

КОМИТЕТ ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ  
государственное бюджетное профессиональное образовательное учреждение  
**«Волгоградский колледж управления и новых технологий»**  
**(ГБПОУ ВКУиНТ)**

# **Металлургия цветных металлов**

**Методические указания**

**по выполнению практических работ**

**22.02.02 Metallургия цветных металлов**

**«Перспектива»**

**Красноурьинск 2019г.**

**Методические указания по выполнению практических работ  
по МДК 01.01. Metallургия цветных металлов**

**для специальности 22.02.02**

**Metallургия цветных металлов**

**Содержание**

Пояснительная записка	4
Практическая работа №1	5
Изучение физических и химических свойств цветных металлов	
Практическая работа №2	8
Выбор сырьевых металлов на основании их свойств, их расчет	
Практическая работа №3	15
Технологические схемы металлургических процессов	
Практическая работа №4.	42
Расчет материального баланса металлургических процессов	
Практическая работа №5.	47
Расчет материальных потоков металлургических процессов	

### **Пояснительная записка**

Сборник методических указаний для выполнения практических работ по МДК01.01 «Металлургия цветных металлов» содержит необходимые теоретические сведения и практические задания, предназначенные для студентов специальности 22.02.02 Metallurgy цветных металлов.

МДК01.01 «Металлургия цветных металлов» является частью ПМ.01 «Подготовка и ведение технологического процесса производства цветных металлов и сплавов» и изучается в течение одного семестра. В ходе изучения МДК01.01 рассматриваются следующие вопросы: физико-химические свойства металлов, теоретические основы процессов, сырье и материалы, используемые в процессе производства, требования к ним, конструкции основного оборудования, ведение процессов производства, технико-экономические показатели процессов производства, экологические требования к процессам производства.

На изучение МДК01.01 отводится 114 часов, из них 52 часа на практические работы.

Каждая практическая работа содержит, теоретические сведения, контрольные вопросы, практическое задание.

Цель методических указаний – предоставление необходимой информации для выполнения практических работ по МДК 01.01, в ходе которых обучающиеся закрепляют полученные знания и приобретают необходимые умения, направленные на формирование профессиональных компетенций.

## Практическая работа №1

**Тема:** Изучение физических и химических свойств цветных металлов.

**Цель работы:** Научиться давать оценку цветным металлам по их свойствам.

### Теоретические сведения

#### Свойства меди

Медь совместно с никелем, свинцом, цинком и оловом образует группу основных тяжелых цветных металлов. Из этой группы только никель является "молодым" металлом, промышленное производство которого началось лишь в конце XIX в. Остальные металлы этой группы, включая медь, служат человеку на протяжении почти всей истории развития человеческого общества. Значение меди для современного общества трудно переоценить.

В периодической системе элементов Д.И.Менделеева медь расположена в I группе 4-го периода, порядковый номер ее 29. Как элемент первой группы медь одновалентна. В этом состоянии она наиболее широко представлена в рудных минералах, штейнах, шлаках и других продуктах пирометаллургии. В продуктах их окисления в природе и в технологических процессах более устойчивым является двухвалентное состояние.

При температуре плавления ( $1084,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) давление паров меди очень мало и составляет 1,596 Па. Практически нелетучими являются оксиды и сульфиды меда.

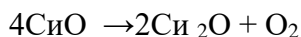
Медь - мягкий, вязкий и ковкий металл красного цвета. Она легко прокатывается в тонкие листы и вытягивается в проволоку. По электропроводности медь уступает только серебру. Важнейшие свойства меди приведены в таблице.

В химическом отношении медь малоактивный металл, хотя она в определенных условиях может непосредственно соединяться с кислородом, серой, галогенами и некоторыми другими элементами.

При обычной температуре сухой воздух и влага в отдельности не действуют на медь, но во влажном воздухе, содержащем  $\text{CO}_2$ , медь окисляется и покрывается зеленой пленкой основного карбоната ( $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$ ), являющегося ядовитым веществом.

В ряду напряжений медь более электроположительна, чем водород. Поэтому в растворах таких кислот, как соляная и серная, в отсутствие окислителя медь не растворяется. В кислотах, одновременно являющихся окислителями (например, азотная или горячая концентрированная серная кислота), медь растворяется легко. В присутствии кислорода и при нагреве медь хорошо растворяется в аммиаке. При температурах красного каления медь окисляется, образуя  $\text{CuO}$ .

При температурах выше  $800^{\circ}\text{C}$  образуется  $\text{Si}_2\text{O}$ . При нагреве  $\text{CuO}$  разлагается по реакции:



Оба оксида меди легко восстанавливаются при температурах около  $450^{\circ}\text{C}$  и малой концентрации восстановителя.

С серой медь образует два сульфида: сернистую ( $\text{CuS}$ ) и полусернистую ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) медь. Сернистая медь при температурах выше  $400-450^{\circ}\text{C}$  разлагается на полусернистую медь и элементарную серу:



Таким образом, в пирометаллургических процессах, идущих при высоких температурах, из оксидов и сульфидов фактически могут существовать только  $\text{Si}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ , в которых медь одновалентна. Медь и ее сульфид являются хорошими коллекторами (растворителями) золота и серебра, что делает возможным их высокое попутное извлечение при производстве меди.

Кроме благородных металлов медь способна сплавляться со многими металлами. Наиболее известными сплавами на медной основе являются бронзы, латуни, мельхиор, нейзильбер и константан.

Описанные характерные свойства меди обуславливают многочисленные области ее применения. Основными потребителями меди и ее соединений являются:

- 1) электротехника и электроника (провода, кабели, обмотки электродвигателей, токоподводящие шины, детали радиоэлектронных приборов, фольга для печатных схем и др.);
- 2) машиностроение (теплообменники, опреснительные установки и др.);
- 3) транспорт (детали и узлы железнодорожных вагонов, автомобилей, самолетов, морских и речных судов, тракторов и т.д.);
- 4) строительные материалы (кровельные листы, детали декоративных архитектурных украшений);
- 5) химическая промышленность (производство солей, красок, катализаторов);
- 6) изделия и приборы бытового назначения (детали часов, посуда, скобяные изделия, детали холодильников, стиральных машин и бытовых электроприборов, декоративные изделия и украшения и др.);
- 7) сельское хозяйство (ядохимикаты — медный купорос).

Количество потребляемой меди отдельными областями техники зависит от уровня социально-экономического развития отдельных стран. В промышленно развитых странах до 45...55 % общего производства меди расходуется на нужды электротехники и электроники. Наиболее крупными производителями меди являются США, Япония, Чили, Замбия, Бельгия, ФРГ и Канада. Основными потребителями меди до сего времени остаются промышленно развитые страны. Однако, в последние годы все в большей степени проявляется тенденция увеличения доли потребляемой меди в развивающихся странах.

Таблица

Металл	Атом- ный номер	Атом- ная масса	$t_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	$d_{20},$ $\text{кг/м}^3$	$d_{\text{пл}},$ $\text{кг/м}^3$	$\rho \cdot 10^4,$ $\text{Ом} \cdot \text{м}$
Медь	29	63,546	1084,5	2540	8940	8000	1,78
Никель	28	58,70	1455	2900	8900	7900	11,8

Свинец	82	207,2	327,4	1745	11340	10680	20,8
Цинк	30	65,38	419,5	906	7340	6570	6,1

Примечание:  $d_{20}$  и  $d_{пл}$  — плотность при 20°C и при плавлении соответственно,  $\rho$  - удельное электросопротивление при 18°C.

### Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретические сведения.
2. Письменно ответить на контрольные вопросы.
3. Оформить отчет.

### Контрольные вопросы.

1. Температура плавления меди.
2. Температура плавления никеля.
3. Температура плавления свинца и цинка.
4. Температура кипения меди и никеля.
5. Плотность меди и свинца при температуре 20°C.
6. Плотность свинца и никеля при температуре плавления.
7. Электро сопротивление меди и свинца.
8. Основные потребители меди.
9. Какие соединения с серой образует медь?
10. При какой температуре получается сера и сульфида серы?
11. При какой температуре получается соединение  $\text{Si}_2\text{O}$ ?
12. Как ведет себя медь во влажной среде при наличии  $\text{CO}_2$ , и какое образуется соединение?

### Рекомендуемая литература

1. Расчеты металлургических процессов производства меди: учеб. пособ./ Е.И. Елисеев [и др.]. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012
2. Уткин, Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд.- М.: «Интермет Инжиниринг» 2004. – 438 с.

## **Практическая работа №2**

**Тема:** Выбор сырьевых материалов на основе их свойств, их расчет.

**Цель работы:** Научиться производить подбор сырья для производства цветных металлов, научиться определять количество компонентов входящих в состав сырья

### **Теоретические сведения**

К черным металлам относятся железо и его сплавы, марганец и хром, производство которых тесно связано с металлургией чугуна и стали. Все остальные металлы относятся к цветным. Название "цветные металлы" довольно условно, так как фактически только золото и медь имеют ярко выраженную окраску. Все остальные металлы, включая черные, имеют серый цвет с различными оттенками — от светлосерого до темно-серого.

#### **Цветные металлы условно делят на пять групп:**

1. Основные тяжелые металлы: медь, никель, свинец, цинк и олово. Эти металлы являются наиболее важными среди цветных металлов по своему значению и объему производства.

2. Малые тяжелые металлы: висмут, мышьяк, сурьма, кадмий, ртуть и кобальт. Они являются природными спутниками основных тяжелых металлов. Обычно их получают попутно, но производят в значительно меньших количествах.

3. Легкие металлы: алюминий, магний, титан, натрий, калий, барий, кальций, стронций. Металлы этой группы имеют самую низкую плотность (удельную массу) по сравнению с другими металлами.

4. благородные металлы: золото, серебро, платина и платиноиды (палладий, родий, рутений, осмий и иридий). Эти металлы обладают высокой стойкостью к воздействию окружающей среды и агрессивных сред.

5. Редкие металлы подразделяются на следующие подгруппы:

- а) тугоплавкие металлы; вольфрам, молибден, тантал, ниобий, цирконий и ванадий;
- б) легкие редкие металлы: литий, бериллий, рубидий и цезий;

в) рассеянные металлы: галлий, индий, таллий, германий, гафний, рений, селен и теллур;

г) редкоземельные металлы; скандий, иттрий, лантан и лантаноиды;

д) радиоактивные металлы: радий, уран, торий, актиний и трансурановые элементы.

По виду присутствующих металлсодержащих минералов руды цветных металлов делят на следующие основные группы:

1) сульфидные, содержащие металлы в форме соединений с серой - сульфидов.

К таким рудам в основном относятся медные, медно-цинковые, медно-молибденовые, медно-никелевые и свинцово-цинковые (полиметаллические) руды;

2) окисленные, в которых металлы содержатся в форме различных кислородосодержащих соединений: оксидов, карбонатов, гидроксидов и т.д. Примером таких руд служат алюминиевые, окисленные никелевые, оловянные, некоторые разновидности медных руд;

3) самородные, содержащие металлы в свободном (металлическом) состоянии.

В самородном состоянии в природе встречаются золото, серебро, медь, платина, висмут и ртуть;

4) сделанные, в которых металлы могут одновременно присутствовать в сульфидной и окисленной формах, а иногда и в самородном состоянии (медные руды);

5) хлоридные, содержащие металлы в форме солей хлористоводородной кислоты. Из таких руд, в частности, извлекают магний, а также ряд других легких и редких металлов.

Сульфидные руды по характеру минерализации делятся, в свою очередь, на сплошные, состоящие почти полностью из сульфидов, и вкрапленные, в которых сульфиды в виде включений размещены в пустой породе.

Руды цветных металлов во многих случаях очень бедные и содержат чаще всего несколько процентов и даже доли процентов основного металла. Концентрация сопутствующих основному металлу ценных элементов-спутников обычно во много раз меньше. Однако многие сопутствующие элементы по ценности сравнимы, а иногда и превосходят основные компоненты руды, для извлечения которых она и добывается. К числу ценных составляющих следует относить и железо, содержание которого в рудах некоторых цветных металлов иногда достигает 40...50 % (по массе) и более.

Рентабельный минимум, т.е. то минимальное содержание основного металла, которое определяет возможность и целесообразность металлургической переработки данной руды, постоянно снижается. Так, если в конце XIX в. к категории медных руд относили горные породы с содержанием меди не менее 1,5%, то сейчас эта величина снизилась до 0,4...0,5 %.

Распространенность в земной коре некоторых металлов характеризуется следующими данными, %:

Алюминий	.....8,05	Вольфрам	..... $7 \cdot 10^{-3}$
Железо	.....4,65	Молибден	..... $1 \cdot 10^{-3}$
Кальций	.....2,96	Свинец	..... $8 \cdot 10^{-4}$
Натрий	.....2,50	Олово	..... $6 \cdot 10^{-4}$
Калий	.....2,50	Уран	..... $5 \cdot 10^{-4}$
Магний	.....1,87	Селен	..... $8 \cdot 10^{-5}$
Титан	.....0,45	Платина	..... $2 \cdot 10^{-5}$



Медь.....	0,01	Серебро.....	$4 \cdot 10^{-6}$
Цинк .....	0,02	Золото .....	$5 \cdot 10^{-7}$
Никель .....	0,018	Рений .....	$1 \cdot 10^{-7}$

Помимо рудных источников для получения многих цветных металлов (алюминия, меди, цинка, свинца, благородных и ряда других металлов) используют вторичное сырье. К вторичному сырью относят отходы металлообрабатывающей промышленности, бракованные и отслужившие свой срок металлические детали и изделия, различный металлический лом, бытовой утиль и т.д.

В наибольших количествах в настоящее время из вторичного сырья производят алюминий и основные тяжелые цветные металлы. Так, доля вторичных алюминия, меди, свинца, цинка и олова в общем балансе производства составляет соответственно 20... 25, 30... 40, 35... 50, 25... 30 и 20... 25 %. Исключительно большое значение для современной экономики имеет производство вторичных драгоценных металлов.

Вовлечение вторичного сырья в цикл металлургического производства позволяет экономнее расходовать природные рудные ресурсы, получать металлы более простыми и дешевыми металлургическими приемами, дополнительно увеличивать выпуск металлической продукции.

В перспективе вторичное сырье должно стать основным источником получения некоторых цветных металлов, а за счет переработки рудного сырья будет покрываться лишь дефицит баланса между потреблением и производством данного металла.

Цветная металлургия является одной из наиболее материалоемких, а также топливно- и энергоемких отраслей промышленности. В себестоимости продукции в среднем по цветной металлургии затраты на сырье, основные и вспомогательные материалы составляют  $\sim 61 \dots 62\%$ , на топливо и энергию  $\sim 11 \dots 12\%$ . Таким образом, на долю этих статей себестоимости приходится  $\sim 75\%$  общих затрат.

Наиболее материалоемкими подотраслями цветной металлургии являются твердо-сплавная ( $\sim 80\%$  от общих затрат), медная ( $\sim 70\%$ ) и свинцово-цинковая ( $\sim 64\%$ ), а самой энергоемкой — алюминиевая ( $\sim 40\%$ ). По этой причине качественная подготовка исходного сырья к металлургической переработке оказывает решающее влияние на конечные технико-экономические показатели металлургического передела.

В металлургическую переработку, как правило, поступает не один конкретный металлосодержащий материал, а смесь разных сортов рудного сырья с флюсами и оборотами. Смесь поступивших в переработку материалов (без топлива) называется шихтой.

Общие требования к качеству металлургических шихт сводятся к следующему:

- 1) постоянство химического состава;
- 2) однородность по химическому, минералогическому и гранулометрическому составам;
- 3) оптимальная крупность компонентов шихты;
- 4) оптимальная влажность.

Различают две группы подготовительных операций: механическую и химическую подготовку.

К механической подготовке относятся:

- 1) складирование и хранение шихтовых материалов;

- 2) дробление и измельчение исходных материалов (руд, флюсов, кусковых оборотов);
- 3) сортировка материалов по крупности;
- 4) обезвоживание исходных материалов сгущением, фильтрованием и сушкой (иногда, наоборот, увлажнение);
- 5) окускование мелких материалов (концентратов, рудной мелочи);
- 6) приготовление шихты путем смешивания ее компонентов.

Химическая подготовка сводится к обжигу или агломерации (спеканию) исходных рудных материалов.

Необходимость в ряде случаев предварительного окускования (укрупнения) исходных сырьевых материалов обусловлена тем, что на металлургические предприятия в настоящее время в основном поступают тонкоизмельченные концентраты. Кроме того, при непосредственной переработке руд приходится иметь дело со значительным количеством мелочи или малой прочностью самих руд. Пирометаллургическая переработка мелких материалов либо невозможна по условиям технологии (например, в шахтных печах), либо сопровождается большим пылевыносом, что и вызывает необходимость их укрупнения. Окусковывание мелких материалов осуществляют методами окатывания, брикетирования, агломерации (спекания) или комбинацией этих методов.

#### **Сырье для получения меди**

Источниками получения меди являются руды, продукты их обогащения концентраты и вторичное сырье. На долю вторичного сырья в настоящее время приходится ~ 40% от общего выпуска меди.

Медные руды практически полностью относятся к полиметаллическим. Монометаллических руд меди в природе нет. Ценными спутниками меди в рудном сырье являются ~ 30 элементов. Важнейшие из них: цинк, свинец, никель, кобальт, золото, серебро, металлы платиновой группы, сера, селен, теллур, кадмий, германий, рений, индий, таллий, молибден, железо.

