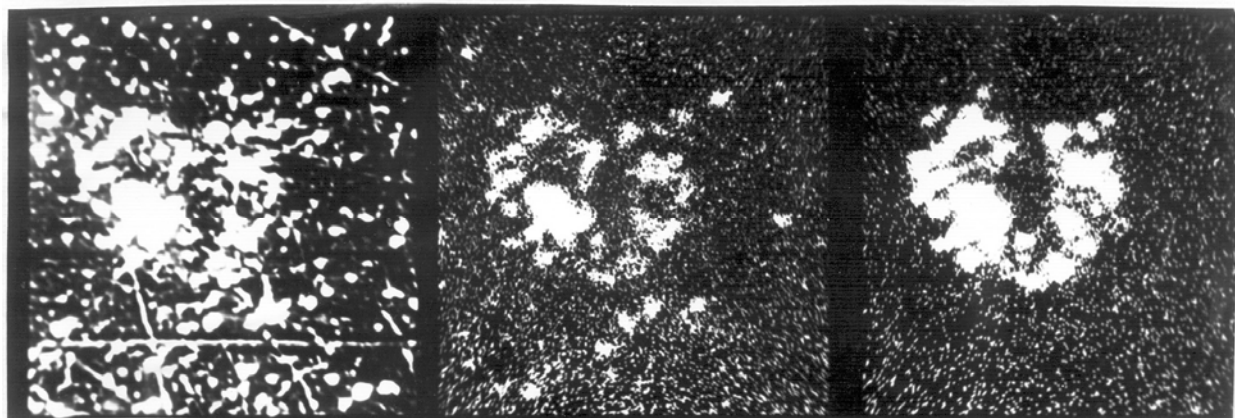


в



г

Рис.90 Сканограмма распределения фаз состава Ag-Sb-Cu, Sb-Cu в свинце из шлака. Увеличение 4000 $\times$;
а) в режиме поглощенных электронов; б, в, г) в режимах рентгеновских излучений $Ag_{L\alpha}$, $Cu_{K\alpha}$, $Sb_{L\alpha}$ соответственно.



а

б

в

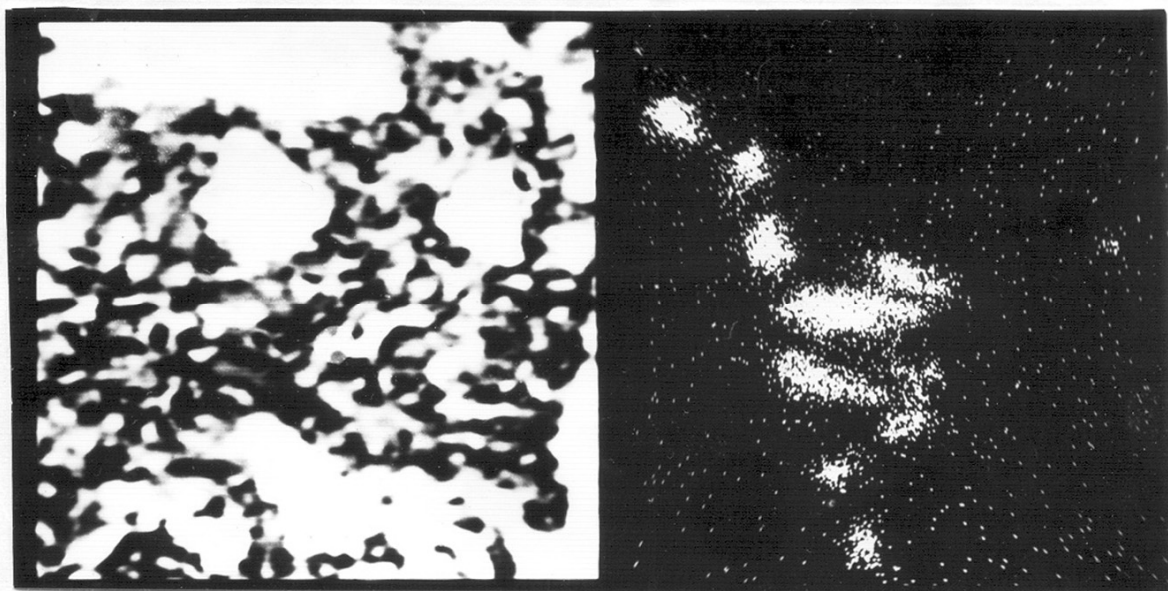
Рис. 91 Сканограмма распределения фазы состава Ag-Sb в металлическом свинце из шлака. Увеличение 2000×;

а) в режиме поглощенных электронов;

б), в) в режимах рентгеновских излучений $Sb_{L\alpha}$ и $Ag_{L\alpha}$ соответственно.

Микронные размеры включений серебросодержащих фаз в шлаке обусловлены низкой концентрацией и мелкой вкрапленностью серебра как в свинцовом концентрате, так и в агломерате [124].

В черновом свинце при малом увеличении (400х) в режимах поглощенных электронов и рентгеновского излучения $Ag_{L\alpha}$ обнаружено характерное локализованное в самостоятельную фазу распределение серебра (рис. 92).



а

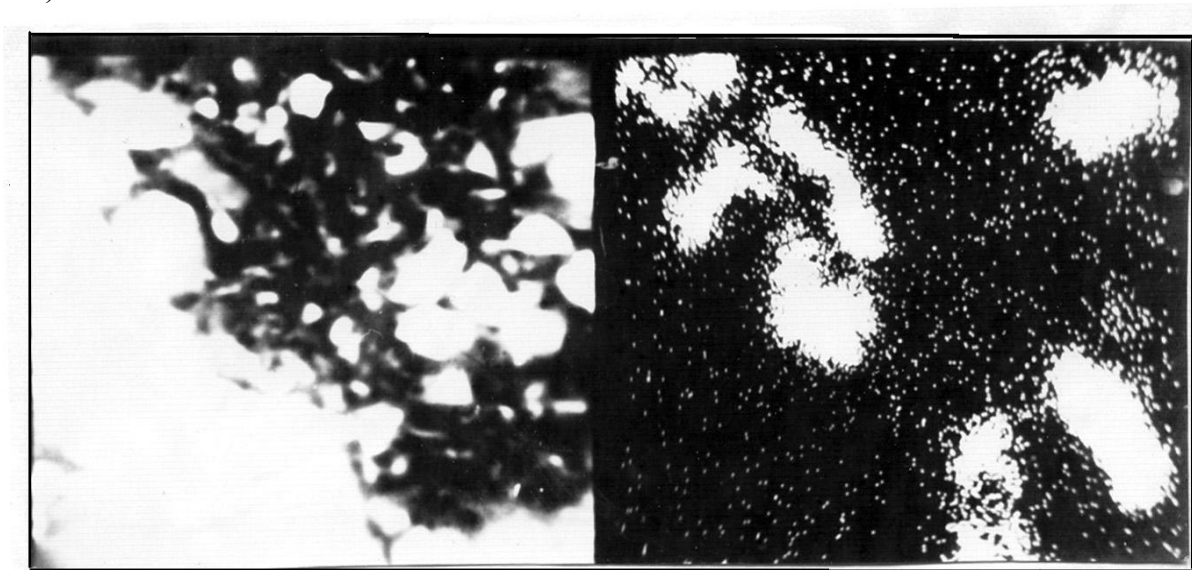
б

Рис.92 Сканограмма распределения фазы металлического серебра в металлическом свинце из черного свинца. Увеличение 400 ×;

а) в режиме поглощенных электронов;

б) в режиме рентгеновского излучения $Ag_{L\alpha}$.

Исследование этих и аналогичных участков при большем увеличении (от 2000 х до 4000 х) позволило диагностировать эти фазы как «чистое серебро» (рис.93).



а

б

Рис.93 Сканограмма распределения фазы «чистое серебро» (б) в черновом свинце (а). Увеличение 4000х;

а) в режиме поглощенных электронов;

б) в режиме рентгеновского излучения $Ag_{L\alpha}$.

Локализованная самостоятельная фаза «чистое серебро», обнаруженная в черновом свинце, является следствием того, что при металлургической переработке исследуемого свинцового концентрата на стадии восстановительной плавки серебро концентрируется в черновом свинце (табл. 27), откуда может быть получено любым из существующих способов на стадии рафинирования черного свинца.

Помимо металлической фазы серебра (рис.92, 93) в черновом свинце качественно обнаружены те же серебрясодержащие фазы, что и в шлаке: Ag-Sb и Ag-Sb-Cu (рис.90, 91). Фазы распределены крайне неравномерно.

Присутствие серебра в полученном высокожелезистом шлаке можно отнести к механическим потерям, обусловленным увлечением жидким шлаком черного свинца со шпейзовыми включениями, представляющими сплав сурьмянистых соединений серебра и меди (Ag-Sb и Ag-Sb-Cu) в черновом свинце, а также их выделением совместно с корольками свинца при медленном охлаждении шлака. Этот вывод согласуется с мнением авторов работы [124].

В процессе восстановительной свинцовой плавки висмут восстанавливается до металла и также, как известно [110], концентрируется в черновом свинце (табл.27).

Проведенные исследования фазовых превращений свинцового агломерата при восстановлении, а также форм нахождения свинца, железа, серебра, цинка, меди и других цветных металлов в черновом свинце и

высокожелезистом шлаке свинцовой плавки позволили выявить причины потерь цветных металлов со шлаком и определить перспективные пути уменьшения этих потерь, изложенные ниже.

Рекомендации по уменьшению потерь цветных металлов (Pb, Cu, Ag, Sb) со шлаками восстановительной свинцовой плавки:

- усилить работы в направлении улучшения отстаивания шлаков (повышение температуры шлаков, двухступенчатое отстаивание и т.д.);
- уменьшать вязкость шлаковых расплавов путем перехода на железистые шлаки с оптимальным соотношением CaO/SiO_2 и более полного их восстановления в печи.

Полученные высокожелезистые шлаки восстановительной свинцовой плавки могут быть переработаны электротермическим способом с получением медистого чугуна в соответствии со схемой безотходной технологии переработки шлаков [335].

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ЧИМКЕНТСКОМ СВИНЦОВОМ ЗАВОДЕ

«...Для переработки свинцовых концентратов среднего качества шахтная свинцовая плавка является наиболее простым и дешевым металлургическим методом, вследствие чего она и впредь будет широко применяться для получения свинца. Необходимо не ослаблять внимания к этому металлургическому процессу, по которому как у нас, так и за рубежом получают почти весь свинец, не сгущать краски при рассмотрении его действительных недостатков, а мобилизовать всю научную и инженерную общественность на дальнейшее совершенствование шахтной свинцовой плавки» [306].

Время доказало правоту высказываний профессора Ф.М.Лоскутова о достоинствах и перспективах метода шахтной плавки, которые нашли свое отражение в работах ученых, металлургов, заводской практике и звучат весьма актуально сегодня, спустя почти пол – века.

Технология отдельной комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов способом шахтной восстановительной свинцовой плавки была внедрена в промышленное производство на Чимкентском свинцовом заводе (Казахстан) с использованием результатов, полученных нами при разработке технологии комплексной переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата месторождения Филизчай. Безусловно, это явилось подтверждением пророческих мыслей ученого, свидетельством наличия скрытых резервов классического способа переработки свинцовых концентратов – шахтной восстановительной плавки. Практическое применение в промышленности результатов фундаментальных исследований, полученных в лабораторных условиях, связано с большими трудностями, обусловленными, главным образом, спецификой объекта исследования, а также многочисленными термодинамическими и кинетическими запретами осуществления процесса [272]. Поэтому трудно переоценить значимость результатов лабораторных исследований, нашедших свое подтверждение в заводской практике при внедрении технологического процесса.

Далее изложены основные результаты внедренной работы.

В состав сырья, перерабатываемого на Чимкентском свинцовом заводе, входят высокопиритные свинцовые концентраты (Актюзский, Андрасманский, Миргалимсайский, Сумсарский, Солнечный, Карагайлинский) с содержанием железа от 22,15 до 26,3%. Их доля в шихте агломерации составляет 10%. Наряду с этим в шихту агломерации этого завода вводился пиритный концентрат в количестве, возрастающем от 4–5 тыс.тонн в год в 1986 году до 10–12 тыс.тонн в год в 1988 году для повышения полноты извлечения серы и концентрации сернистого ангидрида в обжиговых газах, а

также для повышения извлечения свинца и благородных металлов. В качестве восстановителя в процессе шахтной плавки на ЧСЗ использовался кокс. Заводская высокопиритистая свинцовая шихта агломерации рассчитана на шлак, состав которого рекомендован нами на основании результатов, полученных при разработке технологии переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата Филизчайского месторождения (глава 4.1).

Переработка высокопиритистой свинцовой шихты агломерации, рассчитанной на высокожелезистый шлак, позволила, благодаря повышенному содержанию серы в шихте, получить богатые по содержанию SO_2 (4,5 ÷ 5,5%) обжиговые газы на стадии агломерирующего обжига, которые используются для производства серной кислоты.

Агломерат, полученный в заводских условиях, имеет следующий химический состав, % :

$\text{Pb}=36,1\div 42,0$; $\text{S}_{\text{общ.}}=2,05\div 3,27$; $\text{S}_{\text{сульфид}}=0,78\div 1,27$; $\text{Cu}=2,0\div 2,8$; $\text{Fe}=17,3$; $\text{ZnO}=6,0$; $\text{SiO}_2=10,0\div 12,0$; $\text{CaO}=6,5\div 7,5$.

Восстановительная шахтная плавка агломерата характеризуется высокими технологическими показателями:

проплав -55÷60т/м² сутки; химический состав шлака, % :

$\text{Pb}=1,4\div 1,8$; $\text{SiO}_2=20,4\div 24,1$; $\text{Fe}=29,9\div 32,0$; $\text{CaO}=14,2\div 15,0$; $\text{ZnO}=12,0$; $\text{CuO}=0,7\div 1,0$.

