

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАВЛЕННЯ МІДНО-НІКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТУ НА ШТЕЙН

Ціль роботи:

- *провести процес плавлення мідно-нікелевого концентрату на штейн;*
- *визначити залежність виходу та складу штейну від кількості конвертерного шлаку в шихті та температури плавлення*

Теоретичні відомості

В теперішній час близько 85% первинної міді витягують із сульфідних руд за допомогою пірометалургійних методів. Найважливішою стадією пірометалургійної технології в металургії міді є плавлення на штейн, що здійснюється головним чином у відбивних печах. Плавлення на штейн також ведуть у шахтних і електричних печах. Останнім часом одержують поширення автогенні процеси (плавлення в рідкій ванні, плавлення у зваженому стані й інші).

Мідно-нікелеві концентрати, що надходять на плавлення, містять звичайно 10...35% міді та 6...9% нікелю. Головні компоненти таких концентратів - сульфіди (халькопірит CuFeS_2 , ковелін CuS , пентландит $(\text{Ni,Fe})\text{S}$ та пірит FeS_2) та оксиди, що утворюють шлак (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO).

Під час розплавлення шихти, що складається з концентратів, флюсів і зворотних матеріалів, сульфідні компоненти утворюють сплав сульфідів - штейн, а мінерали порожньої породи та флюсів переходять до сплаву оксидів - шлаку. Внаслідок різної щільності та малої взаємної розчинності штейн і шлак розшаруються й утворюють два рідких шари. Основною метою плавлення на штейн є максимальний перехід міді до штейну.

У відбивних печах можна плавити підсушену сировину та попередньо обпалену шихту. Без випалювання плавлять, як правило, тільки багаті міддю концентрати.

До складу шихти, окрім концентрату, входять флюси, що потрібні для утворення шлаку необхідного складу, та зворотні матеріали - пил і конверторні

шлаки. У цих шлаках міститься багато міді (1,5...3,0 %) та інших кольорових металів. Для їхнього витягування конверторні шлаки часто переробляють у плавильних печах.

У відбивних печах протікають такі головні фізико-хімічні процеси:

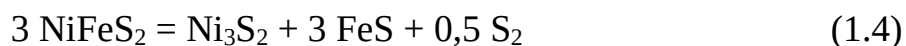
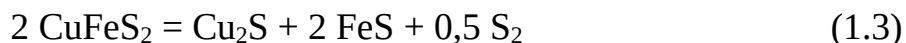
- сушіння шихти, термічне розкладання нестійких хімічних сполук і плавлення найбільш легкоплавких компонентів з утворенням первинних розплавів;
- розчинення тугоплавких компонентів у первинних сульфідних або оксидних розплавах;
- хімічна взаємодія компонентів шихти один з одним і розплавом шлаку;
- розділення рідких продуктів плавлення.

Під час відбивного плавлення шихта лежить нерухомо на укосах, та спіраючись на бічні стіни печі та розплав шлаку, а її нагрівання здійснюється зверху теплотою пічних газів. За таких умов передавання теплоти в шарі шихти й у ванні розплавлених продуктів плавлення відбувається практично тільки за рахунок теплопровідності. Конвективного руху, який обумовлено перепадом температури та різною густиною його верхніх і нижніх шарів, у ванні розплаву не відбувається. Масообмін під час відбивного плавлення зводиться лише до просочування більш важких крапель штейну через розплав шлаку. Як результат цього, відбивні печі мають дуже низьку питому продуктивність, що не перевищує 8 т/м² на добу навіть під час плавлення гарячої випаленої шихти, а також найнижчий тепловий коефіцієнт корисної дії (~ 30%) для пірометалургійних агрегатів.

Близьким аналогом відбивного плавлення є плавлення в електричних печах, яке також має немало недоліків, проте тільки за рахунок перенесення зони виділення теплоти безпосередньо в розплав, вона дозволяє збільшити питому продуктивність до 15 т/м² на добу та підвищити коефіцієнт використання теплової енергії до 50...70%.

Спалювання палива у відбивній печі ведеться з невеликим надлишком повітря ($\alpha = 1,05$), тому шихта практично не окислюється пічними газами.

Видалення сірки під час плавлення сирих і підсушених концентратів відбувається головним чином внаслідок термічної дисоціації вищих сульфідів за реакціями:



Хімічна взаємодія зводиться головним чином до протікання реакцій:



Реакція (3.5) за температури вище 1200⁰C протікає з більшою швидкістю та визначає повноту розкладання магнетиту, що надходить до печі. Головним джерелом магнетиту у відбивних печах є конвертерний шлак.

Загальна десульфуризація під час плавлення не перевищує 55% маси сірки в шихті, причому з цієї кількості за рахунок реакцій (3.1)-(3.3) вилучається більше ніж 80% сірки.