В тех случаях, когда медесодержащие руды содержат заметные количества других металлов-спутников, соизмеримые с содержанием меди, их соответственно называют медно-никелевыми, медно-цинковыми и т.д.

В медном производстве используют все типы руд: сульфидные (сплошные и вкрапленные), окисленные, смешанные и самородные. Однако основным медным сырьем являются сульфидные вкрапленники, запасы которых в недрах являются наибольшими. Из сульфидных руд в настоящее время выплавляют 85...90 % всей первичной меди. Известно более 250 медных минералов. Большинство из них встречается редко. Наибольшее промышленное значение для производства меди имеет небольшая группа минералов, содержащих медь в количестве, %:

Халькопирит $\text{CuFeS}_3$ ,.....	34,5
Ковеллин $\text{CuS}$ .....	66,4
Халькозин $\text{Cu}_2\text{S}$ .....	79,8
Борнит $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .....	63,3
Малахит $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ .....	57,4
Азурит $\text{CuCO}_3, 2\text{Cu}(\text{OH})\text{a}_3$ .....	55,1
Куприт $\text{CuO}$ .....	88,8

Хризokolла $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	36,2
Самородная медь Си, Au, Ag, Fe, Bi и др. ....	до 100 %

В современной практике обычно разрабатывают руды с содержанием 0,8 ... 1,5 % Си, а иногда и выше. Однако для крупных месторождений вкрапленных руд минимальное содержание меди, пригодное для разработки в современных условиях, составляет 0,4 ... 0,5 %.

Халькопирит, ковеллин, борнит и пирит относятся к так называемым высшим сульфидам. Они содержат избыток серы сверхстехиометрического содержания, соответствующего валентным соотношениям. При нагреве высшие сульфиды диссоциируют с образованием низших ( $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}$ ) и выделением паров элементарной серы. Так, пирит термически разлагается по реакции  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + 1/2\text{S}_2$ , что соответствует 50 %-ному удалению серы в газовую фазу.

В цветной металлургии степень (доля) удаления серы в технологических процессах называется степенью десульфуризации.

Кроме рудных минералов в медных рудах содержится пустая порода в виде кремнезема, глинозема, кальцита, различных силикатов и др. В практике медного производства встречаются кислые руды, в пустой породе которых преобладает кремнезем  $\text{SiO}_2$ , и основные руды со значительными количествами известняка и других минералов.

Вследствие низкого содержания меди и комплексного характера руд в большинстве случаев непосредственная металлургическая переработка их невыгодна, поэтому они предварительно подвергаются флотационному обогащению.

При обогащении медных руд основным продуктом являются медные концентраты, содержащие до 55 % Си (чаще 10 ... 30%). Извлечение меди в концентраты при флотации колеблется от 80 до 95 %. Кроме медных, при обогащении руд получают пиритные концентраты и иногда концентраты ряда других цветных металлов (цинковый, молибденовый и др.). Отходами обогащения являются отвальные хвосты.

Для практических целей знания химического состава часто бывает недостаточным. Необходимо знать вид присутствующих в сырье минералов и распределение между минералами всех компонентов перерабатываемого сырья. Знание этих составов позволит предсказать поведение всех компонентов данного сырья при металлургической переработке, выбрать наиболее рациональную технологию и наиболее правильно выполнить металлургические расчеты в целом.

**Пример 1.** Химический состав руды, %: 4Cu, 36Fe; 5Zn, 43,7S; 7SiO<sub>2</sub>, 2CaO; 2,3 – прочие.

В руде присутствуют минералы: халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ) и известняк ( $\text{CaCO}_3$ ).

Расчет фазового состава, как и другие металлургические расчеты, удобно вести на 100 единиц массы исходного материала (100г, 100кг, или 100т). Следует отметить, что все расчеты проводят обычно по законам стехиометрии, т.е. по химическим формулам и уравнениям химических реакций.

В данном случае расчет можно начинать с любого материала, кроме пирита, так как железо содержится в двух материалах, а его распределение между ними пока неизвестно. Начнем расчет с определения количеств халькопирита и содержащихся в нем элементов.

Количество халькопирита определяем по атомным и молекулярным массам компонентов, входящих в состав данного минерала: 63,6Cu входит в 183,4  $\text{CuFeS}_2$ , тогда 4 кгCu в руде входят в  $x$  кг  $\text{CuFeS}_2$ :

$$x = (183,4 \cdot 4) / 63,6 = 11,53 \text{ кг.}$$

В 11,53 кг халькопирита содержится железа и серы:

$$(55,8 \cdot 11,53) / 183,4 = 3,51 \text{ кг};$$

$$(64 \cdot 11,53) / 183,4 = 4,02 \text{ кг}$$

Определяем количество железа, связанного в пирите:

$$36 - 3,51 = 32,49 \text{ кг}.$$

Количество серы в пирите:

$$(32,49 \cdot 64) / 55,8 = 37,2 \text{ кг}.$$

Количество пирита:

$$32,49 + 37,2 = 69,69 \text{ кг}.$$

Количество серы в сфалерите определяем по разности между исходным содержанием в руде и ее суммарным содержанием в халькопирите и пирите:

$$43,7 - (37,2 + 4,02) = 2,48 \text{ кг}.$$

Для проверки правильности заданных исходных данных определяем потребное количество серы, теоретически необходимое для связывания присутствующего в руде цинка в сфалерите:

$$(32 \cdot 5) / 65,4 = 2,45 \text{ кг}.$$

Теоретическое содержание серы отличается от рассчитанного на 0,03 кг, что составляет 0,03 % от 100 кг исходной руды. Такая точность расчета вполне допустима. Отклонение можно объяснить ошибками исходного химического анализа или неточностью выполненных расчетов. При больших отклонениях (более 2%) следует уточнить химический и минералогический составы руды или проверить расчеты.

Шлакообразующие оксиды при расчете фазового состава обычно на элементы не разлагают. Тогда количество кремнезема в 100 кг руды будет численно равно его процентному содержанию по химическому анализу, т.е. составит 7 кг.

В заключение расчета нужно определить количество известняка и оксида углерода ( $CO_2$ ) в нем.

Количество  $CO_2$  в  $CaCO_3$  равно:

$$(44,2) \cdot 2 / 56 = 1,57 \text{ кг}.$$

а количество  $CaCO_3$ :

$$2 + 1,57 = 3,57 \text{ кг}.$$

Количество остальных составляющих руды (прочих), не определяемых при химическом анализе, находим по разности

$$2,3 - 1,57 = 0,73 \text{ кг}.$$

Результаты представлены в таблице 1.

### Фазовый состав медной руды

Таблица 1

Компонент	Минералы				Всего
	$CuFeS_2$	$FeS_2$	$ZnS$	пустая порода	
$Cu$	4	—	—	—	4
$Fe$	3,51	32,49	—	—	36
$Zn$	—	—	5	—	5
$S$	4,02	37,20	2,48	—	43,7
$SiO_2$	—	—	—	7	7
$CaO$	—	—	—	2	2
$CO_2$	—	—	—	1,57	1,57
Прочие	—	—	—	—	0,73
Итого:	11,53	69,69	7,48	10,57	100

### Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретические сведения
2. Письменно ответить на контрольные вопросы.
3. Выполнить расчет в соответствии с заданным вариантом (таблица2).
4. Оформить отчет.

### Контрольные вопросы.

- 1.Перечислить группы цветных металлов.
- 2.Перечислить группы цветных металлов по виду минералов.
3. Наиболее распространенный металл в земной коре, % содержание.
4. Что такое вторичное сырье для производства цветных металлов?
5. Наиболее материалоемкая подотрасль цветной металлургии.
- 6.Наиболее энергоемкаяподотрасль цветной металлургии.
7. Требования к шихтам.
8. Основной вид сырья для производства меди.
9. Содержание меди в рудах используемых в производстве меди.
10. Что такое дисульфуризация?

**Практическое задание:** определить количество компонентов входящих в состав сырья

Таблица 2

№ вар.	Cu, %	Fe, %	Zn, %	S, %	SiO <sub>2</sub> , %	CaO, %	Прочие
1	3,8	35	4,0	45,7	6	2,5	3
2	3,6	34	4,1	47,8	6	2,5	2
3	3,4	33	4,2	46,9	7	2,5	3
4	3,2	32	4,3	49	5	2,5	4
5	3,0	31	4,4	48,1	8	2,5	3
6	2,8	37	4,5	46,2	5	2,5	2
7	2,6	38	4,6	45,3	4	2,5	3
8	2,4	39	4,7	42,7	6	2,8	3
9	2,2	40	4,8	43,2	5	2,8	2
10	2,0	41	4,9	45,3	3	2,8	1
11	2,1	40	4,8	45	3,5	2,9	2
12	2,2	42	4,7	45	3,5	2,9	2
13	2,1	42	4,9	44	3,6	2,8	3
14	2,0	41	4,9	44	3,5	2,9	3,1
15	2,1	42	4,8	43	3,4	2,8	3

### Рекомендуемая литература

- 1.Расчеты металлургических процессов производства меди: учеб. пособ./ Е.И. Елисеев [и др.]. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012
- 2.Уткин,Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд.- М.: «Интермет Инжиниринг» 2004. – 438 с.

## Практическая работа №3

**Тема:** Технологические схемы металлургических процессов

**Цель работы:** Освоить последовательность операций при производстве цветных металлов, изучить основное оборудование, используемое при производстве.

### Теоретические сведения

Степенью десульфуризации называют отношение массы окисленной серы к массе серы в исходном материале.

Извлечением называют отношение массы компонента, содержащегося в конечном продукте к его массе в исходном сырье.

Клинкер- спеченный остаток после выщелачивания при гидрометаллургическом производстве.

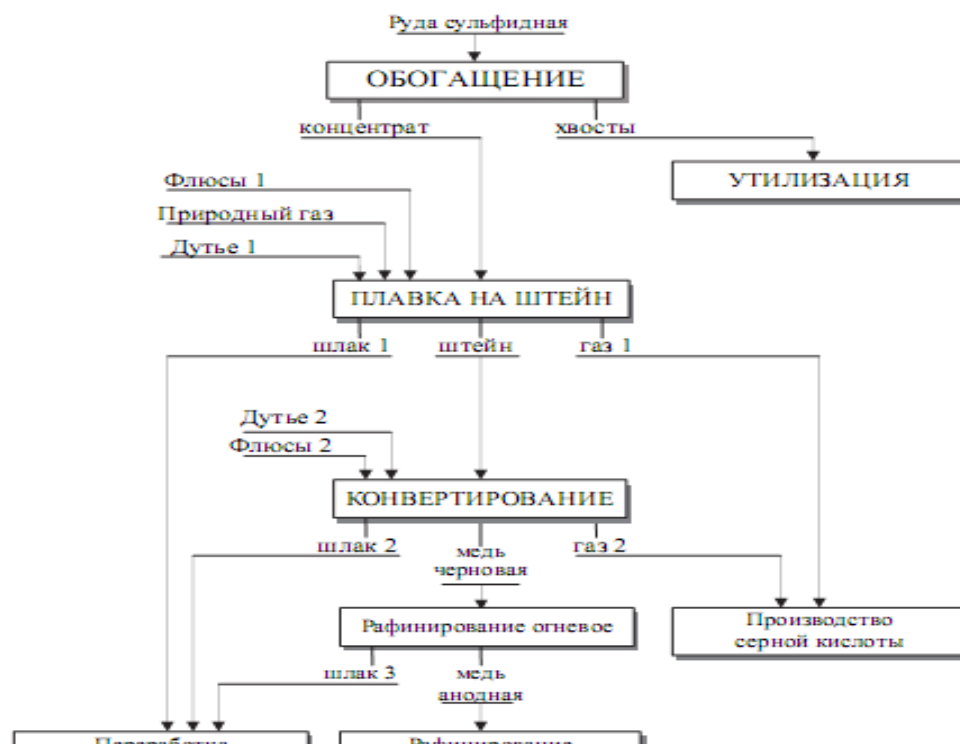


Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема переработки сульфидного медесодержащего сырья

### 1.Окислительный обжиг медных концентратов

Окислительный обжиг в пирометаллургии меди не является обязательным. В медной промышленности он встречается редко и применяется обычно перед плавкой на штейн высокосернистых, бедных по меди концентратов или руд. Применение обжига оправдано также при переработке медного сырья с повышенным содержанием цинка.

Целью окислительного обжига в пирометаллургии меди является частичное удаление серы и перевод части сульфидов железа в форму шлакуемых при последующей плавке оксидов. Это вызвано стремлением получить при плавке, проводимой в условиях незначительного окисления, штейны с содержанием не менее 25...30 % Си.

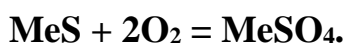
Медная шихта, поступившая в обжиговые печи, состоит из концентратов, измельченных флюсов и оборотной пыли.

Окислительный обжиг медных концентратов проводят при 750 ... 900 °С. При этих температурах окисление сульфидов проходит преимущественно с образованием оксидов. В общем виде процесс горения сульфидов описывается уравнением



где Q - тепловой эффект экзотермической реакции.

При температурах не более 600...650 °С стабильными являются сульфаты:



Образование сульфатов перед плавкой на штейн нежелательно, так как это ведет к снижению десульфуризации.

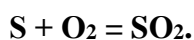
Верхний температурный предел (900 °С) ограничен тем, что при более высоких температурах может начаться плавление отдельных сульфидов и их наиболее легкоплавких эвтектик, что может привести к спеканию мелких частиц шихты. При обжиге порошка спекание недопустимо.

Процесс обжига состоит из следующих основных элементарных стадий: нагрева и сушки шихты, термической диссоциации высших сульфидов, воспламенения и горения сульфидов. Нагрев шихтовых материалов сопровождается удалением влаги и происходит как за счет теплопередачи от горячих газов, так и за счет теплоты реакций окисления. После нагрева шихты до температуры  $\sim 350 \dots 400^\circ\text{C}$  начинаются почти одновременно процессы диссоциации сульфидных минералов и их воспламенение.

Термическому разложению подвергаются только высшие сульфиды по реакциям:



Выделяющиеся пары серы сгорают в окислительной атмосфере печи по реакции:



При термическом разложении пирита половина атомов серы удаляется в газы, т.е. степень десульфуризации от разложения этого сульфида составляет 50 %. Десульфуризация при диссоциации халькопирита и ковеллина соответственно равна 25 и 50 %.

Все реакции термической диссоциации эндотермичны и требуют затрат теплоты на их осуществление.

В процессе окислительного обжига возможно также частичное разложение карбонатов, например:



При окислительном обжиге медных концентратов преимущественно окисляются сульфиды железа. Причиной этого является большее сродство железа к кислороду и меньшее к сере, чем у меди.

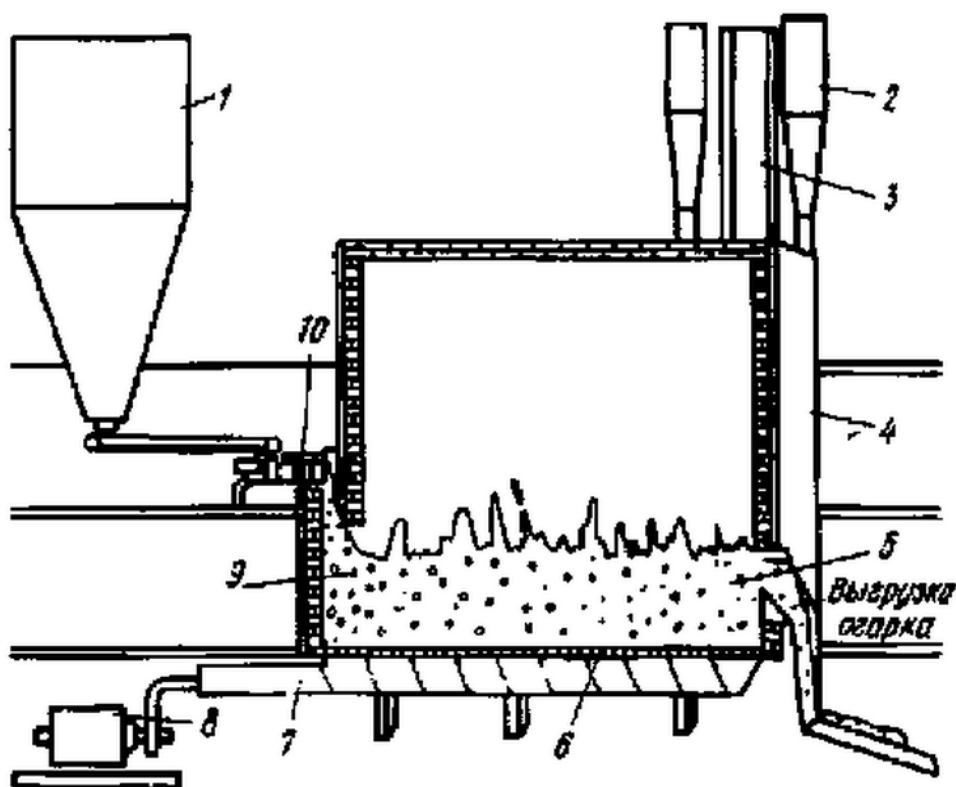
Все реакции окисления сульфидов и элементарной серы экзотермичны. Выделяющейся в условиях обжига медных концентратов теплоты, как правило, более чем достаточно для самопроизвольного протекания обжига, который является типичным автогенным процессом.