Практикой Чимкентского свинцового завода установлено, что при повышенном содержании в шлаках $\text{FeO}=38,4\div 41,0\%$ и оптимальном соотношении шлакообразующих компонентов $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,70\div 0,74$ обеспечивается более полное извлечение свинца в черновой металл и снижение его содержания в шлаках до 1,4÷1,8% (табл.29).

Таблица 29.

**Оптимальный состав шлаков восстановительной плавки
высокожелезистых свинцовых агломератов.**

Шлаки	Pb, (вес.%)	ZnO, (вес.%)	FeO*, (вес.%)	CaO, (вес.%)	SiO ₂ , (вес.%)	CaO/SiO ₂
1	1,4÷1,8	12,0	38,4÷41,0	14,2÷15,0	20,4÷24,1	0,70÷0,74
2	1,67÷1,78	10,02÷10,70	37,7÷40,5	15,56÷16,47	19,7÷21,3	0,79÷0,84

*Содержание общего Fe в пересчете на FeO.

1-шлаки ЧСЗ; 2- шлаки лабораторные.

Шлак может рассматриваться как четырехкомпонентная система $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-ZnO}$. С использованием диаграммы состояния этой системы [240] определены температуры ликвидус шлаков Чимкентского свинцового завода (1)~1170⁰С и лабораторных (2) ~1190⁰С (рис.94).

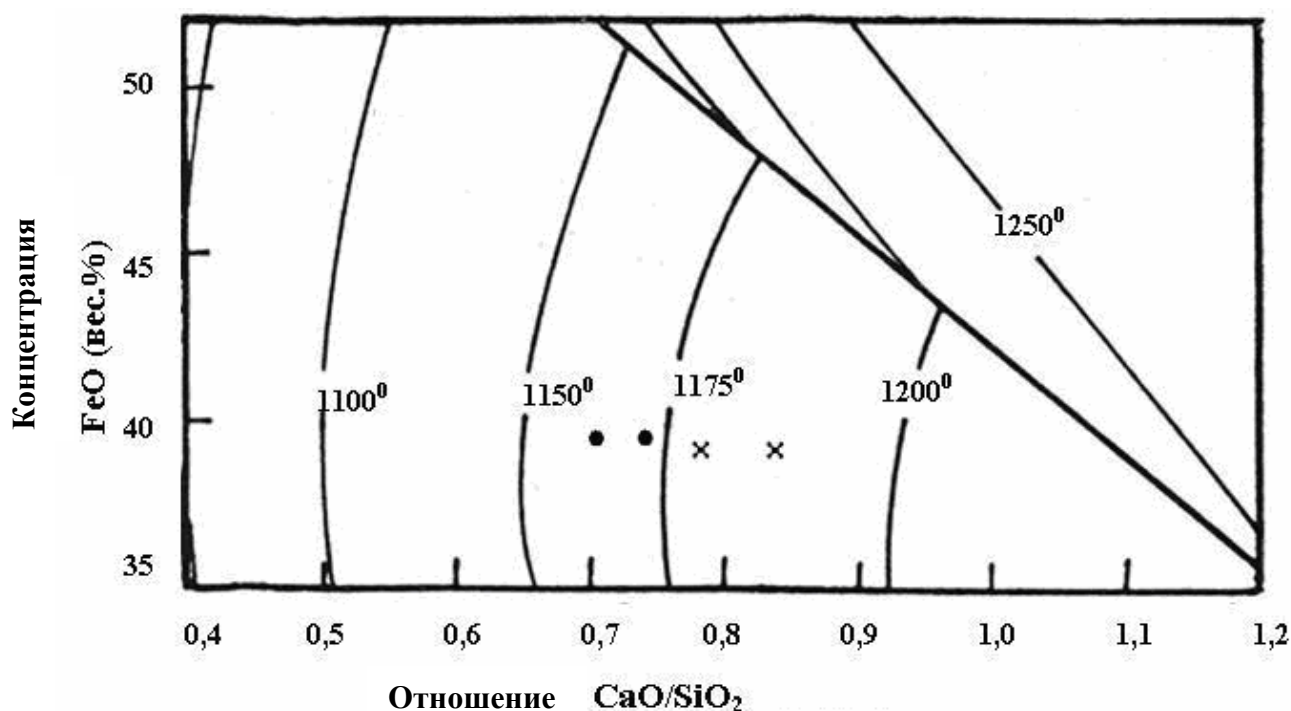


Рис. 94. Часть фазовой диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{ZnO}$ при 10% ZnO [240].

Локализация шлаковых составляющих:

- – шлак ЧСЗ;
- × – шлак лабораторный.

Благодаря умеренному проплаву шихты, составляющему $55 \div 60$ $\text{т/м}^2 \cdot \text{сутки}$, с колошниковыми газами уносится не более 1–2% свинца [1].

Результаты переработки высокопиритистых свинцовых шихт агломерации на Чимкентском свинцовом заводе, аналогичность составов как шихт агломерации, так и продуктов их переработки (свинцового агломерата и высокожелезистого шлака) в лабораторных и заводских условиях подтверждают возможность эффективной переработки Филизчайского высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата на ЧСЗ по предложенной нами технологии, а также свидетельствуют о достоверности и высокой точности полученных результатов [27–33, 243, 293–297, 308, 310, 320, 321, 336, 337].

Полученные данные свидетельствуют о том, что использование Филизчайского свинцового концентрата взамен пирита, добавляемого в шихту, обеспечит получение богатых по содержанию SO_2 обжиговых газов, повышение извлечения свинца, серебра и висмута в черновой металл, получение чернового свинца с повышенным содержанием серебра и висмута, выпуск дополнительного объема товарной продукции за счет высокого содержания благородных металлов и висмута в черновом свинце.

ВЫВОДЫ

1. Анализ состояния производства свинца, а также его физико-химических основ показал, что окислительно-восстановительные процессы в металлургии свинца являются основными при переработке сульфидных свинцовых концентратов.

2. Для совершенствования и интенсификации классической технологии переработки сульфидных свинцовых концентратов разработаны физико-химические и технологические основы окислительно-восстановительных процессов комплексной переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, полученного при флотационном обогащении Филизчайских полиметаллических руд.

3. Комплексным методом исследован вещественный состав высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата. При этом установлены его отличительные особенности: повышенное содержание сульфидной серы в виде пирита, а также минералов серебра и висмута; тесное и тонкое взаимное прораствание всех рудных минералов.

Определены формы содержания и характер распределения основных компонентов – свинца и железа, а также сопутствующего им серебра в свинцовом концентрате.

4. Предложен более совершенный способ подготовки шихты агломерирующего обжига путем использования грануляции офлюсованной и измельченной шихты методом двойного окатывания. Определены оптимальные условия грануляции свинцовой шихты.

5. Исследованиями кинетики окислительно-агломерирующего обжига высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата и шихты кислородом воздуха-окислителя в интервале температур $600 \div 1000^{\circ}\text{C}$ установлены зависимости степени десульфуризации высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата и шихты от их вещественного состава, температуры, продолжительности процесса обжига, скорости потока воздуха и гранулометрического состава окатышей.

Проведен анализ экспериментальных данных процесса с использованием методов формальной кинетики. Определены оптимальные условия получения свинцового агломерата в лабораторных условиях.

6. Исследованиями фазовых превращений минералов и поведения отдельных металлов, входящих в состав исходных концентрата и шихты в процессе их окислительно-агломерирующего обжига в интервале температур $600 \div 1000^{\circ}\text{C}$ определены формы содержания и распределение свинца, серебра, железа, висмута, меди, цинка, серы в свинцовом агломерате.

Установлен механизм окисления галенита, входящего в состав свинцового концентрата.

7. Осуществлен агломерирующий обжиг шихты, составленной из высокожелезистого Филизчайского сульфидного свинцового концентрата, на укрупненной лабораторной установке. Исследованы макрокинетика процес-

са, а также влияние химического и минералогического состава концентрата на показатели агломерирующего обжига.

Определены оптимальные условия проведения процесса агломерации с прососом воздуха без добавки углеродсодержащего топлива (коксика), обеспечивающие получение агломерата, отвечающего всем требованиям его последующей переработки способом восстановительной шахтной плавки, а также богатых по содержанию SO_2 обжиговых газов, пригодных для производства серной кислоты.

Полученный свинцовый агломерат характеризуется повышенным содержанием железа, средней пористостью и высокой прочностью.

Для интенсификации процесса, увеличения выжига серы и получения высококачественного агломерата рекомендуется проводить обжиг шихты, составленной из Филизчайского свинцового концентрата, в промышленных условиях способом агломерации с дутьем, обогащенным кислородом.

8. Исследованиями кинетики восстановления высокожелезистого свинцового агломерата конверсированным природным газом состава, %: $\text{H}_2=75-77$; $\text{CO}=16\div 17$; $\text{CO}_2=6,4\div 7,3$; $\Sigma_{\text{N}_2, \text{CnH}_{2n}, \text{CnH}_{2n+2}}=0,6\div 0,7$ установлены зависимости степени восстановления оксидных соединений свинца от температуры, продолжительности процесса, скорости потока восстановителя. Определены оптимальные условия восстановления высокожелезистого свинцового агломерата конверсированным природным газом.

Методами формальной кинетики проведен анализ полученных экспериментальных данных процессов восстановления.

9. Исследованиями вещественного состава продуктов восстановления высокожелезистого свинцового агломерата конверсированным природным газом подтвержден механизм многостадийного восстановления сложных оксидов (ферритов и силикатов свинца) в интервале температур $600\div 1200^\circ\text{C}$

10. Исследованиями фазовых превращений свинцового агломерата при восстановительной плавке, а также вещественного состава шлака, распределения и форм содержания свинца, меди, серебра и других цветных металлов в черновом свинце и шлаке свинцовой плавки установлены причины потерь этих металлов со шлаком.

11. Разработан способ комплексной переработки Филизчайского высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, предусматривающий извлечение ценных металлов-спутников, включающий подготовку шихты агломерирующего обжига путем использования грануляции офлюсованной и измельченной свинцовой шихты методом двойного окатывания, её агломерирующий обжиг и восстановительную плавку полученного свинцового агломерата с использованием конверсированного природного газа в качестве восстановителя.

Разработанная технология переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата месторождения Филизчай обеспечивает сокращение расхода кокса и повышение извлечения свинца, серебра и висмута в черновой металл и серы – в богатые сернистые газы для производства

серной кислоты, а также получение высокожелезистых шлаков восстановительной свинцовой плавки, пригодных для получения из них медистого чугуна на стадии электротермической переработки, что способствует решению проблемы создания безотходной технологии переработки свинцового сырья.

12. Технология отдельной комплексной переработки высокопиритистых свинцовых концентратов способом шахтной восстановительной плавки внедрена в промышленное производство на Чимкентском свинцовом заводе с использованием полученных нами результатов, что подтвердило их достоверность, точность и экономическую значимость. Высокие технологические показатели процесса, а также аналогичность составов как шихт агломерации, так и продуктов их переработки-свинцовых агломератов и железистых шлаков в лабораторных и заводских условиях определили возможность эффективной комплексной переработки на Чимкентском свинцовом заводе Филизчайского высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата при его использовании взамен пирита, добавляемого в шихту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкие технологические возможности и высокая экономическая эффективность доминирующего в свинцовом производстве классического способа – шахтной восстановительной плавки, выдержавшего проверку временем, определили жизнеспособность и наличие значительных резервов улучшения технико-экономических показателей процесса.

Развитие свинцовой промышленности предусматривает повышение эффективности свинцового производства и комплексности использования свинцового сырья с изысканием и вовлечением в производство новых сырьевых источников – бедных и труднообогатимых руд. В этой связи большой интерес представляют проведенные нами исследования физико-химических и технологических основ окислительно-восстановительных процессов металлургии свинца, на базе которых разработана технология отдельной комплексной переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, полученного при флотации труднообогатимой высокопиритистой руды Филизчайского месторождения.

Филизчайские свинцовые концентраты, отличаются тесным и тонким взаимным проращением всех рудных минералов, повышенным содержанием пиритной серы, минералов серебра и висмута. Переработка Филизчайских высокопиритистых свинцовых концентратов экономически оправдана, так как при получении более богатых по свинцу концентратов наблюдается уменьшение извлечения свинца в одноименные концентраты и увеличение его потерь в стадии обогащения.

Технология отдельной комплексной переработки таких концентратов не была разработана ранее и они перерабатывались совместно с другими свинцовыми концентратами при многократном разубоживании, что значительно снижает эффективность и комплексность их использования. Поэтому разработка рациональной технологии отдельной комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов способствует вовлечению в производство труднообогатимых высокопиритистых полиметаллических руд Филизчайского месторождения и важна как с позиции расширения рудной базы цветной металлургии, комплексного использования минерального сырья, повышения извлечения свинца, висмута, серебра и других металлов, так и утилизации серы, а также сокращения энергозатрат в стадии металлургического производства.

Разработанная нами технология агломерации и восстановительной плавки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата месторождения Филизчай включает подготовку шихты агломерирующего обжига путем использования грануляции офлюсованной и измельченной шихты методом двойного окатывания без добавки коксика, её агломерирующий обжиг и восстановительную плавку полученного высокожелезистого свинцового агломерата при использовании конверсированного природного газа в качестве восстановителя с комплексным извлечением металлов-

спутников (меди, серебра, висмута) в черновой металл и серы- в богатые сернистые газы для производства серной кислоты.

Выбор технологии переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов, содержащих повышенное количество минералов серебра и висмута, по классическому для производства свинца пирометаллургическому способу вызван возможностью использования резервов шахтной свинцовой плавки, способствующих интенсификации свинцового производства.

Так на ряде свинцовых заводов (ЧСЗ, УК СЦК) при агломерирующем обжиге свинцовых концентратов в шихту при необходимости добавляют пиритный огарок, который используется в качестве связующего материала.