Під час плавлення випалених концентратів ступінь десульфуризації має ще нижче значення (20...25%). У цьому випадку сірка вилучається за реакцією (3.5) та як результат взаємодії компонентів недогарку:



Звичайно під час плавлення концентратів близько 70 % магнетиту розкладається та переходить до шлаку. Магнетит, який є непрореагованим, розподіляється між штейном і шлаком.

Завершальною стадією процесу плавлення є розділення рідких продуктів на два самостійних шари. Ця стадія є самою повільною та визначає продуктивність печі в цілому, а також повноту витягування міді до штейну.

Розрахунки штейну, шлаку та флюсів

Під час даного дослідження приймають, що плавлення на штейн імітує плавлення у відбивних печах. Тому розрахунок зводиться до визначення кількості, складу штейну та шлаку, кількості конверторного шлаку та витрати флюсів.

Послідовність розрахунків є такою.

На плавлення надходить концентрат певного хімічного складу, % (за масою): 16,5 Cu; 7,2 Ni; 2,5 Zn; 30,2 Fe; 35,9 S; 3,2 SiO₂; 1,7 Al₂O₃; 1,0 CaO; 0,6 MgO; 1,2 інші.

Розрахунки здійснюють на 100 г концентрату.

Кількість і склад штейну. Приймають, що концентрація міді в штейні складає 40%. Задають витягування до штейну цінних металів, %: 95 - міді, 85 - нікелю; 40 - цинку. Плавлення ведуть з переробкою конверторного шлаку.

Кількість міді, що переходить до штейну:

$$16,5 \cdot 0,95 = 15,68 \text{ г.}$$

Тоді кількість штейну складає:

$$15,68 : 0,40 = 39,20 \text{ г.}$$

За правилом Мостовича в мідно-нікелевому штейні повинно вміщуватися 25% сірки, тобто:

$$39,20 \cdot 0,25 = 9,80 \text{ г}$$

Ступінь десульфуризації під час плавлення сягає:

$$D = \frac{39,60 - 9,80}{39,60} \cdot 100 = 75,25\% .$$

До штейну переходить нікелю та цинку відповідно:

$$7,20 \cdot 0,85 = 6,12 \text{ г } \text{ або } 15,61\%$$

$$2,50 \cdot 0,40 = 1,0 \text{ г } \text{ або } 2,55\%.$$

Приймають, що вміст інших компонентів у штейні дорівнює 3%, тоді їхня кількість складає:

$$39,20 \cdot 0,03 = 1,17 \text{ г.}$$

Концентрацію кисню розраховують за концентрацією міді в штейні. Згідно даним роботи [1] вона складає 3,02%.

Тоді його кількість:

$$39,20 \cdot 0,0302 = 1,18 \text{ г.}$$

Вміст заліза в штейні визначають за різницею між загальною кількістю штейну та сумою всіх обчислених компонентів.

$$39,20 - (15,68 + 6,12 + 1,0 + 9,80 + 1,18 + 1,17) = 4,25 \text{ г.}$$

Результати розрахунків наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 - Кількість і вміст мідно-нікелевого штейну

<i>Компоненти</i>	<i>Кількість, г</i>	<i>Вміст, %</i>
Мідь	15,68	40,00
Нікель	6,12	15,61
Цинк	0,89	2,55
Залізо	4,25	10,82
Сірка	9,80	25,00
Кисень	1,18	3,02
Інші	1,17	3,00
Разом	39,20	100,00

Кількість штейну, що розраховано вище (табл.3.1), одержано з 100 г концентрату. Під час розрахунків не враховували мідь, що може перейти до штей-

ну із зворотних матеріалів, наприклад, з конверторного шлаку. Цей шлак часто переробляють у плавильних печах для вилучення з нього цінних металів.

Маса штейну за рахунок додаткового витягування міді із зворотних матеріалів збільшується, а його склад практично не змінюється.

Під час розрахунків розглядають конверторний шлак такого складу, % (за масою): 3,2 Cu; 49,0 Fe; 24,5 SiO₂; 20,4 O₂; 2,9 – інші.

Визначають приблизно кількість конверторного шлаку з розрахунку повного окислювання та переведення до шлаку всього заліза, що вміщується у штейні. Під час конвертування 38,40 г штейну, що містить 4,24 г заліза, одержують конвертерний шлак, кількість якого складає:

$$4,25 \cdot 100 / 49,0 = 8,65 \text{ г.}$$

Знаючи кількість і склад конверторного шлаку, розраховують кількість його компонентів і подають до табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Кількість і склад конверторного шлаку

<i>Компоненти</i>	<i>Кількість, кг</i>	<i>Вміст, %</i>
Мідь	0,28	3,2
Залізо	4,25	49,0
Двооксид кремнію	2,12	24,5
Кисень	1,75	20,4
Інші	0,25	2,9
Разом	8,65	100,0

Відомо, що витягування міді з конверторного шлаку складає 75%, тоді кількість міді, що переходить до штейну:

$$\Delta S_{\text{шт}} = 0,28 \cdot 0,75 = 0,20 \text{ г.}$$

Загальна кількість міді в штейні складає

$$\sum Cu_{\text{шт}} = 15,68 + 0,20 = 15,88 \text{ г.}$$

Під час плавлення концентрату з переробкою в печі конверторного шлаку склад штейну та його вміст (див. табл. 1.1) залишаються незмінними. Використовуючи одержані результати, розраховують кількість штейну та його компонентів. Результати розрахунків подають до табл. 1.3.