Продуктами окислительного обжига медных концентратов являются огарок, газы и пыль. Минералогический состав огарка будет резко отличаться от состава исходного концентрата. Получающийся огарок характеризуется наличием в нем наряду с сульфидами оксидов и практически полным отсутствием высших сульфидов.

Основным способом обжига медных концентратов в настоящее время является обжиг в кипящем слое (КС). Сущность обжига в КС заключается в том, что через слой концентрата (шихты) продувается восходящий поток воздуха или обогащенного кислородом дутья с такой скоростью, при которой все зерна исходного материала приходят в непрерывное возвратно-поступательное движение, похожее на кипящую жидкость, что и послужило основанием для названия этого процесса.

В реальных условиях крупность присутствующих в обжигаемой шихте частиц будет заметно различаться. В результате этого наиболее мелкие зерна будут выноситься из печи газовым потоком, а наиболее крупные, наоборот, оседать в нижнюю часть КС, образуя на подине «постель». При обычных режимах обжига в КС пылевынос составляет 20 ... 30 % от массы исходной шихты.





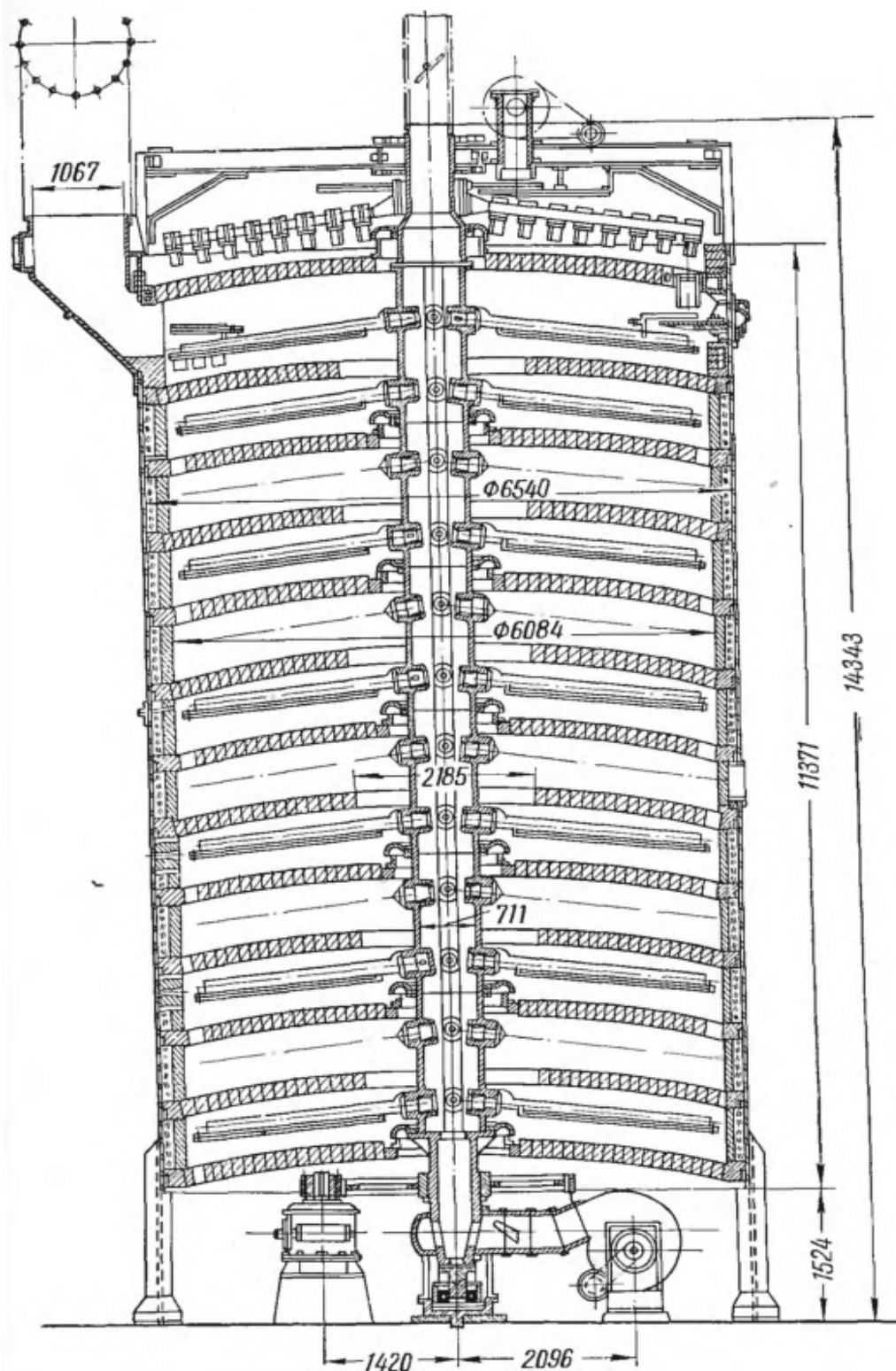
**Рисунок 2 - Схема устройства и работы печи для обжига КС**

1 – бункер для шихты; 2 – пылеулавливающий циклон; 3 - охлаждаемый газоход-стояк; 4 – печь; 5 – кипящий слой; 6 – подина; 7 – воздушный коллектор; 8 – воздуходувка; 9 – форкамера; 10 – цитатель шихты

Загрузку шихты осуществляют в форкамеру, имеющую повышенную плотность размещения сопел. Обжигаемый материал может подаваться с любым содержанием влаги вплоть до пульпы. Огарок разгружают обычно через сливной порог, высота размещения которого определяет уровень КС. Выпуск огарка возможен также из нижней части КС. В этом случае высоту КС регулируют скоростью разгрузки материала с помощью специального шибера.

При окислительном обжиге сульфидных концентратов в КС, как правило, выделяется большое количество избыточной теплоты, в результате чего может недопустимо повыситься температура в слое обжигаемого материала. Для отвода избыточной теплоты непосредственно в КС вводят холодильники трубчатого типа или холодильники-змеевики.

Для обжига помимо печей КС применяются многоподовые механические печи рис3.



**Рисунок 3 – Механическая многоподовая печь для обжига сульфидных материалов**

Шихта в таких печах движется сверху вниз зигзагообразно, пересыпаясь с пода на под. Перемешивание шихты и ее перемещение по подам осуществляется с помощью перегревателей с гребками, закрепленными на вращающемся центральном валу. Газы в печи движутся противоточно шихте. Пыли, образующиеся при обжиге в таких печах, выносятся газовым потоком вблизи загрузки шихты и требуют возврата на повторный обжиг. Механические многоподовые печи отличаются сложностью конструкции, а их работа - высокими капитальными и эксплуатационными затратами, трудностями регулирования и автоматизации процесса, относительно низким содержанием сернистого ангидрида в газах.

## 2.Плавка на штейн

### Плавка в отражательных печах

Отражательные печи пригодны для переработки лишь мелких материалов и являлись в свое время наиболее подходящими плавильными аппаратами для плавки на штейн тонкодисперсных флотационных концентратов.

Основной целью плавки в отражательных печах, как и любого другого вида плавки медных концентратов на штейн, является расплавление шихты с получением двух жидких продуктов штейна и шлака. При этом ставятся задачи как можно полнее перевести в штейн медь и ряд других ценных элементов, например благородных металлов, а пустую породу ошлаковать.

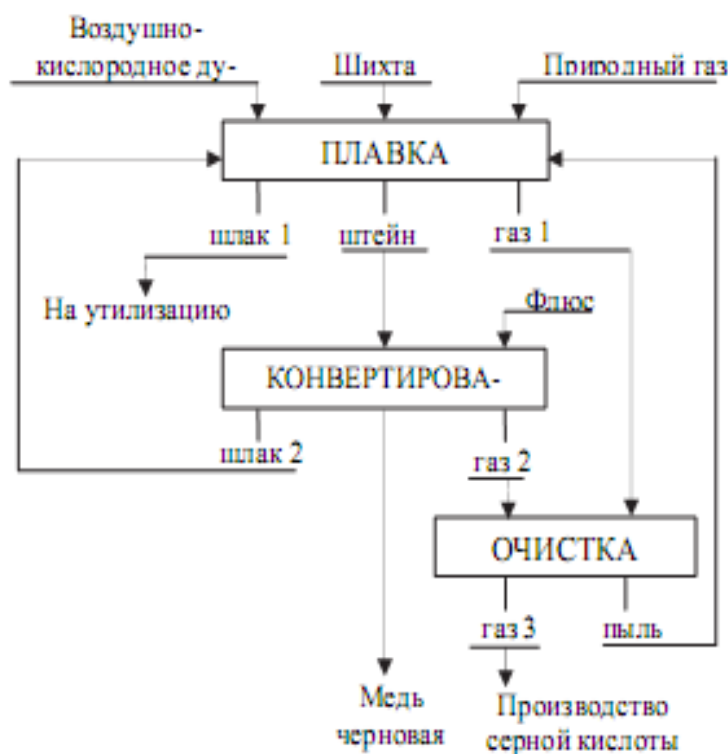
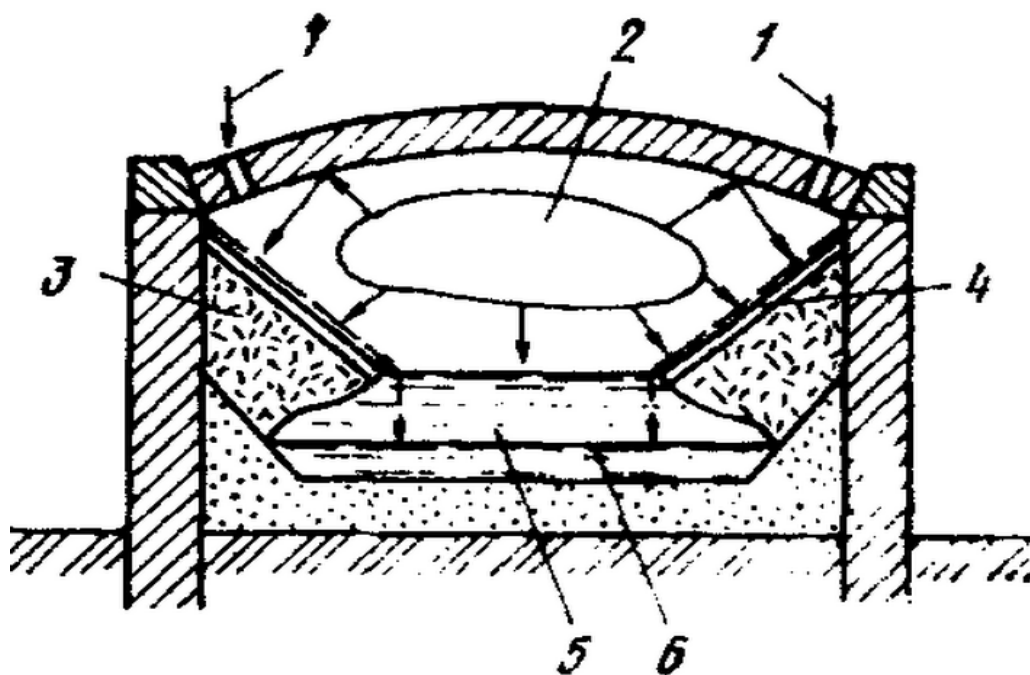


Рисунок 4 – Технологическая схема отражательной плавки медных концентратов

Сущность отражательной плавки заключается в том, что загруженная шихта плавится за счет теплоты от сжигания углеродистого топлива в горизонтально расположенном рабочем пространстве печи. Факел, образующийся при горении топлива, располагается над поверхностью расплава.

При плавке влажных и подсушенных концентратов загруженная шихта образует откосы вдоль боковых стен печи; при плавке огарка она растекается по поверхности зеркала шлакового расплава.

Механизм плавки в отражательной печи можно представить следующим образом. Нагрев шихты, лежащей на поверхности откосов, за счет теплоты, излучаемой факелом, сопровождается сушкой материала и термической диссоциацией высших сульфидов и других неустойчивых соединений. По мере нагрева в поверхностных слоях шихтовых откосов начинают плавиться легкоплавкие составляющие шихты - сульфидные и оксидные эвтектики. Образующийся при этом первичный расплав стекает по поверхности откосов, растворяет в себе более тугоплавкие компоненты и попадает в слой шлакового расплава. С этого момента фактически начинается разделение шлаковой и штейновой фаз; капли оксидной фазы растворяются в общей массе шлака, имеющегося постоянно в печи, а капли штейна проходят через слой шлака и образуют в нижней части ванны самостоятельный штейновый слой.



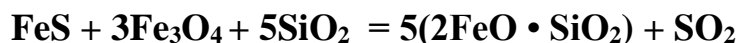
**Рисунок 5 – Схема плавения шихты на откосах отражательной печи**

1 - загрузка шихты; 2 - факел горящего топлива; 3 –шихтовый откос; 4 –зона плавления  
5 –шлаковый расплав; 6 - штейн;

При переработке в отражательной печи обожженных концентратов, уже прошедших термическую подготовку, механизм плавки будет иным. Частицы огарка, растекаясь по поверхности шлаковой ванны, контактируют с ней, в результате чего оксидные пленки на

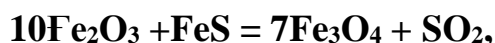
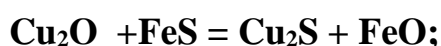
частицах растворяются в шлаке, а сульфидные зерна оседают на дно расплава, образуя штейн.

Различным при плавке сырых и обожженных концентратов будет и химизм плавки. При плавке сырых концентратов основными химическими процессами являются разложение высших сульфидов и взаимодействие сульфидов железа с магнезитом, поступающим в печь с оборотным конвертерным шлаком, по реакции



Суммарная десульфуризации в этом случае обычно составляет 45 ... 55 %.

Плавка огарка (поскольку разложение высших сульфидов практически полностью закончилось при обжиге) сводится главным образом к химическому взаимодействию между оксидами и сульфидами. Основными в этой плавке являются реакции:



а также взаимодействие FeS с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в присутствии кремнезема.

Десульфуризация при плавке обожженных медных концентратов не превышает 20...25%.

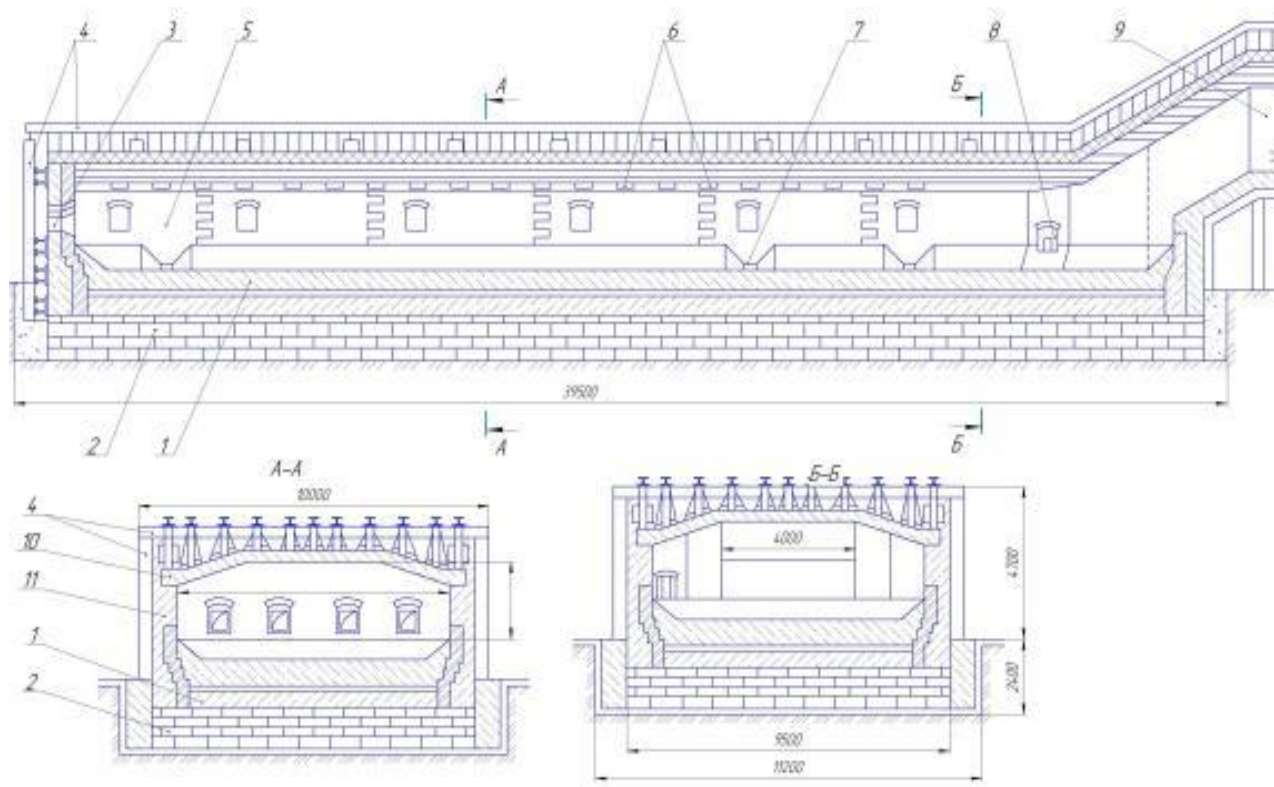


Рисунок 6 – Отражательная печь с подвесным сводом

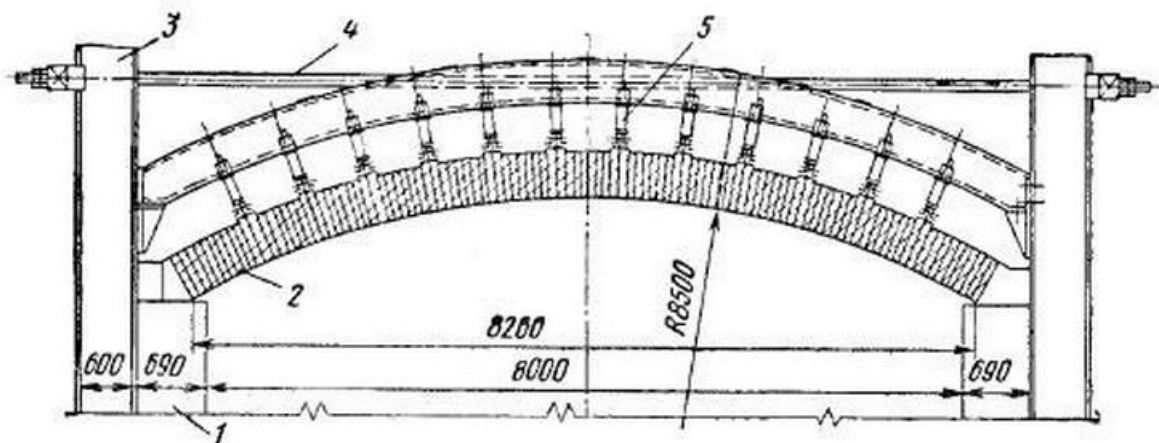
1 - лещадь; 2 - фундамент; 3 - окно для горелки (форсунки); 4 - металлический каркас печи; 5 - запасной шпур; 6 - загрузочные отверстия; 7 - шпуры для выпуска штейна; 8 - шлаковое окно; 9 - газоход (аптейк); 10 - свод; 11 - стена

Отражательная печь для плавки медных концентратов, плавильный агрегат с горизонтальным рабочим пространством. Внутренние размеры современных отражательных печей следующие: длина 28 ... 35 м, ширина 6 ... 10 м, высота от свода до пода 4...4,5 м. Площадь пода таких печей колеблется от 180 до 350 м<sup>2</sup>.