Для получения обогащенных сернистым ангидридом отходящих газов, пригодных для производства серной кислоты, осуществляется дополнительное сжигание элементарной серы в газоходе.

При использовании высокопиритистых сульфидных свинцовых концентратов взамен пирита, добавляемого в шихту на стадии агломерации, обе эти задачи решаются одновременно: исключается необходимость добавки пиритного огарка в шихту агломерации и сжигания элементарной серы на стадии обогащения сернистых газов (по содержанию серы), необходимых для устойчивости производства серной кислоты.

Использование высокопиритистой свинцовой шихты агломерации, рассчитанной на высокожелезистый шлак, позволяет, благодаря повышенному содержанию серы в шихте, получить богатые по содержанию SO_2 сернистые газы на стадии агломерирующего обжига, которые используют для получения серной кислоты.

Пыли и возгоны агломерирующего обжига исследуемой шихты сульфатизированы, благодаря высокому содержанию сернистого ангидрида в отходящих «богатых» газах, что упрощает дальнейшую переработку пылей методом сульфатизации концентрированной серной кислотой.

Наряду с этим ликвидируется добавка в шихту дорогостоящего и дефицитного органического топлива (коксика), которое используется на всех свинцовых заводах.

Полученный свинцовый агломерат содержит значительные количества феррита свинца, легковосстановимого при последующей восстановительной плавке агломерата, что способствует высокому извлечению свинца в черновой металл и уменьшению потерь свинца со шлаками. Потери свинца с образовавшимся высокожелезистым шлаком, содержащим до $37,7\div 40,5\%$ FeO , с отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,79\div 0,84\%$, уменьшаются, вследствие чего увеличивается извлечение свинца в черновой металл до $94,7\text{--}95,7\%$ и снижается его содержание в шлаках до $1,67\div 1,78\%$. Температура ликвидус этого шлака равна $\sim 1190^\circ\text{C}$.

Повышается также извлечение серебра (до $96\div 99\%$) и висмута (до $96\div 98\%$) в черновой металл, а также выпуск дополнительного объема

товарной продукции за счет высокого содержания благородных металлов (до 3,8 кг/т серебра) и висмута (0,3%) в черновом свинце.

Технология отдельной комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов внедрена на Чимкентском свинцовом заводе с использованием результатов, полученных нами при разработке технологии комплексной переработки высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата месторождения Филизчая. Работа осуществлена в соответствии с современными тенденциями технологии производства свинца с целью достижения высоких показателей, а также обеспечения решения проблемы создания безотходной технологии переработки и максимального использования свинцового сырья.

Высокие технологические показатели процесса комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов на Чимкентском свинцовом заводе, а также аналогичность составов как шихт агломерации, так и продуктов их переработки (свинцовых агломератов и высокожелезистых шлаков), полученных в лабораторных и заводских условиях, позволили установить возможность эффективной переработки Филизчайского свинцового концентрата на Чимкентском свинцовом заводе при использовании его взамен пирита, добавляемого в шихту. Разработанная технология имеет важное экономическое значение для получения как основных (свинец, цинк, медь), так и извлекаемых попутно металлов (серебро, золото, висмут и др.) и серы–в богатые по содержанию SO_2 обжиговые газы, пригодные для производства серной кислоты.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для обоснования технологии переработки других высокопиритистых свинец-содержащих руд аналогичных месторождений, при совершенствовании и интенсификации заводской технологии переработки свинцовых концентратов, а также при освоении новых способов переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лоскутов Ф.М., Петкер С.Я., Зайденберг Б.Ш., Орловцев Ю.В.** Цветная металлургия капиталистических стран. Производство свинца и цинка. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1963.-475 с.
2. **Cooper Allan** //Mining J. Annual Rev., 1999, p.57-59.
3. **Популярная** техническая энциклопедия.
Под редакцией Лукьяновой П.М. М-Л.: Госиздат, 1928.-419 с.
4. **Бессер А.Д.** //Вторичные ресурсы. 2001, №5-6, с.53-55.
5. **Шумский В.А., Жалелев Р.З.** //Цветные металлы. 2002, №10, с.7-15.
6. **Чибирев В.** //Металлоснабжение и сбыт. 2002, №9, с.106-107.
7. **Пыжов С.С., Хоменко А.Е., Красовицкий С.Я.** //Экспресс-информация. Производство тяжелых цветных металлов. Зарубежный опыт. М.: ЦНИИ цветметэкономки и информации. 1986, вып.6. -8 с.
8. **Зайцев В.Я., Маргулис Е.В.** Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1985. -263 с.
9. **Leftey P.W.** //Power Eng., 2003 (2004), 17, №6, p.30.
10. **Теймурова Э.А., Ахмедов М.М., Меликова И.Г.** //Азербайджанский химический журнал. 2005, №4, с. 144-151.
11. **Морачевский А.Г.** //Журнал прикладной химии. 2003, т.76, вып.9, с. 1467-1476.
12. **Морачевский А.Г.** //Журнал прикладной химии. 1997, т.70, вып.1, с.3-15.
13. **Kaplan F.A** //Canadian Mining Journal. 1985, v.106, №8, p.42.
14. **Птицын А.М., Дюдин Ю.К., Сведаровский А.М., Руднев Б.П.** Оценка перспектив развития горно-металлургической базы ряда металлов в Российской Федерации. М.: Изд.дом «Руда и металлы», 2002. -562 с.
15. //Национальная металлургия. 2002, №3, с. 41-43.
16. **Иванов И.Н., Маркова Г.И.** //Цветная металлургия. 2002. №6, с.9-12.
17. //Metal.Bull., 2002, № 8704, p.11.
18. //Metal.Bull. 2002, № 8731. p.5.
19. //Metal.Bull.Mon., 2002.Oct./London, Met.Exch., p.20-21.
20. **Бессер А.Д.** //Металлы Евразии. 1997, № 3, с. 76-78.
21. **Морачевский А.Г.** //Журнал прикладной химии. 1999, т.72, вып.1, с. 3-10.
22. **Патент 2190672 (Россия).** Способ переработки сульфатнооксидной фракции аккумуляторного лома. /**Вайсгант З.И., Русин А.Н., Морачевский А.Г., Хабачев М.Н.**-Заявл.21.02.2001, опуб.10.10.2002.
23. **Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И.** Переработка вторичного свинцового сырья. СПб: Химия, 1993. -174 с.
24. **Gill T.** //Metal.Bull. Mon., 1997, January, p.73, 75-79.

25. **Кунаев А.М., Кожрахметов С.М., Ванюков А.В., Поливянный И.Р., Зазубин А.И., Есютин В.С.** Основы комплексного использования сырья цветной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1982. - 391 с.
26. **Багаев А.С.** //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1991, №1, с.56-60.
27. **А. с.1082851 (СССР).** Способ переработки свинцового концентрата./ **Шахтактинский Г.Б., Шакаров Г.А., Теймурова Э.А.** Заявл.14.04.83 №3579218/22-02, опубл. в Б.И. 1984, №12.
28. **Теймурова Э.А.** //Материалы конференции, посвященной 100- летнему юбилею академика Г.Б.Шахтактинского. Баку: Элм, 2000, с.18-19.
29. **Ахмедов М.М., Теймурова Э.А.** // Тезисы докладов научной конференции, посвященной 95-летнему юбилею академика М.Ф.Нагиева. Баку, 2003, с.69-70.
30. **Teymurova E.A., Akhmedov M.M., Melikova I.G.** //XVIII Ulusal Kimya Kongresi, 5-9 Temmuz. 2004. Bildiri юzetleri . Kars, 2004, p.120.
31. **Ахмедов М.М., Теймурова Э.А., Наджафкулиев Н.А.** //Химические проблемы. 2004, №1, с.22-27.
32. **Теймурова Э.А., Ахмедов М.М., Меликова И.Г.** //Азербайджанский химический журнал. 2004, №1, с.27-31.
33. **Теймурова Э.А.** //Химические проблемы. 2007, №2, с.312-315.
34. **Куур Р.С., Левина А.И.** //Цветные металлы. 1990, №12, с.27-30.
35. **Поляков И.А., Ушаков Н.И., Гринин Ю.А., Оспанов Н.М.** Сборник научных трудов ВНИИцветмета, Усть-Каменогорск: Изд. ВНИИЦветмет, 2000, с.177-183, 298.
36. **Пинаев А.К.** //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1991, №4, с.39-42.
37. **Алентов П.Н.** //Цветные металлы. 1991, №1, с.3-6.
38. **Сычев А.П., Поляков И.Р., Гринин Ю.А., Санников Ю.И.** //Цветные металлы. 1990, №12, с.30-35.
39. **Зайцев В.Я., Багаев И.С., Манцевич Н.М., Ярыгин В.И., Ушаков А.Л.** //Цветные металлы. 1989, №11, с.36-38.
40. **Сычев А.П., Коробицын Ю.Е., Кеслер М.Я.** //Цветные металлы. 1990, №6, с.30-35.
41. **Соколовская Л.В., Лата В.А.** //Комплексное использование минерального сырья. 1992, №2, с.49-52.
42. **Аксельрод А.Р.** //Цветная металлургия. 1993, № 10, с.37-38.
43. **Морачевский А.Г., Калько О.А., Вайсгант З.И.** //Журнал прикладной химии. 1995, т.68, вып.11, с.1899-1903.
44. **Шустов А.Ю., Маценков Ю.А., Никифоров В.И., Денисов В.В.** //Цветные металлы. 2004, №1, с.35-39.
45. **Mc.Culloch K.** //Metal. Bull., 2002, №8695, p.6.
46. **//Metal. Bull., 2002. №8690, p.10.**

47. **Sauer F.** //Voest-Alpine Industricanlagenbau Gmb H and Co Linz (Austria) MPT Int., 2002, 25, № 4, p.92-94, 96.
48. **Tarring T.** //Metal. Bull., 2002. № 8669, p.9.
49. **Бессер А.Д.** //Металлург. 2002, №8, с.39-40.
50. **Юрньян О.В., Азаров В.Н., Донченко Б.Т.** //Автомобильная промышленность. 2001, №11, с.25-26.
51. **Кудрявцев Ю.Д., Павлов В.А.**// Материалы IV Международной конф. 21-23 июня, 1999. Саратов: Изд. Саратов. Гос.Университета, 1999, с.210-212.
52. **Ranga I.R., Valenrueva I.L., Mirquir G.G., Ojebuoboh F.K.** //J.Miner., Metals and Mater. Soc., 2001, 53, №12, p.19-21.
53. **Wu Show Song** // Dian chi =Battery Bimon. 2003, 33, №2, p.63-64.
54. **Lambert D.W.H., Green Wood P.H.J., Reed M.C.** //J.Power Sources. 2002, 107, №2, p.173-179.
55. **Brost K.D.J.** //J.Power Sources. 2002, 107, №2, p.217-225.
56. **Stevenson M.W., Manders J.E., Eckfeld S., Prengaman R.D.** //J.Power Sources. 2002, 107, №2, p.146-154.
57. **Воробьев Д.Е., Брыксин А.М., Смирнов Е.Н.**// Тезисы докладов 13 Российской студ. научной конференции. Екатеринбург, 22-25 апреля 2003, Екатеринбург: Изд.УФГУ, 2003, с. 156-157.
58. **Измайлов И.С.** Сборник трудов Междунар. научно-практической конференции «Отходы 2001: Индустрия переработки и утилизации». Москва, 27-30 марта 2001. М.: Изд. «Продгарант» ВИЭШ, 2001, с.78-83.
59. **Полывянный И.Р., Гайворонский А.Г.** Основы применения кислорода при агломерации свинцовых концентратов. Алма-Ата: Наука, 1969.-236 с.
60. **Полывянный И.Р.** Кислород и природный газ в металлургии свинца. Алма-Ата: Наука, 1976.- 375 с.
61. **Полывянный И.Р. Кожахметов С.М.** //Физико-химия и технология свинца. Тез.докл. II Республиканской Конференции, 21-23 августа 1984. Т. 1, Алма-Ата: Наука, 1984, с.60-66.
62. **Хобдабергенев Р.Ж., Полывянный И.Р., Тельбаев С.А., Токарев Н.И.** Там же, с.34-38.
63. **Чижигов Д.М.** Металлургия тяжелых цветных металлов. М-Л.: Изд. АН СССР, 1948.- 1056 с.
64. **Шиврин Г.Н.** Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1982. - 352 с.
65. **Гришин М.В., Крупкин Н.В., Сурков Е.И., Денисов В.Ф., Токарева А.Г.** //Цветные металлы. 1980, №3, с.116-121.
66. **Полывянный И.Р., Гайворонский А.Г., Демченко Р.С.** //Вестник АН Каз.ССР. 1967, №9, с.13-27.
67. **Чижигов Д.М., Френц Г.С., Трацевичкая Б.Я.** //Известия АН СССР, ОТН. 1949, №9, с.1352-1361.