Таблиця 1.3 - Кількість і склад мідно-нікелевого штейну з урахуванням переробки конверторного шлаку

<i>Компоненти</i>	<i>Кількість, г</i>	<i>Вміст, %</i>
Мідь	15,88	40,00
Нікель	6,20	15,61
Цинк	1,01	2,55
Залізо	4,30	10,82
Сірка	9,92	25,00
Кисень	1,20	3,02
Інші	1,19	3,00
Разом	39,70	100,00

Не враховуючи втрати під час плавлення, кількість заліза, що перейшла до шлаку, визначають за різницею його маси у вихідному концентраті й штейні:

$$30,20 - 4,25 = 25,95 \text{ г.}$$

Умовно приймають, що все залізо в шлаку пов'язане з киснем як вюстит FeO . Тоді кількість вюститу:

$$25,95 \cdot 71,8 / 55,8 = 33,40 \text{ г.}$$

Аналогічно визначають кількість нікелю та цинку відповідно:

$$7,20 - 6,12 = 1,08 \text{ г або як NiO}$$

$$1,08 \cdot 90,7 / 58,7 = 1,68 \text{ г.}$$

$$2,50 - 1,0 = 1,50 \text{ г або як ZnO}$$

$$1,50 \cdot 87,4 / 65,4 = 2,0 \text{ г.}$$

Кількість інших компонентів, що переходять до шлаку:

$$1,20 - 1,17 = 0,03 \text{ г.}$$

Оксиди порожньої породи (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO) переходять до шлаку в кількості, що дорівнює їхньому вмісту в концентраті.

Під час розрахунків кількості та складу шлаку, що одержано без добавлення флюсів, враховують мідь, що втрачають з даним шлаком. Її кількість визначають як різницю між вихідною масою міді в концентраті та масою міді, що перейшла до штейну

$$\text{Cu}_{\text{шл}} = 16,50 - 15,68 = 0,82 \text{ г.}$$

Окрім того, під час розрахунків складу цього шлаку враховують повернення до печі конверторного шлаку. Кількість його компонентів (див. табл. 1.2) додають до відповідного компоненту даного шлаку та розраховують його загальний вихід і склад. При цьому приймають, що все залізо в конверторному шлаку пов'язане з його киснем у вигляді вюститу.

Таблиця 1.4 - Кількість і склад самоплавкого шлаку

Компоненти	Кількість, г	Вміст, %
Мідь	$0,82 + 0,08 = 0,90$	1,85
Оксид нікелю (II)	1,68	3,78
Оксид цинку (II)	2,00	4,50
Оксиа заліза (II)	$33,40 + 4,25^{\bullet} + 1,75^{\bullet} = 39,40$	75,17
Оксид сіліцію (IV)	$3,20 + 2,12^{\bullet} = 5,32$	7,20
Оксид кальцію (II)	1,00	2,25
Оксид алюмінію (III)	1,70	3,83
Оксид магнію (II)	0,60	1,35
Інші	$0,03 + 0,25^{\bullet} = 0,28$	0,07
Разом	52,88	100,00

[•]) з конвертерного шлаку

Кількість міді, що втрачають з конверторним шлаком, визначають як різницю між вихідною масою міді в конверторному шлаку та масою міді, що переходить до штейну:

$$\text{Cu}_{\text{конв.шл}} = 0,39 - 0,25 = 0,14 \text{ кг.}$$

Визначивши сумарну масу всіх компонентів, що утворюють шлак, розраховують їхній вміст у шлаку та результати подають до табл.3.4.

Шлак, що одержують без додавання флюсів, називають самоплавким. Іноді самоплавкий шлак задовольняє вимогам даного виду плавлення. Тоді флюси до шихти не додають.

Як видно з табл. 1.4, самоплавкий шлак містить багато заліза, має велику щільність, що приводить до великих втрат міді та не задовольняє вимогам плавлення.

Для плавлення мідно-нікелевих концентратів у відбивних печах слід вибирати шлак з таким співвідношенням головних компонентів: $\text{FeO} : \text{SiO}_2 : \text{CaO} = (45...50) : (32...38) : (4...6)$.

Приймають, що в шлаку повинно вміщуватися 38% SiO_2 і 6% CaO .