Конструктивно отражательная печь состоит из фундамента, стен, подины (лещади), свода, каркаса, устройств для загрузки шихты и выпуска продуктов плавки, горелок (форсунок) для сжигания топлива. Фундамент - основу печи - изготавливают из литого шлака, бетона, кирпича или бутового камня. На фундаменте размещена наварная лещадь. Наварку проводят оплавлением кварцевого песка на нескольких слоях строительного и огнеупорного кирпича. Лещадь может быть полностью выложена из динасового кирпича в виде обратной арки. Общая толщина лещади 0,6 ... 1,5 м.

Ответственным элементом конструкции отражательных печей является свод. По конструктивному исполнению своды отражательных печей бывают арочными, подвесными и распорно-подвесными. Динасовые арочные своды применяют лишь при небольшой ширине печи (до 6 м). Для отражательных печей большой ширины применяют только подвесные или распорно-подвесные своды. Подвесной свод делают плоским или трапециевидным.

На большинстве заводов шихту загружают через свод печи с помощью загрузочных устройств, расположенных вдоль боковых стен печи. Такой способ загрузки шихты сопровождается большим ее пылевыносом и быстрым разъеданием свода печи, особенно вблизи загрузочных отверстий. Наибольшая химическая коррозия свода при таком методе загрузки наблюдается при плавке обожженной шихты. Более рациональным признано считать подачу шихты непосредственно на поверхность шлакового расплава через боковые стены печи с помощью течек или специальных загрузочных устройств.



**Рисунок 7 – Распорно–подвесной свод печи**

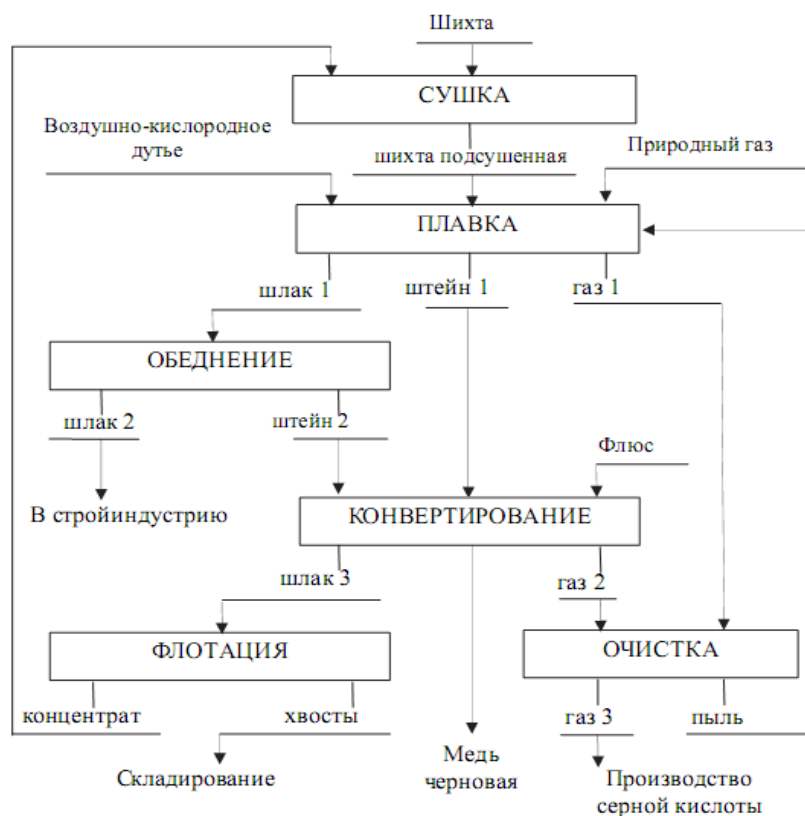
1 – стены печи; 2 – арочный свод; 3 – стойка крепления печи; 4 – тяга; 5 – подвески свода

Продуктами отражательной плавки являются штейн, шлак, пыль и газы. Выпуск и удаление их осуществляются через специальные устройства. Заводские медные штейны отражательной плавки в зависимости от состава перерабатываемого сырья и метода плавки (без обжига или с обжигом) содержат, %: Си 15 ... 60; Zn до 6; Ni до 0,5; Рb до 1; Fe 30 ... 40; S 23 ... 26. Кроме того, они содержат благородные металлы.

Выпуск штейна проводится со дна ванны над лещады печи через шпурь периодического действия или через сифонные устройства, работающие по принципу сообщающихся сосудов.

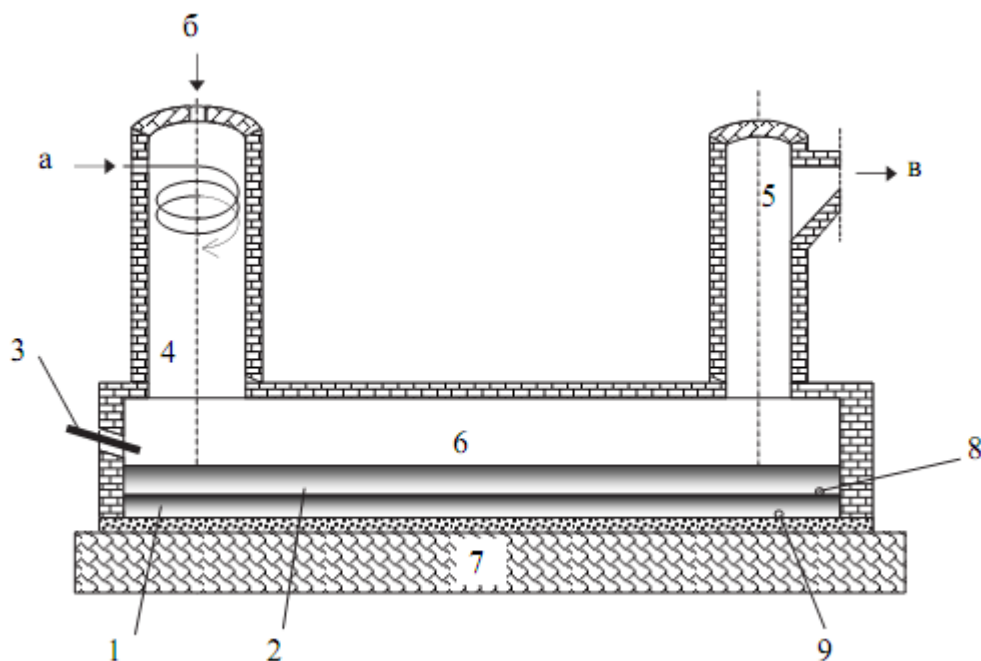
### Плавка во взвешенном состоянии

В настоящее время процесс фирмы «Оутокумпу» является наиболее освоенной технологией автогенных способов переработки медных сульфидных концентратов, получившей наибольшее распространение в мировой практике. Плавкой во взвешенном состоянии называют плавку, совмещенную с обжигом, при которой шихту вдувают в печь подогретым воздухом или кислородом. При этом обжиг сульфидов происходит во время полета частиц – во взвешенном состоянии, поэтому он сопровождается высокой десульфуризацией, достигающей 75 %.



**Рисунок 8 – Технологическая схема плавки медных концентратов во взвешенном состоянии**

Смесь различных концентратов (концентрация меди 24...30 %) и флюса (кварцевый песок) складывают в бункерах и далее подают на сушку в барабанных печах до конечной влажности не более 1 %. Из сушильного отделения шихту пневмотранспортом направляют в бункер, откуда ее подают в печь.



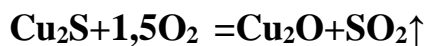
**Рисунок 9 – Печь взвешенной плавки**

1 – штейн; 2 – шлак; 3 – горелка; 4 – реакционная шахта; 5 – аптейк( газоход); 6 – отстойник; 7 - фундамент; 8- место слива шлака ; 9- место слива штейна а – подача измельченного концентрата; б – ввод дутья; в – выход газов

Шихта при помощи специальной горелки вдувается кислородно-воздушной смесью (концентрация кислорода в дутье 35...80 об. %) в плавильную шахту печи, где сульфидные частицы воспламеняются и сгорают в потоке окислителя. Количество тепла, выделяемого при взаимодействии компонентов шихты с кислородом дутья, достаточно для плавления частиц, и в нижнюю часть реакционной шахты попадают капли первичного расплава. Расплавленные частицы шихты накапливаются в отстойнике печи, где происходит взаимодействие между сульфидами и оксидами.

Путь частиц концентрата в полете удлиняют, устраивая над передней частью печи цилиндрическую шахту, а воздух предварительно подогревают теплом отходящих газов до 500 °С. При вдувании шихты кислородом тепла достаточно для плавления и перегрева расплавов, дополнительного топлива не требуется, поэтому такую плавку называют автогенной. С помощью горелки совместно с шихтовыми материалами в печь вводят подогретое дутье: воздух или кислородно-воздушную смесь в количестве, необходимом для замыкания теплового баланса процесса. Скорость падения частиц зависит от их диаметра и при плавке сульфидных концентратов не превышает 1 м/с, в связи с чем диаметр шахты составляет 3,0...5,5 м, а ее высота – 4,5...12,0 м.

Химизм процессов плавки во взвешенном состоянии по существу тот же, что и в отражательной плавке: десульфуризация высших сульфидов и карбонатов; окисление сульфидов практически полностью – за счет кислорода дутья:



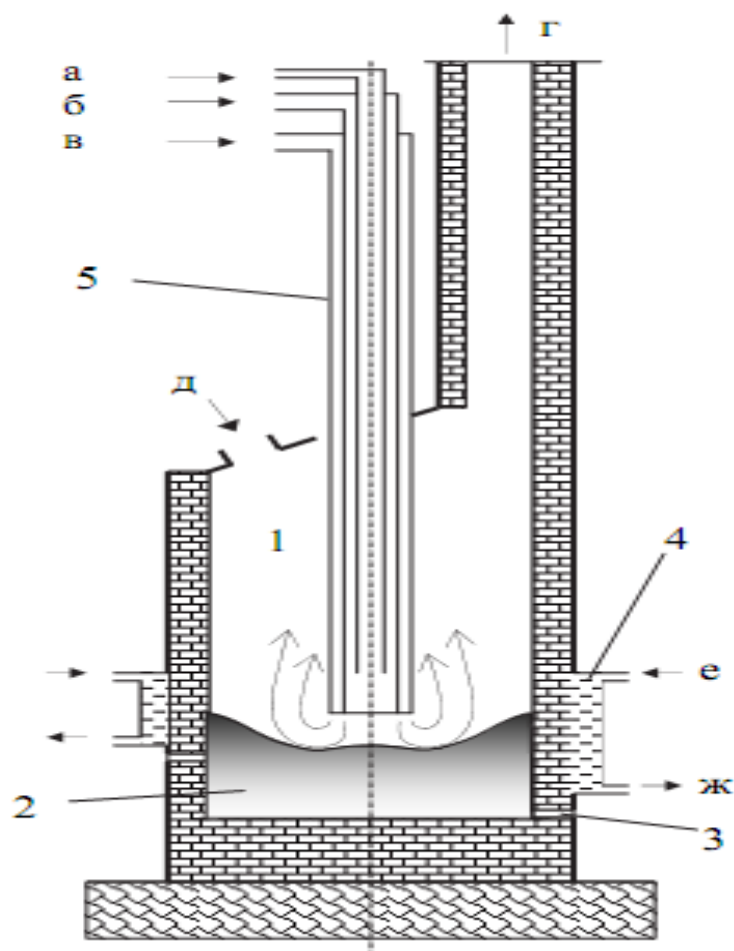


Избирательное сульфидирование оксида меди и концентрирование меди в штейне; ошлакование оксида железа и перевод его в шлак. Процессы формирования шлака и штейна преимущественно развиваются в ванне печи, отстойная зона которой подобна отстойной зоне отражательной печи. Отстойная зона печи обеспечивают пребывание в ней шлака в течение 5...7 ч и имеет размеры, м: длина 12...32, ширина 3,5...10.

Из-за малой концентрации азота в дутье концентрация  $\text{SO}_2$  в отходящих газах достигает 75 % и после очистки от пыли концентрированный сернистый ангидрид легко сжижать. Эти газы с температурой 1300...1400 °C поступают в котел-утилизатор, где улавливается основная часть пыли, их температура уменьшается до 350...400 °C и вырабатывается пар, используемый для подогрева дутья и для бытовых нужд. После пылеочистки в электрофильтрах газы направляют на производство серной кислоты. Использование кислородно-воздушного дутья позволяет сократить объем печных газов до 35...88 тыс. м<sup>3</sup>/с соответствующим увеличением в них концентрации диоксида серы, что позволяет практически полностью утилизировать серу шихты и исключить выбросы  $\text{SO}_2$  в атмосферу. Производительность плавки во взвешенном состоянии достигает 13 т/(м<sup>2</sup>·сут). Благодаря высокой десульфуризации, при взвешенной плавке получают богатые штейны (до 60 % Cu) и соответственно богатые шлаки (до 2 % Cu), которые требуют обеднения. Медный штейн периодически выпускают из печи и направляют на конвертирование. Шлак поступает на обеднение в электропечь, куда загружают кокс.

**Процесс «Аусмелт».** В настоящее время в мире работает более 20 печей «Аусмелт». В данном процессе используется вертикальная цилиндрическая печь (высота 13 м, диаметр 4,5 м), оборудованная погружной вертикальной фурмой длиной до 17 м и диаметром 0,5 м состоящей из концентрически расположенных стальных труб. Фурму закрепляют на подъемнике, расположенном над печью в центральной ее части. Номинальное заглубление горелки в шлак составляет 20 см, что обеспечивает турбулентное перемешивание расплава. По мере разрушения концевой части фурмы ее опускают без остановки работы печи. Фурму заменяют, когда разрушится примерно 1 м ее концевой части, и затем восстанавливают, приваривая новую концевую часть. Топливо (природный газ, до 1800 м<sup>3</sup>/ч) в смеси с воздухом сгорает в нижней части фурмы.