68. **Пономарев В.Д., Полывянный И.Р.** //Известия АН Каз.ССР. Сер.горного дела, метал., строит. и стройматер., 1956, вып.9, с.3-34.
69. **Полывянный И.Р.** //Известия АН Каз.ССР. Сер.металлургии, обогащ., огнеупоров. 1958, вып.3, с.23-32.
70. **А.с.395460 (СССР).** Способ агломерации сульфидных материалов. / **Полывянный И.Р.** Заявл. 8.08.58 №605658/22-1, опубл. в Б.И. 1973, №35.
71. **Полывянный И.Р.** Исследование теории окислительного обжига свинцовых концентратов при агломерации. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Алма-Ата, 1952.
72. **Полывянный И.Р.** //Известия АН Каз.ССР. Сер.металлургии, обогащ., огнеупоров. 1958, вып.3, с.61-70.
73. **Полывянный И.Р., Хобдабергенев Р.Ж., Тельбаев С.А., Асанжаровский А.П.** //Физико-химия и технология свинца. Тез.докл. III Республик. конф. Чимкент, 21-23 августа 1984. Т.1. Алма-Ата: Наука, 1984, с.53-55.
74. **Чижигов Д.М.** Кислород-мощный фактор интенсификации процессов получения цветных металлов. М.: ЦИИНТЭИ цветной металлургии, 1963.
75. **Полывянный И.Р., Пономарев В.Д., Гайворонский А.Г., Демченко Р.С.** //Труды Института мет. и обог. АН Каз.ССР. 1968, т.34, с.14-36.
76. **Sawamoto H., Sugiura T.** //J.Mining and Metallurg. Ind., Japan. 1959, Bd.75, №851, p.331-335.
77. **Hagihara H.** //J.Phys.Chem., 1952, №56, p.610-615.
78. **Harvey M.R., Willis G.M.** Physical Chemistry of Process Metallurgy: the Richardson Conference, J.H.E. Jeffes and R.J.Tait, end.: Inst.Min.and Metall., London, 1974, p.19-32.
79. **Bugajska M., Karwan T.** // Zesz.nauk, AGH. 1978, №690, s.77-90.
80. **Jayaweera S.A.A., Sleeman P.S.** Proc. 1st Eur. Symp. Therm. Anal., Salford, 1976, London, e.a., 1976, p.287-290.
81. **Френц Г.С.** Окисление сульфидов металлов. М. : Наука, 1964. –192 с.
82. **Полывянный И.Р.** Исследования в области интенсификации и совершенствования восстановительных процессов свинцового производства. Автореферат дисс. ... д-ра техн. наук. Алма-Ата, 1972.
83. **Смирнов М.П.** Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М. : Металлургия, 1977.- 280 с.
84. **Schenck R., Rassbach W.** //Ber.detsch. Chem.Ges., 1907, Bd.40, s.2185-2201.
85. **Schenck R.** //Metall und Erz., 1926, Bd. 23, s.407-420.
86. **Schenck R., Rassbach W.** //Ber. detsch. Chem. Ges., 1908, Bd.41, s.2917.
87. **Шенк Г.** Физико-химия металлургических процессов. Пер. с нем., М., 1935.

88. **Jaeger F.M., Germs H.C.** //Z.anorgan. und allgem. Chem., 1921, 119, s.145.
89. **Reinders W.** //J.Zeit.anorg. Chem., 1915, Bd.93, s.213-230.
90. **Kellogg H.H. und Basu S.K.** //Frans. Met.Soc. ALME. 1960, №218, p.70-81.
91. **Vanderpoorten H. und Meunier G.** //Acta Techn. Belg. (Metallurgie). 1962, vol.3, №1, p.15-25.
92. **Melin A., Winterhager H.** //Z.Erz. und Metal., 1967, Bd.20, №12, p.561-569.
93. **Engell H.J.** //Z.Elektrochem., 1962, Bd.66, p.617-627.
94. **Kirkwood D.N., Nutting J.** //Trans. Met. Soc. ALME. 1965, №233, p.703-713.
95. **Jenkins H.C., Smith E.A.** //Chem.Soc., 1897, 71, p.66.
96. **Гайворонский А.Г., Полювянный И.Р.** //Вести АН Каз.ССР. 1967, №10, с.11-19.
97. **Спивак М.М.** // Физико-химия и технология свинца. Тезисы докладов III Республиканской конференции Чимкент. 21-23 августа, 1984 г. Т.1. Алма-Ата: Наука, 1984, с.42-43.
98. **Вольский А.Н.** //Цветные металлы. 1934, №4, с.61-69.
99. **Цефт А.Л., Абдеев М.А.** //Труды Уральского индустриального института. 1944, вып.18, с.33-44.
100. **Reinders W., Goudrian F.** //Z.anorg. und allgem. Chem. 1923, 126, s.85.
101. **Сагимбаев Е.Ф., Бутенко Р.С., Бахтина И.И. и др.** В сб.: Повышение комплексности использования сырья в свинцово-цинковой подотрасли. Усть-Каменогорск, Всес. н-и. горно-мет. инст-т цвет. мет., 1981, с.3-12.
102. **Налбандян А.Б.** Цепные реакции и их роль в науке и технике. М., 1966, с.22-42.
103. **Полювянный И.Р.** // Физико-химия и технология свинца. Тез. докл. III Республиканской конференции. Чимкент, 21-23 августа 1984. Т.1. Алма-Ата: Наука, 1984, с.17-22.
104. **Нагihara Н.** // J.Phys. Chem., 1952, №56, p.610-615.
105. **Пазухин В.А.** // Юбилейный сборник научных трудов Минцветметзолото. М., 1955, №25, с.133-145.
106. **Зеликман А.Н., Белявская Л.В.** // Журнал неорганической химии. 1956, т.1, №10, с.2245-2257.
107. **Ong J.N., Wadsworth M.E., Fessel W.M.** // J. of Metals. 1956, vol.8, №2.
108. **Маргулис Е.В., Пономарев В.Д.** // Известия АН Каз.ССР. Сер.метал., обог. и огнеупор., 1960, вып.3(6), с.36-52.
109. **Смирнов В.И., Тихонов А.И.** Обжиг медных руд и концентратов. М.: Metallurgia, 1966. –255 с.
110. **Лоскутов Ф.М.** Metallurgia свинца и цинка. М.: Metallurgizdat, 1956. -497 с.

111. **Пономарев В.Д., Полывянный И.Р.** // Известия АН Каз.ССР. Сер. горного дела, металлургии, строит. и стройматер., вып.9, 1956, с.35-46.
112. **O'Keefe T.J., Bennett C., Cole E.K.** // Metall. Trans., 1974, v.5, p.427-432.
113. **Полывянный И.Р.** // Известия АН Каз.ССР. Сер. мет. обогащ. и огнеупоров. 1958, вып.1, с.52-72.
114. **Rilly J.F.** // Trans. Inst. Min. Met., 1979, 88, p.19-24.
115. **Полывянный И.Р., Соловьёва В.Д., Владимиров В.П.** // Известия АН Каз.ССР. Сер. горного дела, мет., строительства и стройматериалов. 1957, вып.5, с.81-103.
116. **Мостович В.Я., Анисимов С.М.** Металлургия свинца. М.-Л., 1949. - 383 с.
117. **Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С.** Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т.2. М. : Металлургия, 1961. - 262 с.
118. **Kohlmeyer.** // Met. und Erz. H., 15-16, 1913.
119. **Парамонов Л.И.** //Цветные металлы. 1934. №3, с.79-88.
120. **Гуриев А.Е., Муравьёв В.Н., Иванкова Т.И., Малюгин А.С.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1978, №5, с.34-36.
121. **Основы металлургии. Т.1, ч.2.** М. : Металлургиздат, 1961.- 780 с.
122. **Кубышев Н.Н., Строителев И.А., Булгаков З.И.** // Цветные металлы. 1973, №8, с.4-7.
123. **Строителев И.А., Грицай В.П., Кубышев Н.Н. и др.** // Цветные металлы. 1975, №3, с.21-23.
124. **Ванюков А.В., Зайцев В.Я.** Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969.- 408 с.
125. **Ванюков А.В., Зайцев В.Я.** Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1973.- 503 с.
126. **Новоселов С.С.** // Известия АН СССР. Металлы. 1973, №4, с.10-15.
127. **Байгулаков З.Е., Интыкбаев А.М., Бейлин Я.З.** // Цветные металлы. 1981, №5, с.27-29.
128. **Кукоев В.А., Смирнов М.П., Гусельникова Н.Ю., Стулов Г.В.** //Цветные металлы. 1982, №11, с.29-31.
129. **Зайцев В.Я., Ванюков А.В., Гениевская Т.Н. и др.** // Цветные металлы. 1982, №11, с.25-29.
130. **Гудима Н.В., Шейн Я.П.** Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М.: Металлургия, 1975.- 585 с.
131. **Евдокименко А.И., Костерин В.В.** Природный газ в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1972.- 239 с.
132. **Береговская В.И.** // Цветные металлы. 1950, №6, с.35-37.
133. **Романовский В.П.** // Цветные металлы. 1961, №12, с.43-49.
134. **Бахарев Н.А.** // Цветные металлы. 1962, №12, с.18-26.
135. **Резник И.Д., Ежов Е.И., Харлакова Т.А.** // Цветные металлы. 1986, №8, с.14-19.

136. **Аверина М.А., Николаев А.И., Синельников Л.З.** // Цветные металлы. 1975, №5, с.43-47.
137. **Виноградова М.А.** // Цветные металлы. 1959, №6, с.39-41.
138. **Гецкин Л.С., Савраев В.П.** // Цветные металлы. 1961, №11, с.26-29.
139. **Кубышев Н.Н.** // Цветные металлы. 1963, №8, с.37-43.
140. **Новоселов С.С., Михайлова Г.М.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1968, №1, с.40-45.
141. **Новоселов С.С., Моисеев Г.В., Шишкин В.И.** и др. // Сборник научных трудов Всес. н.-и. горномет. института цвет. мет., 1967, №10, с.119-134.
142. **Новоселов С.С.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1969, №6, с.26-33.
143. **Малкин Я.З., Булгагов З.И.** // Цветные металлы. 1962, №12, с.1-7.
144. **Полывянный И.Р., Пономарёв В.Д.** // Тезисы докладов Всесоюзной межвузовской научной конференции по теории процессов цветной металлургии. Алма-Ата, 1968, с.55-56.
145. **Новоселов С.С.** // Сборник научных трудов Всес. научно-исследов. горнометаллург. инст-та цвет. мет., 1968, №17, с.39-56.
146. **Лавров Н.В.** Физико-химические основы процесса горения топлива. М.: Наука, 1971.- 272 с.
147. **Полывянный И.Р., Тельбаев С.А., Мазулевский Е.А.** и др. // Физико-химия и технология свинца. Тезисы докладов III Республиканской конференции Чимкент, 21-23 август 1984. Т.1. Алма-Ата: Наука, 1984, с.151-152.
148. **А.с.642364 (СССР).** Способ шахтной восстановительной плавки свинцового агломерата. // **Кунаев А.М., Полывянный И.Р., Бейсембаев Б.Б.** и др. Заявл. 14.07.77 №2509706/2202, опубл. В Б.И. 1979, №1.
149. **А.с. 910818 (СССР).** Способ восстановительной плавки свинцового агломерата. // **Кунаев А.М., Полывянный И.Р., Бейсембаев Б.Б.** и др. Заявл. 11.07.80 №2958245/22-02, опубл. в Б.И., 1982, №9.
150. **Байков А.А.** // Металлург, 1926, №3, с.5-25.
151. **Байков А.А.** Вопросы восстановления металлов из их окислов. Собрание трудов. В 2-х томах. Т.1-2. М., 1948, с.232-240.
152. **Павлов М.А.** Металлургия чугуна. Ч.II. М.: Металлургиздат, 1945.
153. **Соколов И.А.** О восстановимости руд. Свердловск, 1927.
154. **Соколов И.А.** Доменный процесс. М.: ОНТИ, 1938.
155. **Есин О.А., Гельд П.В.** Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. Свердловск: Гос. научно-технич. изд. литературы по черной и цветной металлургии, 1962. - 671 с.
156. **Кубышевский О., Эванс Э.** Термохимия в металлургии. М., 1954.
157. **Вольский А.Н.** Теория металлургических процессов. Ч.1. М.: ОНТИ, 1935.
158. **Ростовцев С.Т.** Теория металлургических процессов. М.: Металлургиздат, 1956.- 515 с.

159. **Чуфаров Г.И., Тагиевская Е.П.** Физико-химические основы производства чугуна. Свердловск: Metallurgizdat, 1956, с.21-65.
160. **Чижигов Д.М.** Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов. М.: Наука, 1969.- 237 с.
161. **Есин О.А., Гельд П.В.** // Успехи химии. 1949, т. XVIII, вып.6, с.658-681.
162. **Чуфаров Г.И., Лохвицкая А.П.** // Журнал физической химии. 1934, Т.5. №8, с.1103-1113.
163. **Chufarow G.I. and Tatiyevskaja E.P.** // Acta. Phys., USSR. 1957, №6, p.1935.
164. **Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Балакирев В.Ф., Мель А.Н.** В кн.: Механизм и кинетика восстановления металлов. М.: Наука, 1970, с.7-15.
165. **Герасимов Я.И., Крестовников А.Н.** Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т.2. М., 1933.- 200 с.
166. **Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С., Фишер А.Я.** Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М.: Metallurgizdat, 1963.- 390 с.
167. **Цветков Ю.В.** Исследование кинетики восстановления окислов цветных металлов. Автореферат дис. ... докт. тех.н., М., 1970.
168. **Lange W.** Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxide. Berlin, 1949 .
169. **Kelley K.K.** Bur. Min. Bill., 1935, p.383.
170. **Абдеев М.А.** // Цветные металлы. 1946, №6, с.37-40.
171. **Зауэрвальд Ф.** Физическая химия металлургических реакций. М.: Metallurgizdat, 1933.
172. **Владимиров Л.П.** // Журнал физической химии. 1956, т. XXX, вып.6, с.1396-1400.
173. **Lupu A., Zencin M., Segarceanu T.** // Studii si cercetari metalurg., 1960, vol.5, №1.
174. **Lupu A., Grigoriu L.** // Studii si cercetari metal., 1961, vol.6, p.451.
175. **Цветков Ю.В., Нестерова Т.Е., Тагиров И.К.** В кн.: Металлургия цветных и редких металлов. М.: Наука, 1967, с.40-43.
176. **Цветков Ю.В., Нестерова Т.Е., Басиева И.Я.** Там же, с.44-47.
177. **Владимиров Л.П.** // Журнал физической химии. 1956, т.30, вып.6, с.1396-1400.
178. **Мазулевский Е.А., Полывянный И.Р., Черная Т.А., Жаманбаев К.С.** // Комплексное использование минерального сырья. 1990, №1, с.60-63.
179. **Цветков Ю.В., Чижигов Д.М.** // Труды института металлургии АН СССР им. А.А.Байкова. 1958, вып.8, с.19-26.
180. **Чижигов Д.М., Цветков Ю.В., Кусаев Ю.И., Карягина И.Н.** В кн.: Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. М.: Наука, 1972, с.22-27.