Для збільшення вмісту цих компонентів у шлаку необхідно до шихти додавати кварцового та вапняного флюсів.

Склад кварцового флюсу, %: 91,8 SiO_2 ; 1,0 CaO ; 3,0 FeO ; 4,2 інші.

Склад вапняного флюсу, %: 52,0 CaO ; 2,0 SiO_2 ; 4,3 інші.

Розрахунок необхідної кількості флюсів здійснюють з використанням балансових рівнянь, що складають тільки щодо того компоненту, вміст якого повинно бути збільшено за рахунок добавлення відповідного флюсу.

Позначають необхідну кількість кварцового флюсу через X , а вапняного флюсу – через Y .

Тоді кількість шлаку після добавлення флюсів складає:

$$\sum \text{Ш}_\text{т} = 52,88 + X + 0,592 Y, \quad (1.9)$$

де

52,88 - маса самоплавкого шлаку;

0,592 - сумарна масова частка компонентів вапняного флюсу, що утворює шлак.

Кварцовий флюс цілком переходить до шлаку.

Для визначення значень X та Y складають два балансових рівняння:

- за двооксидом кремнію

$$5,32 + 0,918 X + 0,02 Y = 0,38 (52,88 + X + 0,592 Y), \quad (1.10)$$

де

5,32 - кількість двооксиду кремнію (SiO_2), що поступає із самоплавкого шлаку;

0,918 - кількість двооксиду кремнію, що поступає із кварцового флюсу;

0,02 - кількість двооксиду кремнію, що поступає із вапняного флюсу;

0,38 - необхідна кількість двооксиду кремнію у відвальному шлаку, що одержано після добавлення флюсів до самоплавкого шлаку;

- за оксидом кальцію

$$1,0 + 0,01 X + 0,52 Y = 0,06 (52,88 + X + 0,592 Y), \quad (1.11)$$

де

1,0 - кількість оксиду кальцію (CaO), що поступає із самоплавкого шлаку;

0,01 - кількість оксиду кальцію, що поступає із кварцового флюсу;

0,52 - кількість оксиду кальцію, що поступає із вапняного флюсу;

0,06 - необхідна кількість оксиду кальцію у відвальному шлаку, що одержано після добавлення флюсів до самоплавкого шлаку.

Вирішуючи систему рівнянь, одержують:

$$X = 27,84 \text{ г}; \quad Y = 6,34 \text{ г}.$$

Загальну кількість відвального шлаку обчислюють за допомогою співвідношення (1.9)

$$52,88 + 27,84 + 0,592 \cdot 6,34 = 76,02 \text{ г}.$$

Кількість двооксиду кремнію та оксиду кальцію визначають за допомогою рівнянь (3.10) та (3.11) відповідно:

$$\text{SiO}_2 = 5,32 + 0,918 \cdot 27,84 + 0,02 \cdot 6,34 = 28,89 \text{ г.}$$

$$\text{CaO} = 1,0 + 0,01 \cdot 27,84 + 0,52 \cdot 6,34 = 4,57 \text{ г.}$$

Кількість вюститу розраховують як

$$\text{FeO} = 39,40 + 27,84 \cdot 0,03 = 34,12 \text{ г.}$$

Вихід і вміст відвального шлаку подають до табл. 1.5.

Таблиця 1.5 - Кількість і вміст відвального шлаку

<i>Компоненти</i>	<i>Кількість, г</i>	<i>Вміст, %</i>
Мідь	0,90	3,5
Оксид нікелю (II)	1,68	3,5
Оксид цинку (II)	2,00	3,5
Оксид сіліцію (IV)	28,89	38,0
Оксид кальцію (II)	4,57	6,0
Оксид заліза (II)	34,12	45,8
Оксид магнію (II)	0,60	0,7
Оксид алюмінію (III)	1,70	3,9
Інші	2,10	2,1
Разом	76,02	100,00

Порядок виконання роботи

- 1 Розраховують шихту для плавлення за умов, заданих викладачем.
- 2 Готують наважку концентрату, флюсів і конверторного шлаку, ретельно перемішують шихту та завантажують до попередньо зваженого тигля.
- 3 До печі, що нагріта до необхідної температури, обережно завантажують тигель із шихтою.
- 4 По завершенні витримки протягом 30 хвилин тигель витягають з печі, охолоджують на повітрі до кімнатної температури та зважують.

5 Відділяють продукти плавлення з тиглю та відокремлюють штейн від шлаку.

6 Зважують штейн і за різницею між сумарною масою тигля з продуктами плавлення та масою штейну визначають загальну кількість шлаку.

7 Порівнюють одержані результати з розрахунковими.

8 За своїми результатами та результатами інших бригад будують графіки залежності виходу та складу штейну від кількості конверторного шлаку в шихті та температури плавлення.