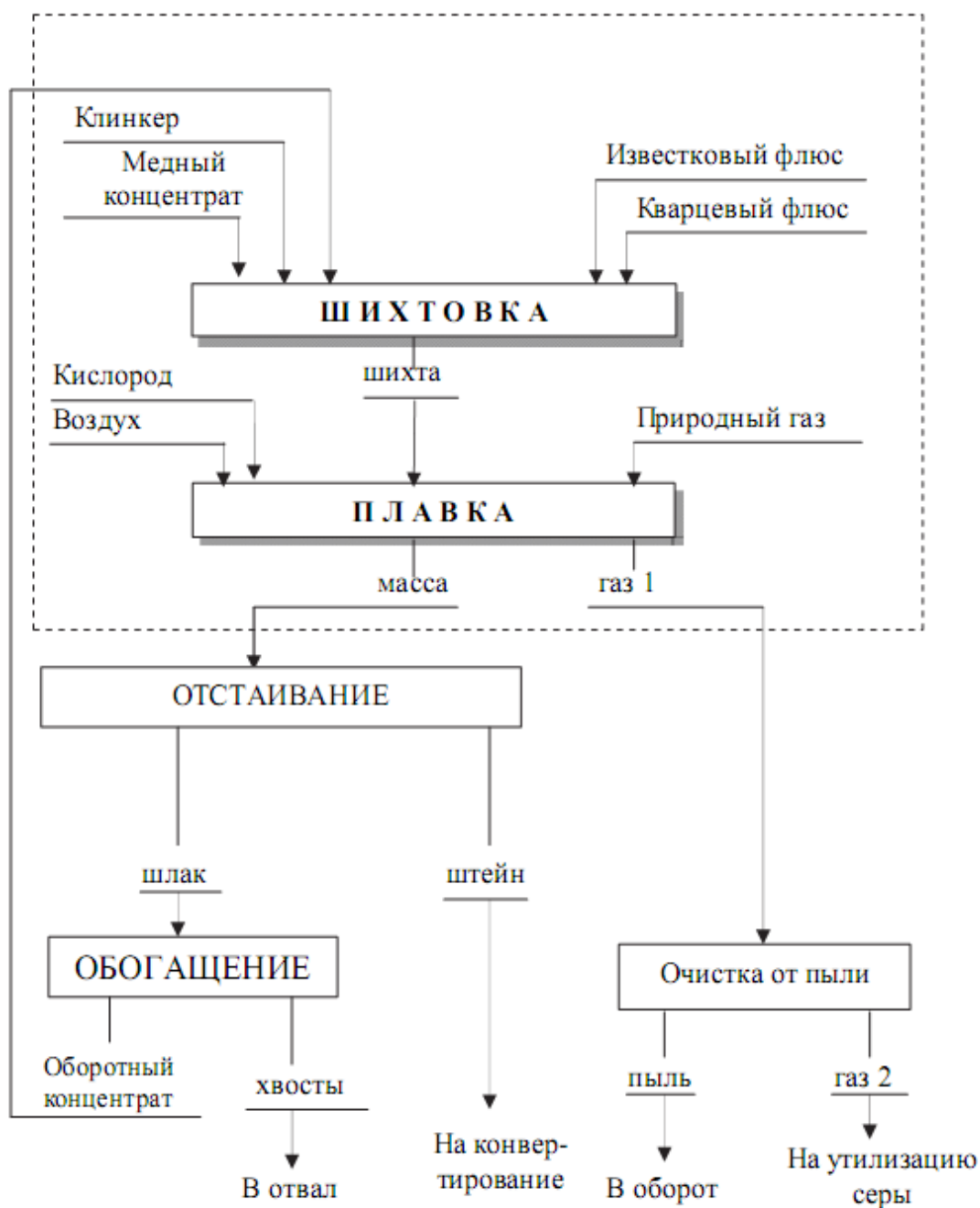
Воздух подают в полость, образованную кожухом и внутренней трубой, в результате чего охлаждается корпус фурмы и образуется на его поверхности слой защитного гарниссажа. Концентрация кислорода в дутье составляет около 45 %, при этом концентрация  $\text{SO}_2$  в отходящих газах достигает 35 %, а извлечение серы – 98 %. Шлак (6...8 % Cu) подвергается электропечному обеднению.



**Рисунок 10 – Печь «Аусмелт»**

1 – реакционная шахта; 2 – штейно-шлаковый расплав; 3 – выпуск расплава; 4 – водяной холодильник; 5 – фурма; а – природный газ; б – кислород; в – воздух; г – газы; д – концентрат, флюсы; е, ж – вода

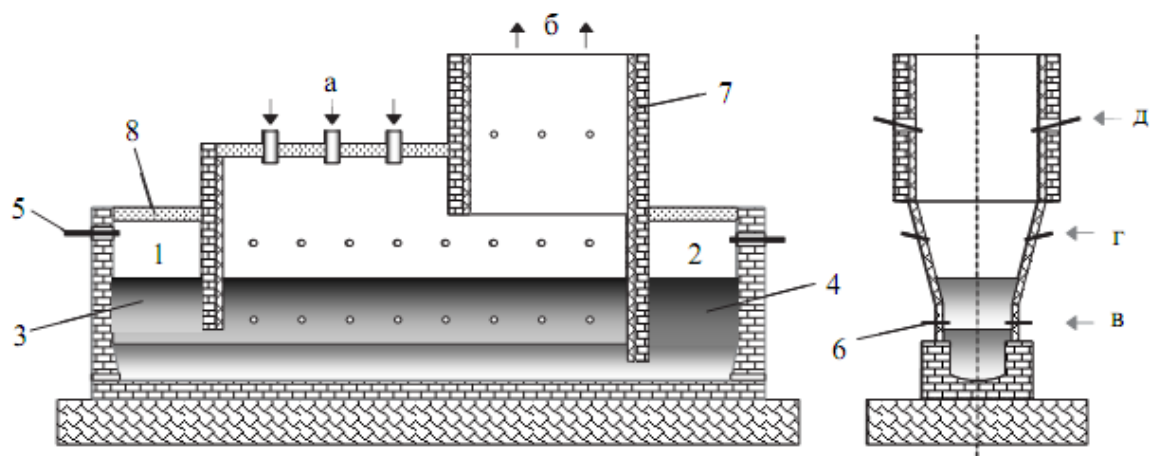
Печь отличается простотой конструкции, высокой производительностью (тыс. т/год: 45 – по штейну с концентрацией меди до 58 % Cu, 600 – по концентрату), малым пылевыносом (около 1 %), простотой в управлении, так как изменением заглубления фурмы в слой шлака регулируется интенсивность барботажа расплава. Процесс может быть прерван при поднятии фурмы, когда металлическая или штейновая фаза отстаивается перед выпуском из печи. Достоинством технологии является также и то, что печь может быть остановлена или находиться на горячем холостом ходу в течение длительного периода и при этом имеется возможность ее оперативного разогрева.



**Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема выплавки штейна способом Аусмелт**

**Плавка в жидкой ванне.** Это высокоэффективная отечественная разработка автогенной технологии плавки сульфидного сырья – процесс Ванюкова (ПВ), используемая на предприятиях цветной металлургии в России и за рубежом. Первый комплекс ПВ был введен в эксплуатацию на медном заводе Норильского горно-металлургического комбината в 1977 г. В системе загрузки печи имеются бункеры для накопления медных концентратов (70...75 % шихты), кварцевой золотосодержащей руды и известняка (20...25 %), оборотных

материалов (клинкер, выломки – до 5 %) и других компонентов. Химический состав шихты, %: Cu 10...15; Zn 3,0...4,5; S 25...35; Fe 28...32; SiO<sub>2</sub> 13...17. Расход шихты 45...85 т/ч, производительность по шихте 1200...2400 т/сутки.



**Рисунок 12 – Печь ПВ**

1 – шлаковый сифон; 2 – штейновый сифон; 3 – шлак; 4 – штейн; 5 – горелка; 6 – фурма; 7 – медная водоохлаждаемая плита; 8 – чугунная водоохлаждаемая панель; а – концентрат и флюсы; б – газы; в, д – кислородно-воздушная смесь; г – природный газ

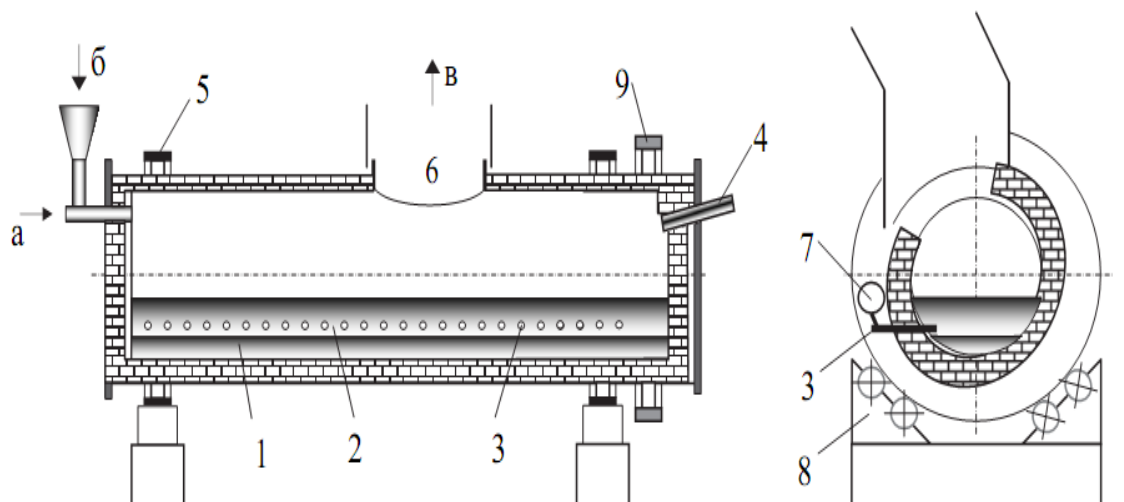
Шихта на ванну барботируемого расплава, где подвергается физико-химическим превращениям с образованием продуктов плавки – штейна, шлака и запыленных отходящих газов. Печь кессонирована по всей высоте. С каждой стороны в нижнем ряду кессонов в работе находится по 21 фурме, в верхнем ряду – по 12 фурм. Через фурмы нижнего ряда в расплав подают кислородно-воздушную смесь и природный газ. Глубина погружения фурм в расплав поддерживается в пределах 0,3...0,6 м. Фурмы верхнего ряда применяются для отопления печи природным газом в период ее останова, а также для дожига элементной серы в процессе плавки сульфидной шихты. Печь работает в непрерывном режиме загрузки, плавки, выпуска жидких продуктов плавки и эвакуация отходящих газов. При неизменном расходе кислорода температура ванны расплава регулируется соотношением «кислород: воздух» дутья, подаваемого через фурмы нижнего ряда в расплав при заданном соотношении «кислород дутья – загрузка шихты». Миксеры штейна (40...60 % Cu) и шлака (0,8...1,0 % Cu) являются накопителями расплавов и предназначены для их непрерывного приема из печи по обогреваемым переточным желобам и слива в ковши и шлаковозные чаши.

Технологический кислород на обогащение воздушного дутья (концентрация 95 % O<sub>2</sub>, давление 200 кПа) вырабатывается на двух разделительных блоках с суммарной производительностью 22 тыс. м<sup>3</sup>/ч. Расход кислородно-воздушной смеси – до 20 тыс. м<sup>3</sup>/ч, обогащение дутья кислородом – до 87 об. %. Технологические газы ПВ (до 40 тыс. м<sup>3</sup>/ч, концентрация SO<sub>2</sub> 36...42 об. %) для утилизации тепла проходят котел-утилизатор (давление пара до 4,5 МПа), температура газов на входе в котел – 1250 °С, на выходе – 400 °С. Затем газы проходят очистку от пыли в электрофильтрах (КПД очистки 97,5...98,0 %) и затем с концентрацией SO<sub>2</sub> 20...25 % поступает в сернокислотный цех.

### **3. Конвертирование штейнов**

Независимо от способа, которым выплавлен штейн из руды или концентрата, дальнейшая переработка его одинакова. Штейны имеют состав, %: 16...25 Cu; 36...49 Fe; 1...2 SiO<sub>2</sub>; 0,5...1,0 CaO и отличаются главным образом концентрацией меди и железа.

Переработка штейнов осуществляется в конвертерах горизонтального типа диаметром до 4 м, длиной до 10 м, вместимостью до 100 т меди (выплавляется за 1 технологическую операцию). Конвертер футерован хромо-магнезитовым кирпичом. Механическая передача обеспечивает возможность поворачивания конвертера в обе стороны на 1 оборот.



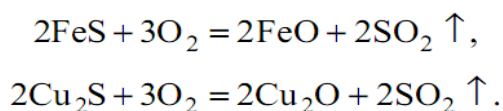
**Рисунок 13 – Конвертер в рабочем положении**

1 – штейн; 2 – шлак; 3 – фурма; 4 – горелка; 5 – бандаж; 6 – горловина; 7 – воздухопровод; 8 – опора; 9 – венцовая шестерня; а – сжатый воздух; б – шихта (флюсы); в – газы

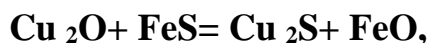
На корпусе укреплены бандаж – опорные и ведущий, находящийся в зацеплении с шестерней редуктора электродвигателя, которым конвертор может поворачиваться в обе стороны на 360°. На боковой поверхности имеется горловина, через которую заливают штейн, скачивают шлак, разливают медь и отводят газы. В рабочем положении она направлена вверх и помещается под напыльником, соединенным с отводящими газоходами. Края напыльника плотно примыкают к корпусу конвертера, предупреждая разбавление газов атмосферным воздухом. По одной из образующих корпуса установлены фурмы, соединенные с коллектором сжатого воздуха (2,0...1,5 атм). Фурма имеет шаровой клапан, стальной шарик которого в рабочем положении перекрывает выход воздуха наружу, а при прочистке ломиком отходит в гнездо. Газы через напыльник поступают в сборный газоход, из него – в пылевую камеру, электрофильтр, а затем – на производство серной кислоты. Штейн в конвертор подают ковшом через горловину, предварительно повернув бочку, чтобы не залить фурмы.

Продувка штейна в конвертере состоит из двух периодов. Содержание первого периода конвертирования: окисление сульфида железа, ошлакование образующейся закиси железа добавляемым кварцем с получением белого штейна (белого матта) и шлака.

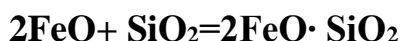
Воздух, вдуваемый через фурмы в жидкий штейн, энергично его перемешивает. На поверхности воздушных пузырьков протекают реакции окисления FeS и Cu<sub>2</sub>S:



Возникающий при этом оксид меди сульфидируется по реакции:

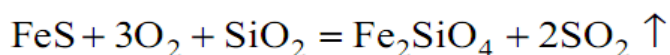


а FeO связывается в силикат  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  кварцем:



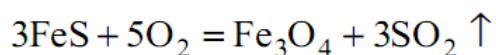
Загрузку кварца (крупностью 6...20 мм) начинают с продувки расплава. Желательно применять золотосодержащие или медистые кварциты, чтобы извлечь дополнительно медь и золото, однако содержащие не менее 80 %  $\text{SiO}_2$ , чтобы не повышать выход шлака.

Таким образом, в первом периоде в результате продувки воздуха может окислиться лишь сульфид железа; только после окисления всего сульфида железа образуется оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Поэтому в первом периоде из медного штейна удаляют сернистое железо, а медь в виде сульфида концентрируется в штейне. Суммарная реакция окисления FeS в присутствии кварца в этом периоде:

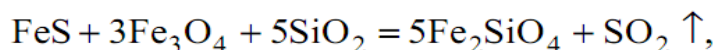


служит основным источником тепла и накопления его в конвертере для второго периода плавки. Шлак сливают через горловину, наклоняя конвертор.

Вследствие переокисления сульфида железа при недостатке кварца у фурм (в области интенсивной продувки):



получаемые шлаки обогащены магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который ограниченно растворим в расплавленной массе и образует на футеровке тугоплавкие настывы. Присутствие магнетита в шлаке увеличивает его вязкость и, следовательно, механические потери меди с ним. В связи с повышенной концентрацией в шлаке меди он вовлекается в переработку в предыдущей плавке на штейн непосредственно или после флотационного обогащения. Равномерная подача измельченного кварца и достаточно высокая температура способствуют восстановлению магнетита по реакции:



получению достаточно жидких шлаков и снижению потерь с ними меди.

Конвертерные шлаки, образующиеся в первом периоде, имеют ориентировочный состав, мас. %: Cu 1,5...2,5,  $\text{SiO}_2$  17...28, Fe 60...70, в том числе в виде  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до 25. В них тем меньше магнетита, чем больше концентрация оксида кремния. Для доизвлечения меди из

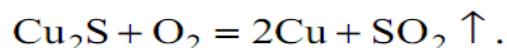
шлака его возвращают в предыдущую операцию выплавки штейна или после грануляции обогащают флотационным методом.

Температура заливаемого в конвертер штейна составляет примерно 1473 °С и в течение первого периода она за счет интенсивного окисления сульфида железа увеличивается и поддерживается в пределах 1523...1623 °С; более высокая температура вызывает ускоренный износ футеровки, а при более низкой температуре расплавы становятся вязкими.

Регулирование температуры осуществляется добавками: расплавленного штейна – для увеличения температуры, или холодных присадок (холодный штейн) – для уменьшения температуры.

После продувки и слива шлака объем ее уменьшается и позволяет принять новую порцию штейна, набор которого продолжают до накопления белого штейна (белого матта) – штейна, состоящего практически из одного сульфида меди, в количестве, необходимом для перехода ко второму периоду плавки. Цель первого периода – набор белого штейна – осуществляется повторением циклов: заливка бедного штейна, его продувка и слив шлака. В зависимости от концентрации меди в перерабатываемом штейне длительность первого периода конвертирования составляет от 6 ч до суток, а второго – 3...4 ч.