181. **Березкина Л.Г., Чижигов Д.М.** // Известия АН СССР. ОТН. 1958, №5, с.124-126.
182. **Березкина Л.Г., Цветков Ю.В., Чижигов Д.М.** // Известия АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо. 1961, №2, с.49-55.
183. **Чижигов Д.М., Копышкова Т.Е.** // Доклады АН СССР. 1962, т.142, вып.6, с.1346-1351.
184. **Цветков Ю.В., Березкина Л.Г., Нестерова Т.Е.** В кн.: Metallургия цветных и редких металлов. М.: Наука, 1967, с.17-22.
185. **Чижигов Д.М.** и др. // Известия АН СССР. ОТН. 1958, №8, с.19-26.
186. **Кусаев Ю.И., Чижигов Д.М., Цветков Ю.В.** // Цветные металлы. 1968, №9, с.49-51.
187. **Чижигов Д.М., Кусаев Ю.И., Цветков Ю.В.** // Доклады АН СССР. 1968, т.180, вып.6, с.1422-1425.
188. **Гуриев А.Е., Цаликова М.Б.** // Известия ВУЗов. Цветная metallургия. 1963, №3, с.70-76.
189. **Казенас Ю.И., Чижигов Д.М., Цветков Ю.В.** // Доклады АН СССР. 1968, т.181, вып.1, с.158-160.
190. **Чижигов Д.М.** В кн.: Механизм и кинетика восстановления металлов. М.: Наука, 1970, с. 15-18.
191. **Хугаев В.И., Гуриев А.Е., Биндер С.И.** // Известия ВУЗов. Цветная metallургия. 1971, №1, с.38-41.
192. **Саутиев Т.Д., Биндер С.И., Гуриев А.Е.** // Цветные металлы. 1972, №10, с.19-22.
193. **Цветков Ю.В., Березкина Л.Г., Чижигов Д.М.** // Кинетика и катализ. 1961, т. II, вып. 1. с. 50-55.
194. **Гуриев А.Е., Цаликова М.Б.** // Известия ВУЗов. Цветная metallургия. 1964, №6, с.51-55.
195. **Березкина Л.Г., Чижигов Д.М.** // Известия АН СССР. ОТН. 1959, №2, с.109-111.
196. **Нестерова Т.Е.** В кн.: Metallургия цветных и редких металлов. М.: Наука, 1964, с.48-52.
197. **Христофоров Б.С.** // Цветные металлы. 1958, №8, с.24-28.
198. **Смирнов В.И.** Шахтная плавка в metallургии цветных металлов. Свердловск: Metallургиздат. Свердловское отделение, 1955.- 520 с.
199. **Гофман И.П.** Физико-химические основы metallургии. Metallургия, 1955.
200. **Малкин Я.З.** Чимкентский свинцовый завод за 25 лет. М.: ЦИИНЦВЕТМЕТ. 1959, с.6-11.
201. **Новоселов С.С., Копылов Н.И.** // Сборник научных трудов Всес. н.-и горнометаллургич. инст-та цветн. металлов. 1968, №17, с.56-62.
202. **Полывянный И.Р., Мазулевский Е.А., Сафонова Н.Н.** О восстановлении свинцового агломерата газовой смесью $3\text{H}_2 + \text{CO}$. Алма-Ата, 1980.- 9 с. Рукопись представлена Институтом metallур-

- гии и обогащения АН Каз.ССР. Деп. в ВИНТИ 21 августа 1980, №3783-80 ДЕП.
203. **Полывянный И.Р., Сафонова Н.Н., Мазулевский Е.А.** Исследование кинетики восстановления свинцовых агломератов смесью водорода и окиси углерода. Алма-Ата, 1980.- 18 с. Рукопись представлена Институтом металлургии и обогащения АН Каз.ССР. ДЕП в ВИНТИ 26 августа 1980 №3897-80 ДЕП .
204. **Егунов В.С.** // Цветные металлы. 1950, №3, с.17-24.
205. **Серигов З.А.** // Цветные металлы. 1956, №11, с.32-36.
206. **Булгаков В.И.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1971, №2, с.58-60.
207. **Гуриев А.Е.** // Цветные металлы. 1984, №5, с.22-26.
208. **Егунов В.С.** // Цветные металлы. 1954, №4, с.27-38.
209. **Биндер С.И., Гуриев А.Е.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1966, №1, с.41-45.
210. **Саутиев Т.Д., Биндер С.И., Гуриев А.Е.** // Цветные металлы. 1972, №7, с.26-28.
211. **Полывянный И.Р., Овчаренко В.П., Еляков И.И.** и др. Кислород и природный газ шахтной свинцовой плавки. Алма-Ата: Наука, 1969.
212. **Лоскутов Ф.М., Андреев В.М.** // Цветные металлы. 1962, №6, с.28-31.
213. **Строителей И.А., Кубышев Н.Н., Устимов А.М., Ярыгин В.Я.** // Известия Вузов. Цветная металлургия. 1972, №5, с.16-19.
214. **Строителей И.А.** // Сборник трудов ВНИИЦВЕТМЕТА. 1969, №17, с. 28.
215. **Милентьева В.И., Гнатышенко Г.И.** // Бюллетень техн. инф. Каз. ЦИНТИ ГНТК. Алма-Ата, 1957, №5, с.43 .
216. **Милентьева В.И., Гнатышенко Г.И.** // Известия АН Каз.ССР. Серия метал., обогащ. и огнеупоров. 1960, вып.3 (6), 86.
217. **Нaney L.B., Hopkins K.I.** // J.Metals., 1954, №11, 1208.
218. **Смирнов М.П.** // Цветные металлы. 1971, №10, с.85-89.
219. **Кубышев Н.Н.** // Цветные металлы. 1961, №5, с.18-24.
220. **Гуриев А.Е., Рязанов В.П.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1960, №4, с.52-57.
221. **Новоселов С.С., Новоселова В.Н., Кухарев А.К.** // Цветные металлы. 1974, №11, с.23-26.
222. **Квятковский А.Н., Есин О.А., Абдеев М.А., Хан О.А.** // Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1961, №2, с.43-48.
223. **Квятковский А.Н., Есин О.А., Абдеев М.А., Ким Т.М.** // Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. 1960, №6.
224. **Биндер С.И., Гуриев А.Е.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1966, №5, с.43-47.
225. **Абдеев М.А., Зайцева А.М.** // Цветные металлы. 1952, №2, с.48-56.
226. **Рашин Г.А., Хетагуров Г.В.** // Известия ВУЗов. Цветная

- металлургия. №6, 1959.
227. **Сноек Я.** Исследования в области новых ферромагнитных материалов. Изд. М-Л., 1949.
228. **Simon, Goppner.** // *Physic.*, 49, 269 (1943).
229. **Tafel, Gross.** // *Metall und Erz.*, 14, 354 (1949).
230. **Лакерник М.М., Рабичева Л.М.** // Сборник трудов ГИНЦВЕТМЕТа. №10, 1965.
231. **Павлов М.А.** Metallurgy of cast iron. Ч. II. М.: Metallurgizdat, 1949. – 628 с.
232. **Гуриев А.Е., Золотарев Л.Л.** // Цветные металлы. 1950, №2, с.39-42.
233. **Биндер С.И., Гуриев А.Е.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1965, №2, с.45-49.
234. **Oldright G., Miller V.** // *Bur. Mines, Rep. Inv.*, 3261 (1934).
235. **Гуриев А.Е.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1958, №2, с.71-76.
236. **Зайцев В.Я.** // Итоги науки и техники. Серия металлургии цветных металлов. 1982, т.14, с.53.
237. **Гуриев А.Е., Биндер С.И., Саутиев Т.Д., Федоров Ю.П.** // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1967, №4, с.49-55.
238. **Thompson S.L., Morris D.R., Firlotte R.** // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1987, vol.26, № 1, p.5-11.
239. **Lenz J.G., Lee J.** “2-nd Int. Symp. Met. Slags and Fluxes, Falk Extract and Process Met. Meet.”, Lake Tahoe. Nev, № 11-14, 1984. Warrendale, Pa, 1984, 823-835.
240. **Lenz J.G.** Solidus and liquidus studies in the system CaO-SiO₂-ZnO-FeO over the Brunswick blast furnace slag composition range. Project №912. Information Memorandum(1980).
241. **Caley W.F., Whiteaway S.G., Neil A.B., Dugdale P.J.** // *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1977, 16,p.222.
242. **Chao J.T., Dugdale P.J., Morris D.R., Steward F.R.** // *Metall. Trans.*, 9B, 293 (1978).
243. **Теймурова Э.А.** Физико-химические и технологические основы переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов. – Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. Алма-Ата, 1985.
244. **Кашкай М.А., Мартирисян Р.А., Алиев А.А.** и др. Геохимия и минералогия колчеданных месторождений Южного склона Большого Кавказа. Баку: Элм, 1979. – 208 с.
245. **Отчет** (промежуточный) о геолого-разведочных работах на Филизчайском колчеданно-полиметаллическом месторождении за 1968 год. Белоканская ГРЭ. Руководитель работы: Юсифов Н.Ш. Инв. №6581.
246. **Баба-заде В.М., Агаев С.А., Челяби Г.А., Акперов М.А.** В кн.: Минерально-сырьевые ресурсы Азербайджана. Под редакцией Баба-заде В.М., Баку: Изд. «Озан», 2005, с. 297-318.

247. **Новрузов Н.А.** В сб.: Вопросы геохимии и химии редких элементов. Баку: Элм, 1979, с. 67-75.
248. **Тварчрелидзе Т.А., Исмаилова Н.А.** // Доклады АН СССР. 1964, т. 154, №4, с. 848-850.
249. **Алиев А.А., Махмудов С.А., Мустафаев Б.В.** // Доклады АН Азерб. ССР. 1974, т.30, №8, с. 48-50.
250. **Джафаров Э.М., Юсифов Н.Ш., Алиев А.А. и др.** // Ученые записки АзГУ. 1967, №5, с. 21-23.
251. **Отчет ЦНИГРИ по теме: «Геохимия и металлогеническая специализация Белокано-Закатальского рудного района с составлением геохимической карты масштаба 1:200000 за 1967-1973 гг.».** М. ЦНИГРИ, 1973.
252. **Отчет ЦНИГРИ: «Геологические и геохимические критерии поисков колчеданных медно-полиметаллических месторождений Южного склона Большого Кавказа». Раздел: «Установление магматических, структурно-рациональных и минералого-геохимических критериев поисков медно-полиметаллических месторождений Белокано-Закатальского района».** М. ЦНИГРИ, 1978.
253. **Отчет по научно-исследовательской работе: «Разработка технологии обогащения руд Филизчайского месторождения».** ВНИИЦВЕТМЕТ. Усть-Каменогорск, 1969. Инв. №6424.
254. **Отчет по теме хоздоговора МГУ и Управления СМ Азерб. ССР по геологии за 1970-1974 гг.: «Подсчет запасов ценных попутных компонентов с помощью регрессионного анализа».** Баку, 1975. Инв. №7742.
255. **Отчет ЦНИГРИ: «Полупромышленные испытания комбинированной схемы переработки руд месторождения Филизчай».** Руководитель работы: Н.Г.Клименко. М. ЦНИГРИ, 1979, -265 с. Инв. №8622.
256. **Отчет по теме 1.14.215: «Изучение закономерностей размещения медно-полиметаллических месторождений Белоканского рудоносного района и Филизчайского месторождения» и по теме В 14.2.15 д: «Изучение структуры и вещественного состава Филизчайского колчеданно – полиметаллического месторождения в Белоканом районе Азерб. ССР».** М., 1968. Инв. №6124.
257. **Голиков А.А., Чередник Л.А.** //Цветные металлы. 1972, №9, с.78-80.
258. **Зак М.С., Лейзерович Г.Я., Швец Б.А. и др.** //Научные труды ВНИИ цветных металлов. М.: Metallurgy, 1974, №37, с. 124-133.
259. **Лейзерович Г.Я., Зак М.С.** //Цветные металлы. 1973, №10, с. 4-7.
260. **Чижигов Д.М.** Хлоридный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. М.-Л.: ОНТИ, 1936, -224 с.
261. **Слонимский Б.И.** Основы металлургии. Т.2, ч.2. Под редакцией Грейвера Н.С., М.: Металлургиздат, 1961, с.189-208.
262. **Зак М.С., Майский О.В., Швец Б.А., Юрьев Н.В.** //Цветные металлы. 1977, №3, с.10-13.