Второй период конвертирования начинается после набора белого штейна. Содержание второго периода конвертирования: дальнейшая продувка расплава белого штейна с окислением сульфида меди и получением черновой меди. Возникающий при окислении расплава оксид меди интенсивно реагирует с остаточным сульфидом и химизм второго периода можно описать реакциями:

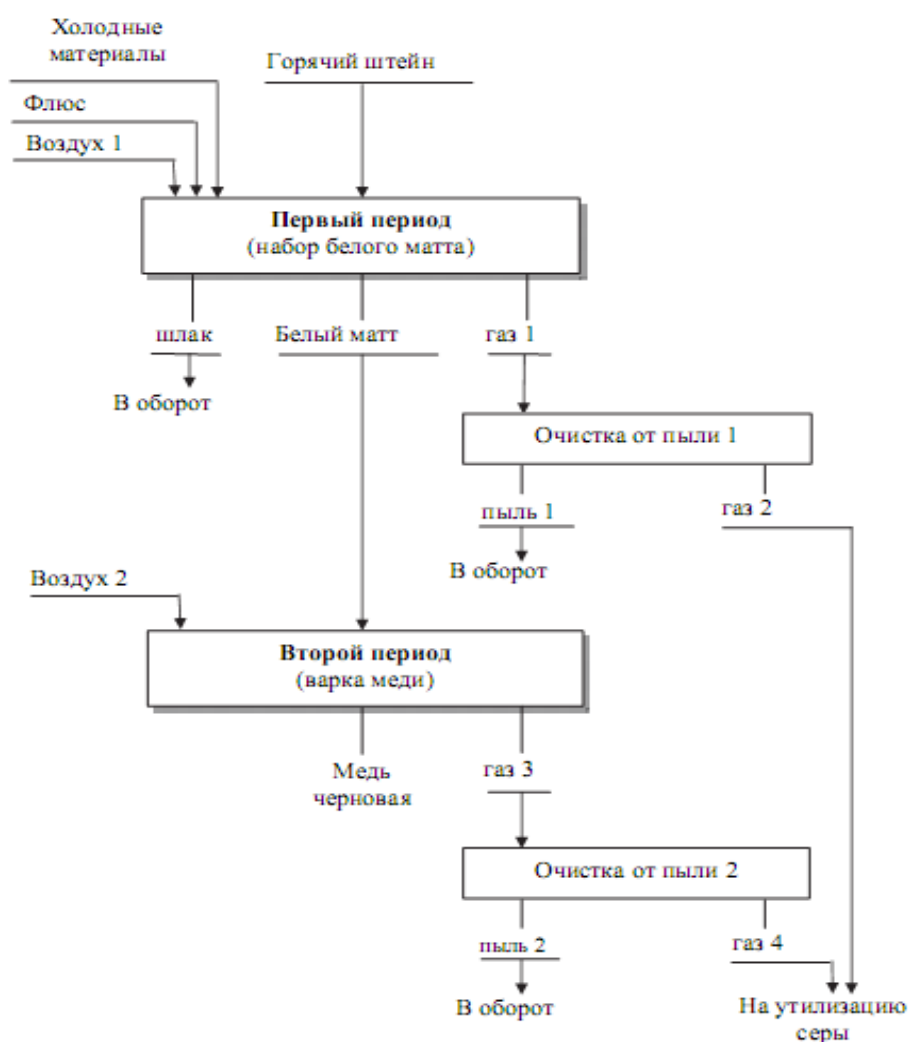


После почти полного окисления белого штейна плавку заканчивают. Небольшое количество сульфида меди остается растворенным в металле, но дальнейшая продувка невозможна вследствие дефицита тепла. В конце второго периода используется тепло, накопленное футеровкой конвертора. Черновую медь разливают в изложницы. Слитки конверторной (черновой) меди называют штыками (от немецкого Stück – кусок, штука). На некоторых заводах черновую медь в изложницы не разливают, а переносят в рафинировочные печи, избегая повторного плавления. Извлечение меди и благородных металлов в черновую медь достигает 99 % и тем больше, чем богаче штейн. В черновой меди суммарная концентрация примесей составляет около 1 % (Fe, S, O, Zn, As, Sb и др.).

Конвертерные газы, получаемые в обоих периодах, обогащены диоксидом серы до 15 об. %, но периодичность работы конвертеров, большие подсосы воздуха, сильно разубоживающие газы (особенно около напыльника) затрудняют использование этих газов для производства из них серной кислоты. С газами выносятся в виде пыли (частицы флюсов, штейна, меди и т.д.) до 5 % меди и благородных металлов.

Грубую пыль улавливают в осадительных камерах или циклонах, частично она оседает в газоходах. В основном это затвердевшие брызги меди, штейна и частицы флюса. Пыль возвращают в конвертор или в шихту рудной плавки. Тонкую пыль, состоящую из возогнанных оксидов свинца, цинка и редких металлов, улавливают электрофильтрами и направляют на отдельную переработку.

На большинстве заводов дутье обогащают кислородом до 25...33 % только в первом периоде, а второй проводят на воздушном дутье. Усовершенствование конверторного передела обогащением дутья кислородом позволяет сократить продолжительность продувки, уменьшить выход газов и повысить концентрацию в них  $\text{SO}_2$ . При этом увеличится приход тепла в первом периоде и уменьшится потеря его во втором, что позволит получать в конвертере медь непосредственно из концентратов, минуя выплавку штейна. Для этого в предварительно разогретый конвертор загружают вместе с кварцем гранулированный медный концентрат, после чего получают из него сначала белый штейн, а затем медь. Концентрат (концентрация меди не менее 20 %), увлажненный до 8...10 %, окатывают, пересыпая его в медленно вращающемся барабане или на наклонной тарели. При этом образуются шаровидные гранулы диаметром 10...20 мм, которые затем сушат до 2...3 % влаги и затем загружают в конвертор. Гранулятор диаметром 2,8 м производит до 15 т окатышей в час.



**Рисунок 14 – Принципиальная технологическая схема конвертирования медного штейна**



#### 4. Огневое рафинирование

Средний состав черновой меди, выплавляемой из первичного сырья, %: 98,6...99,3 Cu, 0,01...0,04 Fe, 0,01...0,05 Zn, 0,01...0,60 Ni, 0,01...0,10 As, 0,01...0,10 Sb, 0,05...0,10 S, а также благородные и редкие металлы и растворенные в меди газы.

По ГОСТ 859–66 установлены следующие марки товарной меди (концентрация меди, мас. %): М0 (99,95), М1 (99,90), М2 (99,70), М3 (99,5), М4 (99,0) и др. Для особых целей выпускают и более чистую медь.

В настоящее время для рафинирования черновой меди во всем мире применяют огневой и электролитический способы. Первым можно получить медь марок М3 и М4 чистотой 99,5...99,7 %, но не удастся извлечь благородные металлы и висмут. Электролитическое рафинирование дороже, но оно позволяет получить медь высших марок и во многом окупается за счет попутного извлечения благородных и редких металлов. Качество рафинированной меди выше, а затраты на ее очистку меньше, если металл предварительно очистить огневым способом. В настоящее время почти всю медь рафинируют электролизом, эффективность которого повышается в результате предварительного удаления основной массы примесей огневым рафинированием.

Огневое рафинирование меди – периодический процесс. Он состоит из последовательных стадий, включающих подготовку и загрузку печи, плавление или разогрев меди, окислительную обработку расплава и съем шлака, восстановительную обработку (дразнение) и разливку готовой меди.

Окислительное рафинирование меди является наиболее старым и распространенным способом ее очистки от примесей. Оно основано на преимущественной склонности к окислению металлов-примесей (Me), более электроотрицательных, чем медь. В печь загружают медь (или заливают, если рафинирование идет совместно с выплавкой черновой меди), расплавляют ее и продувают через расплав воздух при помощи стальных футерованных трубок. При этом окисляется медь и примеси (кроме благородных металлов). В качестве окислителя применяют воздух или воздушно-кислородную смесь (ВКС). Образующиеся оксиды примесей, нерастворимые в медном расплаве, взаимодействуют между собой, с флюсами и с материалом футеровки, образуют самостоятельную шлаковую фазу, всплывающую на его поверхность ванны металла, что препятствует обратному растворению примеси в медном расплаве, либо удаляются в виде возгонов.

Рафинирование складывается из следующих последовательных стадий: плавление шихты (10...12 ч), окисление примесей и съем шлака (3...4 ч), раскисление (3...4 ч) и разливка (5...6 ч). Общая продолжительность передела при работе на твердой меди 24 ч. Если рафинируют расплавленную медь, то этим достигается значительная экономия времени и топлива и становится возможным рафинировочные шлаки непосредственно перерабатывать в конвертере.

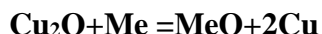
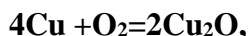
Независимо от состояния загруженной в печь меди (твердой или жидкой) окисление шихты начинается сразу после загрузки в связи с высокой температурой печных газов, содержанием в них некоторого количества свободного кислорода и большой удельной поверхности шихты, особенно при рафинировании медного лома.

Скорость окисления пропорциональна концентрации металлов в ванне, поэтому в первую очередь и наиболее быстро окисляется медь, так как ее концентрация в ванне наибольшая. Оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  растворим в жидкой меди и быстро насыщает ванну. Для более полного окисления примесей ванну насыщают оксидом меди вплоть до предела его

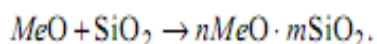
растворимости (при температуре 1423°C концентрация его достигает 8,0 мас. % или 0,9 мас. % O<sub>2</sub>).

При дальнейшем окислении ванны избыток Cu<sub>2</sub>O выделяется в виде самостоятельной фазы и обогащает шлак медью. Появление слоя оксида меди на поверхности ванны свидетельствует о завершении процесса рафинирования.

Затем начинается окисление примесей растворенным оксидом меди в соответствии с уравнением:



так как примеси (здесь Me – двухвалентный металл), в отличие от меди, имеют больше сродство к кислороду. Эффективность рафинирования в значительной степени зависит и от использования флюса, химически активного по отношению к оксиду удаляемой примеси. Такой флюс связывает оксид примеси в прочное соединение, что уменьшает концентрацию в шлаке свободного оксида примеси и смещает равновесие между шлаком и примесью в сторону более полного ее перевода в шлак:



Для уменьшения концентрации примеси в меди необходимо чаще выпускать шлак, не допуская накопления в нем удаляемых элементов.

После окисления примесей концентрация растворенного оксида меди в расплаве может достигать 12 мас. %. Раскисление необходимо для получения плотного и пластичного металла и предотвращения повышенного химического растворения анодной меди в процессе ее дальнейшего электролитического рафинирования. Необходимым условием проведения этой операции является тщательное удаление шлаков с поверхности расплава, в противном случае оксиды примесей восстанавливаются и примеси вновь переходят в расплав металла.

Расплав восстанавливают при помощи твердых (древесина), жидких (мазут) или газообразных (природный газ) реагентов, подаваемых в глубину ванны. Барботирование расплава одновременно приводит к удалению поглощенного SO<sub>2</sub> и других газов, что повышает плотность меди. К окончанию операции концентрация Cu<sub>2</sub>O уменьшается до 0,3...0,5 мас. %.

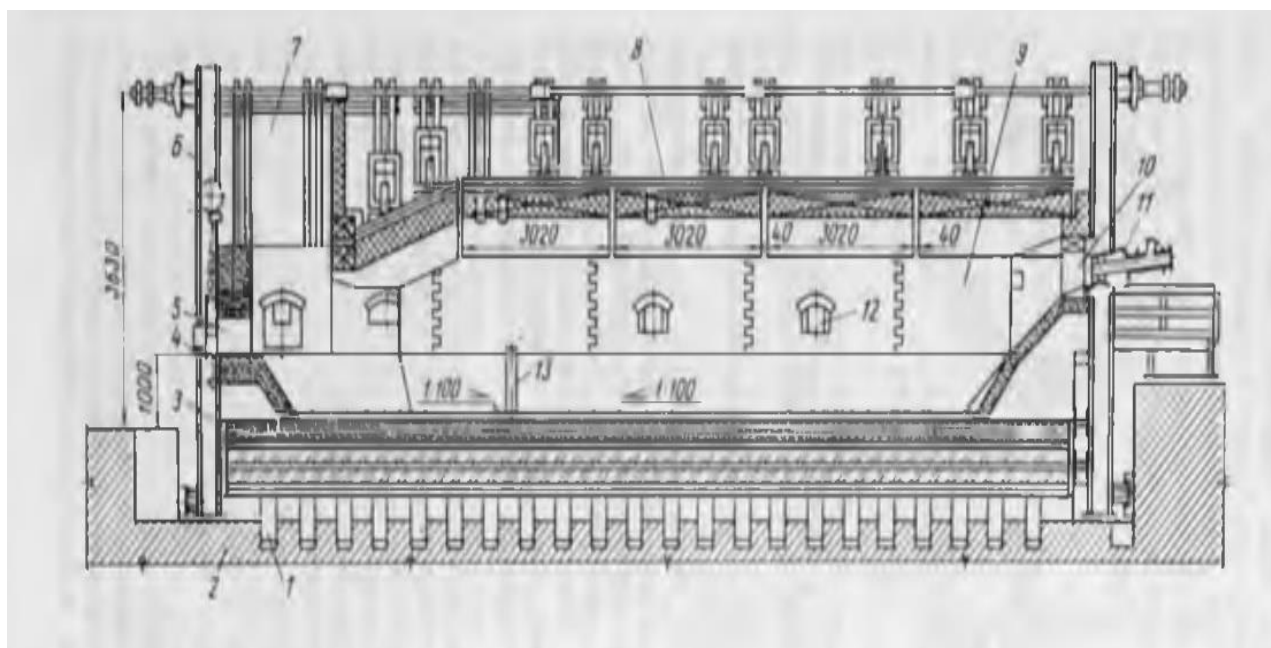
Выход рафинировочных шлаков составляет 2...3 % от массы черновой меди. Ориентировочный состав шлаков (в печи с кислой футеровкой), мас. %: SiO<sub>2</sub> 15...40, Fe 5...10, Cu 35...45, причем значительная часть меди – в виде не отстоявшихся капель металла. В печи с основной футеровкой концентрация меди в шлаках достигает 75 %. Шлаки перерабатывают в конверторах, используя их в качестве холодных материалов.

Медь рафинируют в стационарных отражательных или в поворотных печах вместимостью до 500 т. Топливом рафинировочных печей является качественный (малосернистый) мазут или природный газ. Необходимое требование к топливу – малое содержание в нем серы, поскольку диоксид серы топочных газов загрязняет медь серой.

Ванну печи выкладывают из динасового или периклазошпинелидного кирпича. Стены и подвесной либо распорно-подвесной свод набирают из магнезитового или магнезитохромитового кирпича. В стенах, облицованных снаружи чугунными плитами, устраивают рабочие окна с поднимающимися заслонками. Отопление больших печей часто автоматизировано: топливо и воздух подают в заданном соотношении. Слитки черновой меди загружают механической лопатой, а жидкую медь заливают ковшами с помощью крана.

Печи для огневого рафинирования подобны отражательным печам, используемым для выплавки штейна. Размеры печей, м: длина до 15, ширина до 5, глубина ванны до 0,9; температура в печи 1400...1450 К. Расход топлива – 10...11 % от массы черновой меди (в пересчете на условное топливо).

Рафинированную медь отливают в аноды, предназначенные для дальнейшего электролитического рафинирования. Применяемая для этого карусельная разливочная машина представляет собой горизонтальный круг, на котором установлены медные изложницы. За время движения по кругу металл затвердевает и охлаждается водой из брызгал. Готовые аноды погружают для полного охлаждения в бассейн с водой, а затем отвозят на склад. Разлив автоматизирован. Извлечение меди в анодную медь достигает 99 %.

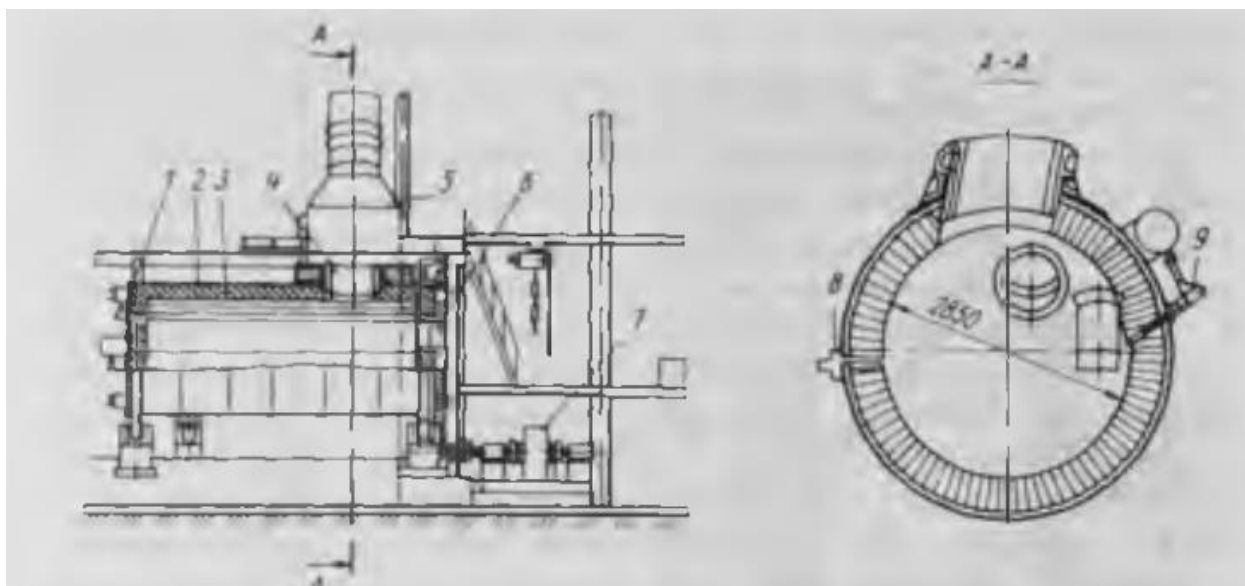


**Рисунок 15 – Стационарная рафинировочная печь**

1 - столбчатый фундамент; 2 — основной фундамент; 3 — лещадь; 4 - откос; 5 — шлаковое окно; 6 — каркас крепления печи; 7 — газоход; 8 - свод; 9 - стены; 10 - горелочное окно; 11 - горелка; 12 - загрузочные (рабочие) окна; 13 - щелевая летка

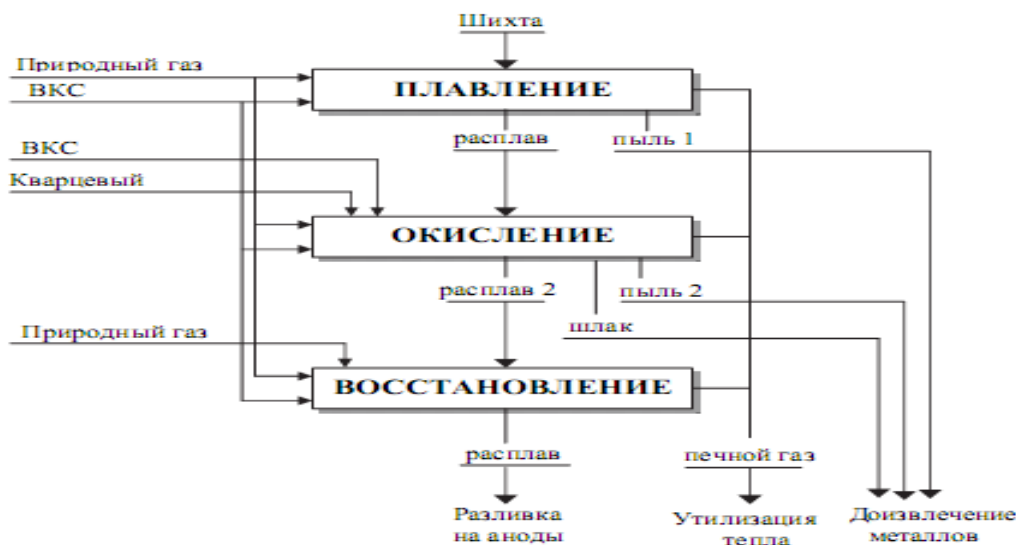
Наклоняющиеся рафинировочные печи конструктивно сходны с горизонтальными конвертерами, но имеют большую вместимость (до 300 т). У таких печей горловина смещена обычно к одному торцу. Ее используют для заливки жидкой черновой меди, загрузки твердых оборотов и отвода отходящих газов. Для выпуска отрафинированной меди со стороны разливочной машины в печи сделана летка диаметром ~ 60 мм. Напор струи жидкой меди регулируется в этом случае углом поворота печи в сторону розлива.

Наклоняющиеся рафинировочные печи имеют ряд преимуществ перед стационарными, но пригодны только для переработки жидкой черновой меди. Загрузка через горловину (с большой высоты) массивных слитков черновой меди приводит к быстрому разрушению футеровки пода.



**Рисунок 16 – Наклоняющаяся рафинировочная печь**

1 — окно для горелки; 2 — кожух печи; Э — футеровка; 4 — горловина; 5 — напыльник; 6 — окно для дразнения; 7 - привод поворота печи; 8 - летка для иеди; 9 — фуриа

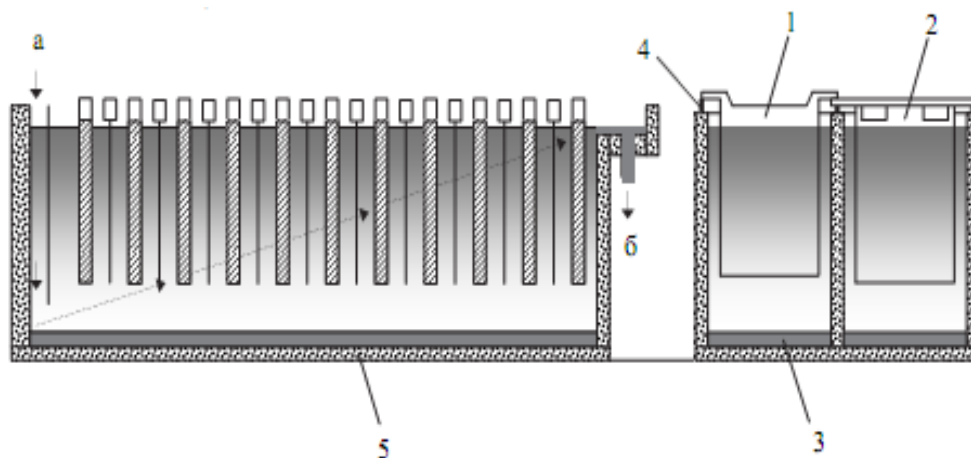


**Рисунок 17 - Технологическая схема огневого рафинирования меди**

## 5. Электролитическое рафинирование меди

Анодная медь содержит еще значительные количества примесей, до, %: 0,2Ni; 0,1S; 0,2Sb; 0,2As; 0,1Pb; 0,15Se + Te; 0,1Au + Ag. Медь после огневого рафинирования разливают на аноды размером 914 × 914 мм и массой 250...320 кг. Аноды имеют толщину 40...50 мм и форму, удобную для подвешивания в электролизной ванне. Катодные матрицы – листы из

титана или нержавеющей стали толщиной 4 мм. Те и другие электроды размещают в электролизной ванне, заполненной раствором медного купороса и серной кислоты



**Рисунок 18 – Конструкция электролизера**

1 – анод; 2 – катодная матрица; 3 – шлам; 4 – электродная шина, 5 – корпус ванны; а – ввод электролита; б – вывод электролита

Ванны для электролиза отливают из железобетона или собирают из стандартных железобетонных плит. Дно набирают из деревянных досок. Вкладыш ванны изготавливают из винипласта или более долговечного листового свинца. Размеры ванны зависят от величины и числа электродов, длина ее бывает 3...6 м, ширина внутри на 120...130 мм больше ширины катодов, глубина 1,0...1,3 м. Общее число электродов до 109; анодов на один меньше, чем катодов.

Для экономии материалов, удобства размещения в цехе и обслуживания ванны соединяют в блоки по 40...50 шт, а иногда и в более крупные. Блоки ставят на железобетонных колоннах высотой до 6 м, это позволяет осматривать и ремонтировать их снизу. Для предупреждения утечек тока ванны устанавливают на фарфоровые или диэлектрические изоляторы. Для удобства обслуживания ванны объединены в серии способом мультипль: ванны соединены последовательно, электроды в ванне – параллельно. Все аноды соединены с положительным, а катоды – с отрицательным полюсом источника постоянного электрического тока. Расстояние между одноименными электродами 8...10 см. Расстояние между анодом и катодом должно быть минимальным, однако исключающим их замыкание. Кроме того, необходима циркуляция раствора для выравнивания его состава.

Электролит непрерывно поступает в каждую ванну из напорных баков, по пути его подогревают паром. Место ввода электролита в ванну находится у одного ее торца внизу, а сливной патрубок – у противоположного сверху. Интенсивность циркуляции обеспечивает обновление раствора в ванне в течение 3...4 ч. Для уменьшения потерь тепла поверхность электролита иногда покрывают поплавками из пластмассы, пластмассовыми пленками или органическими пенами.

При протекании тока через электролизер анод растворяется, медь переходит в раствор, а из него – разряжается на катоде и образует осадок чистого металла. Растворение анода обычно длится 25...30 сут, в анодные остатки (скрап) переходит до 15 % от массы анода, их возвращают в шихту огневого рафинирования меди.

Медь выделяется на матрицах в виде прочного плотного осадка; однако равномерность его роста со временем нарушается, на поверхности появляются неровности, выступы, шишкообразные наросты. Выступающие части растут быстрее: в местах их возникновения сопротивление между анодом и катодом уменьшается. Неровный и неплотный осадок захватывает электролит и плавучий шлам; неравномерность отложения меди иногда вызывает короткие замыкания электродов. Небольшие добавки в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) – столярного клея, желатины и др. – способствуют получению ровных, плотных и чистых катодов. Расход ПАВ составляет от десятых долей грамма до десятков граммов на тонну меди.

Катодный осадок наращивают в течение суток, после чего извлекают из ванны, промывают и сдирают с матрицы при помощи стрип-машины, а матрицы возвращают на рафинирование. При более длительном периоде наращивания увеличивается загрязнение осадка и уменьшается выход меди по току вследствие коротких замыканий межэлектродного пространства дендритами. Катоды промывают, стопируют и направляют потребителю.

Обычная чистота катодов, полученных описанным безосновным способом, 99,995 % (марка М00к). Загрязнение кислородом происходит при плавке и розливе, он понижает пластичность и электропроводность меди, поэтому обычно потребители предпочитают получать катоды.

Основной электрохимический процесс при электролизе меди, протекающий на аноде – растворение меди:



Основная реакция на катоде – восстановление ионов меди



Перешедшие в электролит примеси при потенциале катода не могут разряжаться на нем вместе с ионами меди и поэтому остаются в растворе, накапливаясь в нем. При этом ионы сурьмы (III) и мышьяка (III) окисляются кислородом воздуха и либо выпадают на дно ванны, либо образуют плавучий шлам. Этот шлам и часть электролита захватываются растущим осадком и загрязняют его. В себестоимости меди значительную часть составляют расходы на электроэнергию  $W$ . На практике часть расходуемой энергии тратится на разряд примесей, на потери в побочных цепях, на утечки тока и пр., т.е. практический расход всегда больше теоретического. Соотношение между ними определяется коэффициентом полезного использования тока, или выходом по току.

На практике выход основного металла на катоде всегда ниже теоретического. Отношение массы фактически выделившегося металла к его теоретическому количеству, которое должно было бы выделиться по закону Фарадея, называют выходом по току. Этот показатель выражают обычно в процентах.

Расход энергии  $W$ , кВт·ч/т, рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{U \cdot 1000}{K_{\tau} \mathcal{E}_{\text{Cu}}},$$

где  $U$  – напряжение на ванне, В (0,25-0,3В);

$\mathcal{E}_{\text{Cu}}$  – электрохимический эквивалент меди, 1,186г/А·ч

Выход меди по току и падение напряжения на ванне являются основными показателями эффективного проведения электролиза, во многом зависящего от сопротивления электролита. Удельное сопротивление медного электролита увеличивается с увеличением концентрации меди и уменьшается при добавлении серной кислоты и нагревании, почему электролиз ведут в подкисленном растворе, нагретом до 60...65 °С, обычно содержащем 40...50 г/л меди и 150...200 г/л серной кислоты. Выход по току при рафинировании 94...97 %, расход энергии на 1 т меди 200...400 кВт·ч. оптимальная плотность тока 250-300а/м<sup>2</sup>

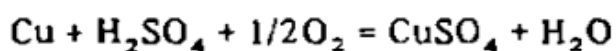
Для уменьшения расхода электроэнергии при электролизе следует иметь наибольший выход меди по току и малое напряжение на ванне. Высокая плотность тока повышает производительность ванн; однако одновременно увеличивается падение напряжения в электролите и возрастает поляризация, а, следовательно, и расход энергии. Поляризацию а, следовательно, и расход энергии компенсируется усиленной циркуляцией электролита, вызывающей взмучивание шлама, загрязнение им катодов и потери с ними драгоценных металлов вследствие захвата частиц шлама растущим осадком.

Катодная медь - основной продукт электролиза - не всегда пригодна для непосредственного использования, особенно в электротехнической промышленности. Поэтому ее расплавляют и разливают в слитки. Раньше переплавку проводили повсеместно в отражательных печах по методу, близкому к огневому рафинированию черновой меди, с получением слитков стандартной формы - вайербарсов.

**Регенерация электролита.** Она необходима для стабилизации состава электролита рафинирования. Примеси, перешедшие в электролит, не могут осаждаться вместе с медью, они накапливаются в нем. Катодный осадок загрязняется главным образом в результате захвата растущим осадком раствора и плавучего шлама. Для предупреждения этого часть электролита периодически удаляют и очищают (регенерируют), а затем снова возвращают в ванны.

В электролит переходит почти на 1 % больше меди, чем осаждается на катоде, в связи с химическим растворением имеющейся в аноде закиси  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также окисления меди под действием кислорода воздуха.

На многих заводах регенерацию электролита совмещают с получением медного купороса. По этому способу отобранный раствор нейтрализуют в присутствии воздуха анодным скрапом или специально приготовленными гранулами меди. В результате протекания реакции раствор обогащается медью и обедняется серной кислотой.



Затем полученный раствор упаривают и направляют в кристаллизаторы, где при охлаждении из него выделяются кристаллы медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Для интенсификации процесс получения медного купороса проводят в вакуумных кристаллизаторах.

Кристаллизацию медного купороса проводят в три стадии. Раствор после третьей стадии процесса, содержащий 50 ... 60 г/л Си, подвергают электролитическому обезмеживанию в ваннах с нерастворимыми анодами. В результате электролиза получают

рыхлый катодный осадок меди, загрязненный мышьяком и сурьмой, который отправляют на медеплавильные заводы, и раствор, содержащий ~ 1 г/л Си.

При электролитическом осаждении из растворов, содержащих менее 10 ... 12% Си, может выделяться очень ядовитый газ - мышьяковистый водород

### Переработка шлама

Примеси, потенциалы которых отрицательнее, чем у меди (Fe, Zn, Ni и др.), растворяются в электролите, а примеси с более положительными, чем у меди потенциалами (Au, Ag и др.) и химические соединения ( $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) выпадают в осадок на дно ванны –шлам.Шлам выгружают при периодической чистке ванн и направляют на переработку с целью извлечь его ценные составляющие селен и теллур.



Рисунок 19 – Технологическая схема электролитического рафинирования меди

### Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретические сведения.
2. Составить принципиальную технологическую схему процесса производства меди.
3. Составить технологические схемы основных переделов согласно варианта задания с описанием основных процессов используемого оборудования и параметров на этих переделах.
4. Оформить отчет.

### Практические задания.



1. Разработать технологическую схему обжига медного концентрата
2. Разработать технологическую схему плавки на штейн
3. Разработать технологическую схему конвертирования штейнов
4. Разработать технологическую схему огневого рафинирования
5. Разработать технологическую схему электролитического рафинирования

#### **Рекомендуемая литература**

1. Расчеты металлургических процессов производства меди: учеб. пособ./ Е.И. Елисеев [и др.]. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012
2. Уткин, Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд.- М.: «Интермет Инжиниринг» 2004. – 438 с.

## Практическая работа №4.

**Тема:** Расчет материальных потоков металлургических процессов

**Цель работы:** Освоить методы расчетов материальных потоков

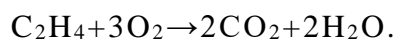
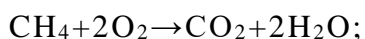
### Теоретические сведения

#### 1. Расчет расхода воздуха и количества дымовых газов при горении природного газа.

Расчет ведем согласно законам стехиометрии.

**Пример.** Расчет ведем на  $100 \text{ м}^3$  природного газа следующего состава, % (объем.):  $\text{CH}_4$ , 15,8  $\text{C}_2\text{H}_4$  и 0,8  $\text{N}_2$ .

При расчете пользуемся законом Авогадро, согласно которому в равных объемах всех газов содержится равное число молекул, что позволяет сразу подсчитать объем потребного кислорода:



Потребуется кислорода,  $\text{м}^3$ :

Для сгорания $\text{CH}_4$ .....	$83,4 \cdot 2 = 166,8$
Для сгорания $\text{C}_2\text{H}_4$ .....	$15,8 \cdot 3 = 47,4$
Всего.....	214,2

С кислородом поступит азота

$$214,2 : 21 \cdot 79 = 805,8 \text{ м}^3.$$

Теоретическая потребность в воздухе

$$214,2 + 805,8 = 1020 \text{ м}^3.$$

Теоретически в продукты сгорания переходит:

$\text{м}^3$	% (объем.)
$\text{CO}_2$ ..... $83,4 + 15,8 \cdot 2 = 115$	10,25
$\text{H}_2\text{O}$ ..... $83,4 \cdot 2 + 15,8 \cdot 2 = 198,4$	17,75
$\text{N}_2$ ..... $805,8 + 0,8 = 806,6$	72,00
Всего..... 1120	100,0

Для расчета фактического расхода воздуха и выхода продуктов сгорания необходимо учесть избыток воздуха, при котором ведется сжигание топлива, и его подсос за счет неполной герметизации аппаратуры.

**Таблица 1. Исходные данные**

№ вар.	% (объемн.) $CH_4$	% (объемн.) $C_2H_4$	% (объемн.) $N_2$
1	82,5	17,2	0,3
2	82,5	17,1	0,4
3	83	16,5	0,5
4	83,5	16,2	0,6
5	83,5	15,8	0,7
6	83,2	16,1	0,7
7	83	16,4	0,6
8	83,4	16,1	0,5
9	82	17,6	0,4
10	81,9	17,8	0,3

## 2. Расчет состава и количества медного штейна.

**Пример.** Предположим, что плавке подвергается 100 кг медного концентрата состава, %: Си 12; Zn 1,5; Fe 35,5; S 43,5;  $SiO_2$  5; CaO 1; прочие 1,5. Требуется рассчитать состав и количество получающегося штейна при плавке в нейтральной атмосфере (вариант 1) и в окислительных условиях (вариант 2).