263. **Зак М.С., Резник И.Д., Лейзерович Г.Я.** //Цветные металлы. 1979, №7, с. 41-45.
264. **Резник И.Д., Рахлин Е.С., Смола В.И., Фоменных Е.Г. и др.** //Цветные металлы. 1970, №7, с. 16-19.
265. **Резник И.Д., Забережный И.И., Смола В.И. и др.** //Цветные металлы. 1969, №4, с. 45-51.
266. **Спиридонова В.И., Миронова И.Н., Резник И.Д.** //Цветные металлы. 1970, №7, с. 19-23.
267. **Отчет ЦНИГРИ: «Разработка технологии переработки руд Филизчайского месторождения».** Руководитель работы: Беньяш Б. Усть – Каменогорск, 1970. -70 с. Инв. №6792.
268. **Смирнов В.И.** Колчеданные месторождения мира. М.: Недра, 1979. –284 с.
269. **Отчет ЦНИГРИ: «Разработка технологии комплексной переработки руд Филизчайского месторождения».** Раздел: «Полупромышленные испытания по переработке коллективных Филизчайских концентратов на КИВЦЭТном агрегате ». Руководитель работы: Цыгода И. Усть – Каменогорск, 1970, -20 с. Инв. №6793.
270. **Отчет ЦНИГРИ: «Полупромышленные испытания комбинированной схемы переработки руд месторождения Филизчай».** Министерство геологии СССР. Руководители работы: Клименко Н.Г., Ахмедов А.З., М. ЦНИГРИ, 1979.
271. **Отчет ЦНИГРИ: «Технико-экономическое обоснование постоянных кондиций Филизчайского и Кацдагского месторождений».** Дополнение к отчету по теме $\frac{Л13}{501}$ 43-228: «Составление ТЭДа и проекта постоянных кондиций по колчеданно-полиметаллическим месторождениям Филизчай и Кацдаг». ТЭО. М., ЦНИГРИ, 1982. Инв. №9303.
272. **Кузнецов В.И., Зайцева З.А.** Химия и химическая технология. Эволюция взаимосвязей. М.: Наука, 1984.- 295 с.
273. **Франк-Каменецкий Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М-Л.: Изд. АН СССР, 1947.- 367 с.
274. **Кузьминых И.Н., Юшманов Е.В., Апахов И.А.** //Журнал прикладной химии. 1940, т.13, №10, с.1417-1427.
275. **Глотко Е.Д., Гейнрихе К.Я., Баркова А.А.** Методы анализа продуктов предприятий свинцово-цинковой промышленности. – М.: Металлургия, 1969.- 269 с.
276. **Пономарев А.И.** Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд. АН СССР, 1961.- 416 с.
277. **Христофоров Б.С., Глотко Е.Д.** Вещественный анализ продуктов свинцового производства. Новосибирск: Изд. Сибирского отделения АН СССР, 1963.- 96 с.
278. **Филиппова Н.А.** Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М.: Химия, 1975.- 280 с.
279. **Шахтактинский Г.Б., Теймурова Э.А.,Алекперова А.А. и др.**

- //Известия АН Груз.ССР. Серия химическая. 1984, т.10, №4, с.307- 310.
280. **Алекперова А.А., Алекперов Р.А., Золотов Ю.А.** //Журнал аналитической химии. 1970, т.25, вып.12, с.2283-2286.
281. **Фишнева Н.Л.** //Труды ЦНИГРИ. 1972, вып.102, с.178-181.
282. **Плаксин И.Н.** Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1958.- 366 с.
283. **Бусев А.И., Тинцова В.Г., Иванов В.М.** Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978.- 431 с.
284. **Тимербулатова М.И., Антипина Л.А.** //Известия АН Каз.ССР. Серия геологическая. 1973, №4, с.84-86.
285. **Чепик М.Н., Христофров Б.С.** Лаборант-аналитик свинцово-цинковых заводов. М.: Металлургия, 1977.- 168 с.
286. **Слободкин Л.В.** Подготовка и агломерация свинцового сырья. М.: Металлургия, 1977.- 208 с.
287. **Кролик А.П., Журавлев Ф.М., Федоровский Н.Ф.** //Заводская лаборатория. 1982, №5, с.79-81.
288. **Пензимонж И.И.** Воспламенение сульфидов тяжелых металлов. Алма-Ата: Изд. АН Каз.ССР, 1959.- 59 с.
289. **Спектор А.Н., Марков А.Д., Пыриков А.Н.** и др. //Журнал прикладной химии. 1972, т.14, №8, с.1713-1719.
290. **Luganov V.A., Shabalin V.I.** //Canadian Metallurgical Quarterly, 1982, 21, №2, p.157-162.
291. **Окунев А.И., Поповкина Л.А.** //Цветные металлы. 1959, №5, с.38-45.
292. **Байгулаков З.Е., Интыкбаев А.М., Бейлин Я.З.** //Цветные металлы. 1981, №5, с.27-29.
293. **Шахтактинский Г.Б., Шакаров Г.А., Теймурова Э.А.** // Физико-химия и технология свинца. Тезисы докладов III Республиканской конференции. Чимкент. Т.1. Алма-Ата: Наука, 1984, с.181-184.
294. **Теймурова Э.А., Елчиев Я.М., Алярбекова О.А.** //Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1981, №8, с.67-71.
295. **Шакаров Г.А., Теймурова Э.А.** // Тезисы докладов IV Всесоюзной конф. по химии, физике и техническому применению халькогенидов. Тбилиси. 1983, с. 168.
296. **Теймурова Э.А.** Исследование кинетики окислительно- агломерирующего обжига высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата и шихты. Деп. в ВИНТИ 01.08.88 №6142, В-88.- 25 с. (РЖ Мет. 1988 , №10, 10Г196ДЕП).
297. **Шахтактинский Г.Б., Теймурова Э.А.** // Тезисы докладов III Всес. совещ. по химии и технологии халькогенидов. Караганда, 1986, с. 341.
298. **Полывянный И.Р., Поборцев М.Э.** //Бюллетень технической информации. Серия горнометаллургическая. Алма-Ата, 1958, №6, с.73-83.

299. **Гаприндашвили В.Н.** Комплексная переработка медных и цинковых колчеданных руд. Тбилиси: Мецниереба, 1973.- 219 с.
300. **Рязанов В.Г., Гуриев А.Е., Борисенко В.Г.** //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1977, №1, с.41-46.
301. **Булгаков В.И.** //Цветные металлы. 1982, №11, с.38-39.
302. **Смирнов В.И.** //Металлургия меди и никеля. Свердловск-Москва: Металлургиздат, 1950.- 592 с.
303. **Новоселов С.С., Хобдабергенов Р.Ж., Брюханов Н.Г. и др.** //Цветные металлы. 1974, №6, с.22-26.
304. **Буров А.И.** //Цветные металлы. 1966, №8, с.46-51.
305. **Кубышев Н.Н.** //Цветные металлы. 1961, № 5, с.18-24.
306. **Лоскутов Ф.М.** //Цветные металлы. 1960, №2, с.36-44.
307. **Новоселов С.С., Новоселова В.Н.** //Цветные металлы. 1972, №7, с.21-26.
308. **Шахтактинский Г.Б., Шакаров Г.А., Теймурова Э.А.** // Физико-химия и технология свинца. Тезисы докладов III Республиканской конференции. Чимкент. Т.1. Алма-Ата: Наука, 1984, с.67-69.
309. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.- Л.: Химия, 1966.- 976 с.
310. **Шахтактинский Г.Б., Шакаров Г.А., Теймурова Э.А., Сандомирская С.М., Ботова М.М.** //Труды ЦНИГРИ. 1983, вып.176, с.39-45.
311. **Жаманбаев С.К., Польшянный И.Р., Мазулевский Е.А.** //Комплексное использование минерального сырья. 1988, №2, с.84-85.
312. **Польшянный И.Р., Мазулевский Е.А., Жаманбаев С.К., Коржунбаев А.Е.** //Комплексное использование минерального сырья. 1986, №7, с.42-45.
313. **Францевич И.Н., Родомышельский И.Д.** //Сборник научных трудов ЦНИИЧЕРМЕТА, 1958, №18, с.23-25.
314. **Лавров Н.В., Петренко И.Г.** //Доклады АН СССР. 1964, т.158, №3, с.645-647.
315. **Али-заде З.И., Шахтактинский Г.Б.** Исследования в области неорганической и физической химии. Баку: Изд. АН Азерб. ССР, 1966, с.27-32.
316. **Польшянный И.Р., Еляков И.И., Гайворонский А.Г. и др.** //Труды АН Каз.ССР. Институт металлургии и обогащения. 1971, т.ХХIII, с.54-84.
317. **Веселов В.В., Дорохович В.П.** В кн.: Механизм и кинетика восстановления металлов. М.: Наука, 1970, с.108-115.
318. **Ванюков А.В., Тихонов С.С., Быстров В.П., Зайцев В.Я.** //Цветные металлы. 1964, №8, с.27-33.
319. **Есин О.А., Гельд П.В.** Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.2. Свердловск-Москва: Гос. научно-технич. изд. литературы по черной и цветной металлургии, 1954.- 606 с.

320. **Теймурова Э.А.** // Материалы Республиканской конференции молодых ученых-химиков. Баку: Элм, 1984, с.59.
321. **Шахтагинский Г.Б., Шакаров Г.А., Теймурова Э.А. Сандомирская С.М.** // Тезисы докладов Всес. конф. «Химия и технология редких, цветных металлов и солей». Фрунзе: Илим, 1982, с. 91.
322. **Абдеев М.А., Зайцева А.М.** //Цветные металлы. 1952, №2, с.46-56.
323. **Paidassi I.** //Rev. Metallurg. Mem., 52, 869, 1952.
324. **Fisher W.A., Hoffman A.** //Arch Eisenhüttenwesen. 30, 15, 1959.
325. **Тумарев А.С.** //Металлург. 1939, №3, с.18
326. **Chaudron G.** //Ann. Chemie., 135, 1921, с.г. Acad. Sci., 178, 2173, 1924.
327. **Рамдор П.** Рудные минералы и их сростания. М.: Иностранная литература, 1962. – 1132 с.
328. **Строителей И.А.** //Сборник научных трудов ВНИИцветмета. М., 1960, №6, с.241-264.
329. **Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Кузина В.С., Тихонов С.С.** //Цветные металлы. 1964, №1, с.21-28.
330. **Ванюков А.В., Зайцев В.Я.** //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1963, №1, с.48-58.
331. **Зайцев В.Я.** и др. //Цветные металлы. 1965, №6, с.23-28.
332. **Ванюков А.В., Тихонов С.С., Зайцев В.Я.** //Цветные металлы. 1965, №10, с.20-32.
333. **Новоселов С.С.** и др. //Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. 1961, №5 (15), с.38-48.
334. **Mayer A.W., Richardson F.D.** //Mining und Metall., 1962, №662.
335. **Шелудяков Л.Н., Касьянов Э.А., Марконренков Ю.А.** Комплексная переработка силикатных отходов. Алма-Ата: Наука, 1985. -172 с.
336. **Теймурова Э.А., Ахмедов М.М., Гусейн-заде А.М.** и др. // Материалы конференции, посвященной 75-летию юбилею член-корр. НАН Азербайджана Х.С. Мамедова. Баку: Элм, 2002, с.9-10.
337. **Ахмедов М.М., Теймурова Э.А.** //Азербайджанский химический журнал. 2007, №2, с.70-74.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. РАСЧЕТ ШИХТЫ АГЛОМЕРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА

Расчет шихты для получения оборотного и готового агломератов проводился по методике Ф.М.Лоскутова [110].

Расчет шихты для получения оборотного агломерата

Филизчайский сульфидный свинцовый концентрат имеет следующий средний химический состав, % : Pb = 41,48; Fe = 18,41; Cu = 1,71; Zn = 5,12; SiO₂ = 1,40; CaO = 0,01; S_{общ.} = 28,03; S_{сульфат} = 1,40.

Расчет выполнен на 100 кг шихты.

Подсчет штейна:

1. В штейн перейдет 75 % меди: $1,71 \cdot 0,75 = 1,28$ (кг).
2. В расчете 8%-ного выхода штейна содержание меди в штейне составит:

$$\frac{1,28 \cdot 100}{8} = 16,04 \text{ (кг)}.$$

3. Согласно практическим данным свинцовых заводов принимаем следующий состав штейна: 20% S; 15%Pb; 5%Zn; 16,04%Cu и 43,96% Fe.
4. Количество Fe, перешедшего в штейн, составит: $8 \cdot 0,4396 = 3,52$ (кг).

Подсчет шлака

5. В шлак переходит железо за вычетом перешедшего в штейн, что в пересчете на FeO составит:

$$(18,41 - 3,52) \cdot \frac{71,8}{55,8} = 19,20 \text{ (кг)}.$$

6. В шлак перейдет также 80% Zn, содержащегося в концентрате, что в пересчете на ZnO составит:

$$\frac{5,12 \cdot 0,8 \cdot 81,4}{65,4} = 5,10 \text{ (кг)}$$

и полностью SiO₂ и CaO.

В таблице I.1 приведен состав шлака при переработке исследуемого сульфидного свинцового концентрата без добавки флюсов.

Таблица I.1.

Расчетный состав шлака при переработке Филизчайского сульфидного свинцового концентрата без добавки флюсов на стадии агломерации

Компоненты	кг	%
SiO ₂	1,40	4,90
FeO	19,20	67,20
CaO	0,01	0,04
ZnO	5,10	17,86
Итого	25,71	90,0

Данные таблицы свидетельствуют о том, что Филизчайский свинцовый концентрат не самоплавкий и при его переработке требуется добавка флюсов для перевода в шлак всего образовавшегося оксида цинка.

В качестве флюсов использовались: кварцит Тарасовского карьера, содержащий в среднем 88,82 % SiO_2 , 1,52 % FeO и 4,2 % CaO , а также известняк Орджоникидзевского известкового карьера, содержащий в среднем 52,3 % CaO .

7. Принимаем следующий состав шлака:

$\text{FeO} = 38\text{-}42\%$; $\text{SiO}_2 = 21\%$; $\text{CaO} = 16\%$; $\text{ZnO} = 10\%$.

8. Выход шлака при 10%-ном содержании ошлакованного оксида цинка составит:

$$\frac{5,10 \cdot 100}{10} = 51,0 \text{ (кг)}.$$

9. Содержание SiO_2 , FeO и CaO в 51,0 кг шлака составит:

$$\text{SiO}_2 \quad 51,0 \cdot 0,21 = 10,7 \text{ (кг)};$$

$$\text{FeO} \quad 51,0 \cdot 0,38 = 19,4 \text{ (кг)};$$

$$\text{CaO} \quad 51,0 \cdot 0,16 = 8,2 \text{ (кг)}.$$

10. Количество добавляемого в шихту SiO_2 за вычетом имеющегося в свинцовом концентрате составит: $10,7 - 1,4 = 9,3 \text{ (кг)}$.