**Вариант 1.** Плавка в нейтральной атмосфере. Для расчета принимаем: десульфуризация при плавке равна 55 %, извлечение меди в штейн 96 %, цинка 40 %, содержание в штейне прочих 1 %.

При десульфуризации 55 % в штейн перейдет 45 % серы, содержащейся в концентрате, т.е.  $43,5 \cdot 0,45 = 19,575$  кг. Тогда из 100 кг концентрата при среднем содержании серы в медных штейнах, равном 25 % (правило Мостовича), получится  $19,575 : 0,25 = 78,3$  кг штейна.

В штейн перейдет меди  $12 \cdot 0,96 = 11,52$  кг (содержание в штейне 14,7 %), цинка  $1,5 \cdot 0,4 = 0,6$  кг, кислорода  $78,3 \cdot 0,065 = 5,1$  кг (штейн, содержащий ~ 15 % меди, содержит - 6,5 % кислорода), прочих  $78,3 \cdot 0,01 = 0,78$  кг железа (по разности)  $78,3 - (11,52 + 19,58 + 0,6 + 5,1 + 0,78) = 40,72$  кг

Результаты расчета с целью сравнения сведем в табл. 1 после выполнения расчетов по 2-му варианту плавки.

**Вариант 2.** Плоско в окислительных условиях. Для расчета принимаем; получающийся штейн должен содержать 40% меди, извлечение меди в штейн 95%, цинка 60 %, содержание в штейне прочих 1 %, кислорода 3 % (при содержании меди в штейне, равном 40 %).

Количество меди, перешедшей в штейн составит:  $12 \cdot 0,95 = 11,4$  кг.

Общее количество штейна с учетом 40 %-ного содержания меди будет:

$(11,4 \cdot 100) / 40 = 28,5$  кг.

В этом количестве штейна по правилу Мостовича будет содержаться серы:  $28,5 \cdot 0,25 = 7,12$  кг.

Степень десульфуризации в этом случае составит:

$$[(43,5 - 7,12)/43,51] \cdot 100 = 83,6 \text{ \%}.$$

В штейн перейдет: цинка  $1,5 \cdot 0,6 = 0,9$  кг, кислорода  $28,5 \cdot 0,03 = 0,85$  кг, прочих  $28,5 \cdot 0,01 = 0,28$  кг. железа  $28,5 - (11,4 + 7,12 + 0,9 + 0,85 + 0,28) = 7,95$  кг

**Таблица 2. Расчетный состав и количество штейна при плавке медного концентрата в нейтральной (вариант I) и окислительной (вариант II) атмосферах**

Компоненты	Количество штейна			
	Вариант 1 (кг/%)		Вариант 2 (кг/%)	
<b>Cu</b>	11,52	14,7	11,4	40,0
<b>Zn</b>	0,6	0,8	0,9	3,1
<b>Fe</b>	40,72	52,0	7,95	27,9
<b>S</b>	19,58	25,0	7,12	25,0
<b>O<sub>2</sub></b>	5,1	6,5	0,85	3,0
<b>Прочие</b>	0,78	1,0	0,28	1,0
<b>Всего</b>	78,3	100	28,5	100

При сопоставлении результатов расчетов двух вариантов плавки концентрата одного и того же состава в нейтральной атмосфере и в окислительных условиях, приведенных в табл. 1, можно видеть, что, во втором случае увеличение содержания меди в штейне в 2,7 раза (40 14,7) за счет увеличения десульфуризации до 83,6 % ведет к уменьшению во столько же раз его выхода. При этом штейн по сравнению с исходным концентратом в первом случае обогащается всего в 1,2 раза, а во втором степень его обогащения возрастает до 3,3 раза.

Из этого следует, что для получения более богатых штейнов из одного и того же концентрата, необходимо любым способом повышать степень десульфуризации.

В заключение следует обратить внимание на то, что в примере расчеты состава и количества штейна были выполнены двумя возможными способами — по заданной степени десульфуризации (вариант 1) и по заданному содержанию меди в получающемся штейне. Оба способа расчета штейнов являются равноценными.

**Таблица 3. Исходные данные**

№ вар.	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>S</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>CaO</i>	Прочие
1	19	1,1	33,5	39,4	4,5	1	1,5
2	18	1,2	34,1	39,8	4,4	1	1,5
3	17	1,3	34,5	33,9	4,8	1	1,5
4	16	1,4	34,8	40,7	4,6	1	1,5
5	15	1,5	35,8	40,5	4,7	1	1,5
6	14	1,7	36,5	40,1	5,2	1	1,5
7	13	1,6	37,2	40,4	5,3	1	1,5
8	15	1,4	36,0	40,3	4,8	1	1,5
9	14	1,8	36,6	40,5	4,6	1	1,5
10	13	1,7	38,0	40,3	4,5	1	1,5

### 3. Расчет выхода и состава огарка.

**Пример.** Примем, что обжигу подвергается 100 кг концентрата состава, %: *Cu*– 12; *Zn*– 1,5; *Fe*– 35,5; *S*– 43,5; *SiO<sub>2</sub>*– 5; *CaO*– 1; прочие–1,5.

Исходные данные для расчета: степень десульфуризации 80 % окисляется  $\frac{1}{3}$  цинка; в огарке остается  $\frac{2}{3}$  прочих; потерями меди при обжиге пренебрегаем. Тогда количество серы, остающейся в огарке, составит:

$$43,5 \cdot (100 - 80) / 100 = 8,7 \text{ кг.}$$

Количество серы в оставшемся сульфиде цинка

$$(1,5 \cdot \frac{2}{3} \cdot 32) / 65,4 = 0,24 \text{ кг.}$$

Количество потребленного кислорода для окисления цинка в *ZnO*

$$(1,5 \cdot \frac{1}{3} \cdot 16) / 65,4 = 0,06 \text{ кг.}$$

Количество серы, связанной с медью в *Cu<sub>2</sub>S*:

$$12 \cdot 32 / (2 \cdot 63,55) = 3 \text{ кг.}$$

Количество неокислившейся серы, связанной с железом:

$$8,7 - (0,24 + 3) = 5,46 \text{ кг,}$$

тогда количество оставшегося в сульфидной форме железа составит

$$5,46 \times 55,85 / 32 = 9,53 \text{ кг,}$$

а железа, перешедшего в оксидную форму:  $35,5 - 9,53 = 25,97$  кг.

Для окисления железа до *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* потребуется кислорода:

$$25,97(3 \cdot 16) / (2 \cdot 55,85) = 11,16 \text{ кг.}$$

Всего для окисления железа и цинка потребуется  $11,16 + 0,06 = 11,22$  кг кислорода. Тогда в огарке будет содержаться, кг: 12 *Cu*; 1,5 *Zn*; 35,5 *Fe*; 8,7 *S*; 11,2 *O<sub>2</sub>*; 5 *SiO<sub>2</sub>*; 1 *CaO*; 1,0—прочие.

Общая масса огарка будет равна 70,4 кг, т. е. выход огарка от массы исходного концентрата составит 70,4 %. Состав огарка будет следующим, %: 17 *Cu*; 2,1 *Zn*; 50,5 *Fe*; 12,4 *S*; 15,9 *O<sub>2</sub>*; 2,1 — прочие.

Как видно из расчета, степень обогащения огарка медью по сравнению с исходным концентратом невелика и составляет всего  $17,07:12 = 1,4$ .

**Таблица 4. Исходные данные**

№ вар.	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>S</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>CaO</i>	Прочие
1	19	1,1	33,5	39,4	4,5	1	1,5
2	18	1,2	34,1	39,8	4,4	1	1,5

3	17	1,3	34,5	33,9	4,8	1	1,5
4	16	1,4	34,8	40,7	4,6	1	1,5
5	15	1,5	35,8	40,5	4,7	1	1,5
6	14	1,7	36,5	40,1	5,2	1	1,5
7	13	1,6	37,2	40,4	5,3	1	1,5
8	15	1,4	36,0	40,3	4,8	1	1,5
9	14	1,8	36,6	40,5	4,6	1	1,5
10	13	1,7	38,0	40,3	4,5	1	1,5

### **Порядок выполнения работы**

1. Изучить теоретические сведения.
2. Провести расчет в соответствии с индивидуальным заданием
3. Оформить отчет.

### **Рекомендуемая литература**

1.Расчеты металлургических процессов производства меди: учеб. пособ./ Е.И. Елисеев [и др.]. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012

2.Уткин,Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд.- М.: «Интермет Инжиниринг» 2004. – 438 с.

## Практическая работа №5

**Тема:** Расчет материального баланса металлургического процесса

**Цель работы:** Освоить методы расчетов материального баланса

### Теоретические сведения

#### *Расчет материального баланса плавки на штейн.*

**Пример.** Проведем расчет состава и количества отвального шлака и расхода флюсов на плавку.

Расчет проведем для концентрата и штейна, рассмотренных в примере практической работы №4.

Для расчета примем следующие условия:

1. Отвальный шлак должен содержать 36 %  $SiO_2$  и 5 %  $CaO$ .
2. В качестве флюсов используем: кварц (100 %  $SiO_2$ ), известняк ( $CaCO_3$ ), содержащий 56 %  $CaO$  (ост. -  $CO_2$ ).
3. Безвозвратные потери для упрощения расчета не учитываем.

С учетом перешедших в штейн и газы компонентов концентрата в шлак перейдет (см. работу №4 по варианту 2 ):

$Cu$ .....	12-11,4=0,6 кг
$Zn$ .....	1,5-0,9=0,6 кг
$Fe$ .....	35,5-7,9=27,6 кг
$SiO_2$ .....	5 кг
$CaO$ .....	1 кг
Прочие.....	1,5-0,28=1,2 кг
Всего.....	36,0кг

Такой шлак, полученный без добавки флюсов, называется самоплавким. Иногда самоплавкий шлак удовлетворяет требованиям данного вида плавки, и флюсы в этом случае в шихту не добавляют.

Проверим, удовлетворяет ли получающийся самоплавкий шлак заданным условиям. Для этого определим процентное содержание, по крайней мере, двух заданных компонентов. В самоплавком шлаке будет содержаться:  $(5:36,0) \times 100 = 13,4\%$   $SiO_2$  и  $(1:36,0) \times 100 = 2,8\%$   $CaO$ .

Эти цифры говорят о том, что шлак не будет удовлетворять заданным условиям. Для получения шлака, содержащего 36 %  $SiO_2$  и 5 %  $CaO$ , необходимо ввести в шихту флюсы — кварц и известняк.

Расчет флюсов произведем методом балансовых уравнений. Обозначим потребное количество кварца через  $x$ , а известняка через  $y$ .

Тогда масса конечного шлака может быть выражена уравнением  $(36,0+x+0,56y)$  кг, где 36,0 — масса самоплавкого шлака.

В том количестве шлака будет содержаться:  $(36,0+x+0,56y)0,36$  кг  $SiO_2$  и  $(36,0+x+0,56y)0,05$  кг  $CaO$ .

Эти количества двух основных шлакообразующих компонентов в шлаке нужно приравнять к их количествам в исходной шихте. Они соответственно составят:  $(5+x)$  кг  $SiO_2$  и  $(1+0,56y)$  кг  $CaO$ .

Составим балансовое уравнение:

по  $SiO_2$   $(36,0+x+0,56y)0,36=5+x$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{количество } SiO_2 \text{ в шлаке}} \quad \underbrace{\hspace{2em}}_{SiO_2 \text{ в шихте}}$

по  $CaO$   $(36,0+x+0,56y) \cdot 0,05 = 1+0,56y$ .  
 $CaO$  в шлаке                       $CaO$  в шихте

Решив эти два уравнения с двумя неизвестными, получим:  $x=13,3$  кг и  $y=2,75$ кг.

С известняком поступил  $CaO$ :

$$2,75 \cdot 0,56 = 1,54 \text{ кг } CaO.$$

Проверим правильность выполненного расчета, определив состав отвального шлака

	кг	%
<i>Cu</i> .....	0,6	0,9
<i>Zn</i> .....	0,6	1,2
<i>Fe</i> .....	27,6	52,3
<i>SiO<sub>2</sub></i> .....	18,3*	38,2
<i>CaO</i> .....	2,5**	5,3
Прочие.....	1,22	2,0
Всего.....	50,8	100,0

$$*5+13,3=18,3 \quad **1+1,54=2,54.$$

Приведенные выше данные о содержании в конечном шлаке  $SiO_2$  и  $CaO$  говорят о правильности выполненного расчета.

Определим потребность в кислороде для окисления железа, цинка и серы.

Потребность в кислороде, кг:

для окисления <i>Fe</i> в <i>FeO</i> .....	$(27,6/56) \cdot 16=7,9$
для окисления <i>Zn</i> в <i>ZnO</i> .....	$(0,6/65,4) \cdot 16=0,18$
для окисления <i>S</i> в <i>SO<sub>2</sub></i> .....	$(36,38/32) \cdot 32=36,3$
Всего.....	44,4кг

$43,5-7,12=36,38$  43,5кг- содержание серы в концентрате ( работ.№4), 7,12кг- содержание в штейне ( работа№4).

С этим количеством кислорода с воздухом поступит азота:  $(44,4/21)79= 166,8$  кг.

Общее количество воздуха с учетом коэффициента избытка  $\alpha=1,1$  будет равно:  $(44,4 + 166,8) 1,1 =232,3$ кг.

В этом количестве воздуха будет содержаться 45,5 кг кислорода и 171 кг азота.

В технологические газы перейдут  $SO_2$ ,  $N_2$ , избыточный кислород и  $CO_2$ , выделившийся при разложении известняка. Общее количество образовавшихся газов и их состав приведены в табл. 1

**Таблица 1. Количество и состав технологических газов**

Компонент	кг	м <sup>3</sup>	% (объемн.)
$SO_2$	$36,3+36,3=72,6$	$72,6:64 \cdot 22,4=25,4$	15,7
$N_2$	166,8	$166,8:28 \cdot 22,4=133,4$	82,4
$O_2$	$(44,4 \cdot 1,1)-(44,4+0,85)=3,5$	$3,5:32 \cdot 22,4=2,5$	1,5
$CO_2$	$2,75-1,54=1,2$	$1,2:44 \cdot 22,4=0,6$	0,4
Всего:	244,1	161,9	100

По результатам расчетов, практической работы №4, составим предварительный материальный баланс плавки (табл. 2), в котором не учтены топливо и топочные газы, образующиеся при его сжигании.



**Таблица 2. Предварительный материальный баланс плавки, кг**

<b>Материалы и продукты плавки</b>	<b>Всего</b>	<b><i>Cu</i></b>	<b><i>Zn</i></b>	<b><i>Fe</i></b>	<b><i>S</i></b>	<b><i>SiO<sub>2</sub></i></b>	<b><i>CaO</i></b>	<b><i>CO<sub>2</sub></i></b>	<b><i>O<sub>2</sub></i></b>	<b><i>N<sub>2</sub></i></b>	<b>Проч.</b>
Поступило: концентрата	100	12	1,5	35,5	43,5	5	1	-	-	-	1,5
кварца	13,3	-	-	-	-	18,1	-	-	-	-	-
известняка	2,75	-	-	-	-	-	1,54	1,2	-	-	-
воздуха	211,2	-	-	-	-	-	-	-	44,4	166,8	-
Всего	330,5	12	1,5	35,5	43,5	23,1	2,54	1,2	44,4	166,8	1,5
Получено: штейна	28,5	11,4	0,9	7,95	7,12	-	-	-	0,85	-	0,28
шлака	50,8	0,6	0,6	27,6	-	18,3	2,5	-	-	-	1,22
газов	244,1	-	-	-	36,3	-	-	1,2	39,8	166,8	-
Всего	328,1	12	1,47	35,5	43,42	23,1	2,5	1,2	40,65	166,8	1,5

Расхождения в поступившем сырье полученных продуктов составляет 2,4кг это 0,7% допускается расхождение 2кг.

**Таблица 3. Исходные данные**

<b>№ Варианта</b>	<b>Содержание <i>SiO<sub>2</sub></i>,<i>CaO</i> в отвальном шлаке, %</b>		<b>В качестве флюсов используем: кварц (100 % <i>SiO<sub>2</sub></i>), известняк (<i>CaCO<sub>3</sub></i>), содержащий % <i>CaO</i> (ост. - <i>CO<sub>2</sub></i>).</b>
	<b><i>SiO<sub>2</sub></i></b>	<b><i>CaO</i></b>	
1	37	6	56
2	38	7	57
3	39	8	58
4	40	9	56
5	41	5	56
6	36	6	57
7	37	5	56
8	36	6	56
9	38	5	55
10	39	6	56
11	40	7	54
12	41	6	56
13	37	5	55
14	38	4	54
15	39	7	55
16	40	8	55
17	41	4	56
18	36	5	57

### **Порядок выполнения работы**

5. Изучить теоретические сведения.
6. Выполнить расчет в соответствии с индивидуальным заданием.
7. Оформить отчет.

### **Рекомендуемая литература**

1.Расчеты металлургических процессов производства меди: учеб. пособ./ Е.И. Елисеев [и др.]. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012

2. Уткин, Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд.- М.: «Интермет Инжиниринг» 2004. – 438 с.