11. Количество добавляемого в шихту кварцита составит:

$$\frac{9,3 \cdot 100}{88,82} = 10,5 \text{ (кг)}.$$

12. Вместе с кварцитом в шихту поступит FeO и CaO в количествах:

$$\text{FeO} \quad 10,5 \cdot 0,0152 = 0,16 \text{ (кг)} \text{ или } \text{Fe} \quad \frac{0,16 \cdot 55,8}{71,8} = 0,124 \text{ (кг)};$$

$$\text{CaO} \quad 10,5 \cdot 0,042 = 0,44 \text{ (кг)}.$$

13. Общее количество FeO , перешедшее в шлак, составит:

$$19,2 + 0,16 = 19,36 \text{ (кг)}.$$

Как следует из расчетов, добавка FeO в качестве флюса не требуется, что отвечает современным требованиям ведения процесса агломерации, предусматривающим использование минимального количества флюсов.

14. Количество добавляемого CaO за вычетом имеющегося в свинцовом концентрате и поступающего с кварцитом: $8,16 - (0,01 + 0,44) = 7,71 \text{ (кг)}$.

15. Известняк добавляется в количестве:

$$\frac{7,71 \cdot 100}{52,3} = 14,74 \text{ (кг)}.$$

16. Итак, к 100 кг исследуемого свинцового концентрата необходимо добавить в качестве флюсов 10,47 кг кварцита и 14,74 кг известняка.

17. Общее количество флюсов: $10,47 + 14,75 = 25,22 \text{ (кг)}$.

18. Вес шихты агломерирующего обжига, составленной из исследуемого концентрата и расчетного количества флюсов (известняка и кварцита), составит: $100 + 25,22 = 125,22 \text{ (кг)}$.

19. Содержание флюсов в шихте составит:

$$\frac{25,22 \cdot 100}{125,22} = 20,14 \%$$

20. Вес шихты при увлажнении в среднем до 5,5% составит:

$$125,22 + 125,22 \cdot 0,055 = 132,11 \text{ (кг)}.$$

21. Содержание серы в сырой шихте составит:

$$\frac{28,03 \cdot 100}{132,11} = 21,22 \%$$

22. Содержание свинца в сырой шихте составит:

$$\frac{41,48 \cdot 100}{132,11} = 31,40 \%$$

23. Содержание диоксида кремния в сырой шихте составит:

$$\frac{10,7 \cdot 100}{132,11} = 8,11 \%$$

24. Содержание оксида кальция в сырой шихте составит:

$$\frac{8,2 \cdot 100}{132,11} = 6,2 \%$$

25. Содержание железа в сырой шихте составит:

$$\frac{(18,41 + 0,124) \cdot 100}{132,11} = 14,04 \%$$

26. Содержание цинка в сырой шихте составит:

$$\frac{5,12 \cdot 100}{132,11} = 3,88 \%$$

27. Содержание меди в сырой шихте составит:

$$\frac{1,71 \cdot 100}{132,11} = 1,30 \%$$

Расчетный химический состав сырой шихты, составленной из Филизчайского свинцового концентрата, для получения оборотного агломерата, % : Pb = 31,40; Fe = 14,04; Zn = 3,88; Cu = 1,30; SiO₂ = 8,11; CaO = 6,18; S_{общ.} = 21,22.

Расчет шихты для получения готового агломерата

Средний химический состав полученного оборотного агломерата, %:
Pb = 40,5; Fe = 18,1; Zn = 4,98; Cu = 1,13; SiO₂ = 8,57; CaO = 4,50;
S_{общ.} = 4,42.

Расчет выполнен на 100 кг сухой шихты, состоящей из исследуемого концентрата в количестве 30 % и оборотного агломерата в количестве 70 %.

а) Расчетное количество меди в шихте:

$$1,71 \cdot 0,30 + 1,13 \cdot 0,7 = 1,30 \text{ (кг)}.$$

б) Расчетное количество железа в шихте:

$$18,41 \cdot 0,3 + 18,1 \cdot 0,7 = 18,20 \text{ (кг)}.$$

в) Расчетное количество цинка в шихте:

$$5,12 \cdot 0,30 + 4,98 \cdot 0,7 = 5,02 \text{ (кг)}.$$

г) Расчетное количество оксида кальция в шихте:

$$0,01 \cdot 0,30 + 4,50 \cdot 0,7 = 3,15 \text{ (кг)}.$$

д) Расчетное количество диоксида кремния в шихте:

$$1,4 \cdot 0,30 + 8,57 \cdot 0,7 = 6,42 \text{ (кг)}.$$

е) Расчетное количество серы в шихте:

$$28,03 \cdot 0,30 + 4,42 \cdot 0,7 = 11,50 \text{ (кг)}.$$

ж) Расчетное количество свинца в шихте:

$$41,48 \cdot 0,30 + 40,5 \cdot 0,7 = 40,85 \text{ (кг)}.$$

Дальнейший расчет шихты для получения готового агломерата проведен аналогично предыдущему расчету шихты для получения оборотного агломерата.

Для краткости сохраняются цифровые обозначения последовательности расчета без пояснений к ним.

Подсчет штейна

1. $1,30 \cdot 0,75 = 0,98 \text{ (кг)};$

2. $\frac{0,98 \cdot 100}{8} = 12,23 \text{ \%}.$

3. Состав штейна: 20% S; 15% Pb; 5% Zn; 12,23% Cu; 47,77% Fe.

4. $\frac{8 \cdot 47,77}{100} = 3,82 \text{ (кг)}.$

Подсчет шлака

5. $(18,20 - 3,82) \cdot \frac{71,8}{55,8} = 18,50 \text{ (кг)};$

6. $\frac{5,02 \cdot 0,8 \cdot 81,4}{65,4} = 5,00 \text{ (кг)}.$

Рассчитанный состав шлака при ведении агломерации исходного концентрата с добавкой оборотного агломерата без дополнительного количества флюсов, приведенный в таблице I.2, свидетельствует о необходимости добавки флюсов, так как агломерат не самоплавкий.

Таблица I.2

Расчетный состав шлака при переработке Филизчайского сульфидного свинцового концентрата с добавкой оборотного агломерата без дополнительного количества флюсов на стадии агломерации

Компоненты	кг	%
SiO ₂	6,42	17,44
FeO	18,50	5,04
CaO	3,15	8,56
ZnO	5,00	13,6
Итого	33,07	90

7. Состав шлака: FeO = 38-42%; SiO₂ = 21%; CaO = 16%; ZnO = 10%.

8. $\frac{5,00 \cdot 100}{10} = 50,0 \text{ (кг)}.$

9. SiO₂ $50,0 \cdot 0,21 = 10,5 \text{ (кг)}$; FeO $50,0 \cdot 0,38 = 19,0 \text{ (кг)}$; CaO $50,0 \cdot 0,16 = 8,0 \text{ (кг)}$.

10. $10,50 - 6,42 = 4,1$ (кг).
11. $\frac{4,1 \cdot 100}{88,82} = 4,6$ (кг).
12. $\text{FeO } 4,6 \cdot 0,0152 = 0,07$ (кг) (или $\text{Fe} = \frac{0,07 \cdot 55,8}{71,8} = 0,0544$ кг).
- $\text{CaO } 4,6 \cdot 0,042 = 0,19$ (кг).
13. $18,50 + 0,07 = 18,57$ (кг).
- Из расчетов следует, что добавка FeO в качестве флюса не требуется.
14. $8,00 - (3,15 + 0,19) = 4,66$ (кг).
15. $\frac{4,66 \cdot 100}{52,3} = 8,90$ (кг).
16. К 100 кг шихты, состоящей из свинцового концентрата (30%) и оборотного агломерата (70%), необходимо добавить 4,6 кг кварцита и 8,9 кг известняка.
17. $4,6 + 8,9 = 13,5$ (кг).
18. $100 + 13,5 = 113,5$ (кг).
19. $\frac{13,5 \cdot 100}{113,5} = 11,9$ %.
20. Вес сырой шихты при увлажнении в среднем до 6,5 %:
 $113,5 + 113,5 \cdot 0,065 = 120,8$ (кг).
21. $\frac{11,5 \cdot 100}{120,8} = 9,5$ %.
22. $\frac{40,85 \cdot 100}{120,8} = 33,8$ %.
23. $\frac{10,50 \cdot 100}{120,8} = 8,7$ %.
24. $\frac{8,0 \cdot 100}{120,8} = 6,6$ %.
25. $\frac{(18,20 + 0,0544) \cdot 100}{120,8} = 15,1$ %.
26. $\frac{5,02 \cdot 100}{120,8} = 4,16$ %.
27. $\frac{1,30 \cdot 100}{120,8} = 1,08$ %.
28. Процентное содержание оборотного агломерата по отношению к сырой шихте, состоящей из свинцового концентрата и флюсов, составит:

$$\frac{70 \cdot 100}{43,5 + 43,5 \cdot 0,064} = 151$$
 %.

Расчетный химический состав сырой шихты, составленной из Филизчайского сульфидного свинцового концентрата, для получения готового агломерата, %:

Pb = 33,8; Fe = 15,1; Zn = 4,16; Cu = 1,08; SiO₂ = 8,7; CaO = 6,6; S = 9,5.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-АГЛОМЕРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ФИЛИЗЧАЙСКОГО СВИНЦОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ШИХТЫ

Таблица II.1

Кинетические характеристики обжига Филизчайского свинцового концентрата при 600⁰С

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$, мин ⁻¹	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹
1	12,3	0,123	0,13	12,30	13,12
2	23,0	0,230	0,26	11,50	13,07
3	32,3	0,323	0,39	10,77	12,87
5	46,0	0,460	0,62	9,20	12,32
7	52,5	0,525	0,74	7,50	10,58
10	58,5	0,585	0,88	5,85	8,80
12	61,0	0,610	0,94	5,08	7,52
15	65,0	0,650	1,05	4,33	6,93
17	65,5	0,655	1,06	3,85	6,26
20	66,5	0,665	1,09	3,32	5,47
25	67,5	0,675	1,12	2,70	4,50
30	68,0	0,680	1,14	2,27	3,76

Таблица II.2

Кинетические характеристики обжига Филизчайского свинцового концентрата при 700⁰С

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$, мин ⁻¹	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹
1	20,0	0,200	0,22	20,00	22,30
2	33,5	0,335	0,41	16,75	20,40
3	44,0	0,440	0,58	14,70	19,13
5	60,0	0,600	0,92	12,00	18,32
7	65,0	0,650	1,05	9,29	15,01
10	68,7	0,687	1,16	6,87	11,63
12	70,0	0,700	1,20	5,83	9,63
15	71,5	0,715	1,25	4,77	8,28
17	72,5	0,725	1,28	4,26	7,59
20	73,5	0,735	1,29	3,67	6,40
25	74,5	0,745	1,37	2,98	5,46
30	74,5	0,745	1,37	2,48	4,51

Примечание: α - степень десульфуризации свинцового концентрата (табл. II.1. - II. 5.) и шихты агломерации (табл. II. 7.- II.11).

Таблица II. 3

**Кинетические характеристики обжига Филизчайского
свинцового концентрата при 800°C**

t, мин	α , %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$, мин ⁻¹	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹
1	26,0	0,260	0,30	26,00	30,00
2	44,0	0,440	0,58	22,00	28,99
3	57,0	0,570	0,84	19,00	28,10
5	71,0	0,710	1,24	14,20	24,75
7	76,0	0,760	1,43	10,85	20,41
10	79,5	0,795	1,58	7,95	15,80
12	80,3	0,803	1,62	6,69	12,96
15	80,7	0,807	1,64	5,38	10,86
17	81,0	0,810	1,66	4,76	9,76
20	81,5	0,815	1,69	4,07	8,43
25	82,0	0,820	1,71	3,28	6,86
30	83,0	0,830	1,77	2,77	5,84

Таблица II. 4

**Кинетические характеристики обжига Филизчайского
свинцового концентрата при 900°C**

t, мин	α , %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$, мин ⁻¹	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹
1	35,0	0,350	0,43	35,00	43,10
2	52,0	0,520	0,74	25,00	37,09
3	67,5	0,675	1,12	21,83	35,11
5	76,5	0,765	1,45	15,30	28,96
7	80,5	0,805	1,63	11,50	23,38
10	83,8	0,838	1,82	8,38	18,20
12	85,0	0,850	1,90	7,08	15,18
15	85,7	0,857	1,95	5,71	12,87
17	86,0	0,860	1,97	5,06	11,40
20	86,5	0,865	2,00	4,32	10,01
25	87,0	0,870	2,04	3,48	8,16
30	87,3	0,873	2,06	2,91	6,80

Таблица II.5

**Кинетические характеристики обжига Филизчайского
свинцового концентрата при 1000⁰С**

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2, \text{ мин}^{-1}$
1	45,0	0,450	0,60	45,00	59,80
2	65,0	0,650	1,05	32,50	52,49
3	75,0	0,750	1,39	25,00	45,74
5	82,5	0,825	1,74	16,50	34,86
7	85,0	0,850	1,90	12,14	27,13
10	87,3	0,873	2,06	8,73	20,60
12	88,3	0,883	2,14	7,36	17,16
15	89,5	0,895	2,25	5,97	14,85
17	90,0	0,900	2,30	5,29	13,54
20	90,5	0,905	2,35	4,52	11,77
25	91,0	0,910	2,41	3,64	9,63
30	91,5	0,915	2,46	3,05	8,13

Таблица II. 6

**Зависимость константы скорости реакции и кажущейся энергии
активации окисления Филизчайского свинцового концентрата от
степени десульфуризации и температуры**

Температура, °С	Степень десульфуризации концентрата, %								
	50			60			70		
	K·10 мин ⁻¹	Температурный интервал, °С	E, кДж/моль	K·10 мин ⁻¹	Температурный интервал, °С	E, кДж/моль	K·10 мин ⁻¹	Температурный интервал, °С	E, кДж/моль
600	1,15	—	—	0,80	—	—	—	—	—
700	1,92	—	—	1,99	600–700	64,0	1,0	—	—
800	2,89	600–800	36,0	2,86	—	—	2,62	700–800	84,5
900	3,85	—	—	3,98	—	—	3,54	—	—
1000	5,33	800– 1000	35,0	5,08	700– 1000	32,0	4,54	800– 1000	31,0

Таблица II. 7

**Кинетические характеристики обжига шихты агломерации,
составленной из Филизчайского свинцового концентрата, при 600⁰С**

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2, \text{ мин}^{-1}$
1	25,5	0,255	0,29	25,50	29,30
2	39,5	0,395	0,50	19,75	25,17
3	46,5	0,465	0,62	15,50	20,62
5	53,5	0,535	0,77	10,70	15,32
7	56,5	0,565	0,83	8,07	11,90
10	59,5	0,595	0,90	5,95	9,04
12	60,5	0,605	0,93	5,04	7,70
15	61,0	0,610	0,94	4,07	6,20
17	61,5	0,615	0,95	3,62	5,60
20	62,5	0,625	0,98	3,11	4,90
25	63,5	0,635	1,01	2,54	4,03
30	64,0	0,645	1,04	2,15	3,42

Таблица II. 8

**Кинетические характеристики обжига шихты агломерации,
составленной из Филизчайского свинцового концентрата, при 700⁰С**

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2, \text{ мин}^{-1}$
1	33,0	0,330	0,40	33,00	40,00
2	49,0	0,490	0,67	24,50	33,50
3	57,5	0,575	0,85	19,17	28,20
5	63,0	0,630	0,99	12,60	19,80
7	65,0	0,650	1,05	9,29	15,01
10	67,5	0,675	1,12	6,75	11,24
12	68,5	0,685	1,15	5,71	9,24
15	69,3	0,693	1,18	4,62	7,79
17	69,7	0,697	1,19	4,09	6,98
20	70,0	0,700	1,20	3,50	6,02
25	70,2	0,702	1,21	2,81	4,84
30	70,5	0,705	1,22	2,35	4,03

Таблица II.9

**Кинетические характеристики обжига шихты агломерации,
составленной из Филизчайского свинцового концентрата, при 800⁰С**

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$, мин ⁻¹	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹
1	42,0	0,420	0,55	42,00	55,00
2	58,0	0,580	0,87	29,00	43,35
3	64,5	0,645	1,04	21,50	34,19
5	70,5	0,705	1,22	14,10	24,40
7	73,0	0,730	1,31	10,43	18,73
10	74,5	0,745	1,37	7,45	13,66
12	74,7	0,747	1,37	6,22	10,99
15	75,3	0,753	1,40	5,02	9,23
17	75,7	0,757	1,41	4,45	8,32
20	77,0	0,770	1,47	3,85	7,34
25	77,5	0,775	1,49	3,10	5,96
30	78,0	0,780	1,51	2,60	5,00

Таблица II. 10

**Кинетические характеристики обжига шихты агломерации,
составленной из Филизчайского свинцового концентрата, при 900⁰С**

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$, мин ⁻¹	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹
1	52,5	0,525	0,74	52,50	74,00
2	64,0	0,640	1,02	32,00	52,45
3	70,0	0,700	1,20	23,33	39,73
5	74,5	0,745	1,37	14,90	27,40
7	77,0	0,770	1,47	11,00	21,01
10	78,5	0,785	1,54	7,85	15,37
12	79,5	0,795	1,58	6,62	12,68
15	80,3	0,803	1,62	5,35	10,72
17	80,5	0,805	1,63	4,73	9,61
20	81,5	0,815	1,69	4,07	8,43
25	82,5	0,825	1,74	3,30	6,97
30	83,0	0,830	1,77	2,77	5,84

Таблица II.11

**Кинетические характеристики обжига шихты агломерации,
составленной из Филизчайского свинцового концентрата, при 1000°С**

t, мин	α, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}, \text{мин}^{-1}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2, \text{мин}^{-1}$
1	62,0	0,620	0,97	62,00	96,60
2	72,0	0,720	1,27	36,00	63,65
3	76,5	0,765	1,45	25,50	47,78
5	80,3	0,803	1,62	16,06	32,48
7	82,0	0,820	1,71	11,71	24,50
10	83,0	0,830	1,77	8,30	17,70
12	83,5	0,835	1,80	6,96	14,95
15	84,0	0,840	1,83	5,60	12,08
17	84,5	0,845	1,86	4,97	10,96
20	85,0	0,850	1,90	4,25	9,48
25	85,5	0,855	1,93	3,42	7,72
30	85,5	0,855	1,93	2,85	6,37

Таблица II.12

**Зависимость константы скорости и кажущейся энергии активации
окисления шихты агломерации, составленной из Филизчайского
свинцового концентрата, от степени десульфуризации и температуры**

Температура, °С	Степень десульфуризации шихты, %								
	50			60			70		
	K·10, мин ⁻¹	Температур- ный интервал, °С	E, кДж/моль	K·10, мин ⁻¹	Температур- ный интервал, °С	E, кДж/моль	K·10, мин ⁻¹	Температур- ный интервал, °С	E, кДж/моль
600	1,59	—	—	0,83	—	—	—	—	—
700	3,30	—	—	2,13	—	—	0,60	—	—
800	6,29	600–800	53,0	4,16	600–800	63,0	2,62	700–800	128,0
900	10,7	—	—	7,05	—	—	4,30	—	—
1000	15,8	800– 1000	52,5	11,45	800– 1000	57,5	6,69	800– 1000	53,0

III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО АГЛОМЕРАТА КОНВЕРСИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ

Таблица III.1

**Кинетические характеристики восстановления свинцового агломерата
конверсированным природным газом при 600⁰С**

t, мин	β, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1 \cdot 10^2}{1 - \frac{2}{3}x}, \text{ мин}^{-1}$
1	7,2	0,072	0,07	7,20	7,47	4,88
2	14,5	0,145	0,16	7,25	7,83	5,08
3	20,0	0,200	0,22	6,66	7,43	4,75
5	28,0	0,280	0,33	5,60	6,59	4,12
7	35,5	0,355	0,44	4,93	6,26	3,85
10	43,0	0,430	0,56	4,30	5,62	3,37
13	45,0	0,450	0,60	3,46	4,60	2,73
15	46,5	0,465	0,62	3,10	4,13	2,45
18	47,0	0,470	0,63	2,61	3,49	2,06
20	47,0	0,470	0,63	2,35	3,17	1,88
25	47,0	0,470	0,63	1,88	2,54	1,50
30	47,0	0,470	0,63	1,57	2,09	1,24

Таблица III.2

**Кинетические характеристики восстановления свинцового агломерата
конверсированным природным газом при 800⁰С**

t, мин	β, %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{1 \cdot 10^2}{1 - \frac{2}{3}x}, \text{ мин}^{-1}$
1	11,5	0,115	0,12	11,50	12,22	7,97
2	24,0	0,240	0,27	12,00	13,72	8,70
3	33,0	0,330	0,40	11,00	13,32	8,26
5	45,0	0,450	0,60	9,0	11,96	7,12
7	54,5	0,545	0,79	7,78	11,25	6,45
10	60,0	0,600	0,92	6,00	9,16	5,10
13	61,2	0,612	0,95	4,71	7,29	4,03
15	61,5	0,615	0,95	4,10	6,30	3,48
18	61,5	0,615	0,95	3,42	5,25	2,90
20	61,5	0,615	0,95	3,07	4,77	2,63
25	61,5	0,615	0,95	2,46	3,82	2,11
30	61,5	0,615	0,95	2,05	3,15	1,74

Примечание : β - степень восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата (табл. III.1-III.4).

Таблица III.3

Кинетические характеристики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом при 1000⁰С

t, мин	β , %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1 \cdot 10^2}{1 - \frac{2}{3}x}$, мин ⁻¹
1	14,0	0,140	0,15	14,00	15,10	9,76
2	30,0	0,300	0,36	15,00	17,85	11,15
3	45,0	0,450	0,60	15,00	19,91	11,85
5	65,0	0,650	1,05	13,00	21,00	11,34
7	75,5	0,755	1,41	10,78	20,11	10,00
10	81,5	0,815	1,69	8,15	16,87	7,83
13	83,5	0,835	1,80	6,42	13,84	6,30
15	84,0	0,840	1,83	5,60	12,08	5,40
18	84,0	0,840	1,83	4,67	10,06	4,50
20	84,0	0,840	1,83	4,20	9,15	4,09
25	84,0	0,840	1,83	3,36	7,32	3,28
30	84,0	0,840	1,83	2,80	6,04	2,70

Таблица III.4

Кинетические характеристики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом при 1200⁰С

t, мин	β , %	x	$\ln \frac{1}{1-x}$	$\frac{x}{t} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{1}{t} \ln \frac{1 \cdot 10^2}{1 - \frac{2}{3}x}$, мин ⁻¹
1	32,0	0,320	0,39	32,00	38,56	23,95
2	60,0	0,600	0,92	30,00	45,80	25,46
3	85,0	0,850	1,90	28,33	63,17	27,84
5	93,0	0,930	2,70	18,60	53,17	19,35
7	95,5	0,955	3,10	13,46	44,33	14,47
10	95,5	0,955	3,10	9,55	31,00	10,12
13	95,5	0,955	3,10	7,37	23,84	7,78
15	95,5	0,955	3,10	6,37	20,46	6,68
18	95,5	0,955	3,10	5,30	17,05	5,57
20	95,5	0,955	3,10	4,77	15,50	5,06
25	95,5	0,955	3,10	3,82	12,40	4,05
30	95,5	0,955	3,10	3,18	10,23	3,34

Таблица III.5

**Зависимость константы скорости и кажущейся энергии активации
восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата
конверсированным природным газом от степени восстановления и
температуры**

Темпе- ратура , $^{\circ}\text{C}$	Степень восстановления оксидных соединений свинца из свинцового агломерата, %								
	20			40			60		
	$K \cdot 10^3$, мин^{-1}	Темпера- турный интервал , $^{\circ}\text{C}$	E , кДж/моль	$K \cdot 10^3$, мин^{-1}	Темпера- турный интерва л, $^{\circ}\text{C}$	E , кДж/моль	$K \cdot 10^3$, мин^{-1}	Темпера- турный интерва л, $^{\circ}\text{C}$	E , кДж/моль
600	0,74	-	-	0,57	-	-	-	-	-
800	1,24	600-800	25,0	1,31	600-800	32,5	0,92	600-800	-
1000	1,85	800-1000	23,0	2,22	800-1000	30,0	2,29	800-1000	52,00
1200	2,47	1000-1200	22,5	3,19	1000-1200	28,0	4,58	1000-1200	47,0

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие авторов	3
Введение	5
Глава 1. Современное состояние, сырьевая структура, тенденции и перспективы развития мирового свинцового производства.	8
1.1 Сырьевая структура свинцового производства, динамика производства и потребления свинца.	8
1.2 Тенденции и перспективы развития производства свинца.	17
1.3 Краткий обзор состояния технологии и теории окислительно-восстановительных процессов производства свинца способом шахтной восстановительной плавки.	28
1.3.1 Состояние технологии и теоретических исследований окислительно-агломерирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов.	29
1.3.2 Состояние технологии и теории восстановительных процессов шахтной свинцовой плавки.	44
1.4 Заводская практика уменьшения потерь свинца с высокожелезистыми шлаками шахтной восстановительной плавки.	66
Глава 2. Характеристика вещественного состава, состояния разработок и технологии переработки Филизчайской полиметаллической руды.	90
2.1 Характеристика рудного сырья.	90
2.2 Проблемы технологической переработки Филизчайской руды.	104
Глава 3. Физико-химические основы окислительно-агломерирующего обжига высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата Филизчайского месторождения.	116
3.1 Методика исследования, аппаратура и установки.	116
3.2 Вещественный состав Филизчайского свинцового концентрата.	121
3.3 Исследование химизма и физико-химических превращений свинцового концентрата и шихты при окислительно-агломерирующем обжиге.	124
3.4 Макрокинетика окислительно-агломерирующего обжига высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата и шихты.	133
Глава 4. Агломерирующий обжиг шихты, составленной из высокожелезистого сульфидного свинцового концентрата, на укрупненной лабораторной установке.	151
4.1 Расчет и подготовка шихты к агломерирующему обжигу.	151

4.2	Агломерирующий обжиг свинцовой шихты в оптимальных условиях.	156
4.3	Исследование распределения металлов и формы содержания свинца, серебра, железа, меди, цинка и серы при агломерирующем обжиге шихты.	160
Глава 5. Физико-химические и технологические основы восстановления высокожелезистого свинцового агломерата конверсированным природным газом.		170
5.1	Методика исследования, аппаратура и установка.	172
5.2	Макрокинетика восстановления высокожелезистого свинцового агломерата конверсированным природным газом.	175
5.3	Восстановительная плавка высокожелезистого свинцового агломерата в оптимальных условиях.	194
5.4	Исследование причин потерь некоторых цветных металлов с высокожелезистым шлаком восстановительной свинцовой плавки.	197
Результаты промышленного внедрения технологии комплексной переработки высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов на Чимкентском свинцовом заводе.		211
В ы в о д ы		214
З а к л ю ч е н и е		217
Л и т е р а т у р а		220
П р и л о ж е н и е		236
I.	Расчет шихты агломерирующего обжига.	236
II.	Кинетические характеристики окислительно-агломерирующего обжига Филизчайского свинцового концентрата и шихты.	241
III.	Кинетические характеристики восстановления свинцового агломерата конверсированным природным газом	247

Ахмедов Мубариз Меджид оглы,
Теймурова Эмма Абасовна

**ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ
СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Тираж 500 экз.

Баку: XXI-ҮНЭ, 2008