

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
ЮЖНО - УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
( национальный исследовательский университет )  
КАФЕДРА «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ФИЗИКО – ХИМИЯ  
МАТЕРИАЛОВ»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой  
Г. Г. Михайлов  
2017 г.

Обезмеживание отвального шлака медеплавильного производства

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ-22.03.01.2017.399.ПЗ ВКР

Руководитель проекта  
д.т.н., профессор  
А.А. Лыкасов  
2017 г.

Автор проекта  
Студент группы П-436  
Д.А. Пономарев  
2017 г.

Нормоконтролер  
к.т.н., профессор  
Ю.С. Кузнецов  
2017 г.

Челябинск 2017

## АННОТАЦИЯ

Пономарев Д.А.

Обезмеживание отвального шлака  
медеплавильного производства.  
Челябинск: ЮУрГУ, П-436, 2017, 24  
с. 11 табл., библиогр.  
список – 16 наим.

Дипломная работа выполнена с целью изучения процесса обезмеживания отвального шлака сульфидной шахтной плавки Карабашского медеплавильного комбината, а также определения наилучших условий для выполнения этого процесса. В дипломной работе были проанализированы состав и свойства шлака. Проведены опыты хлоридовозгоночного обжига в окислительной среде согласно составленной матрице эксперимента. Изучено влияние температуры, концентрации хлоратора  $\text{CaCl}_2$  и времени изотермической выдержки на эффективность процесса.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1.ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Общая характеристика шлаков .....	9
1.2. Образование медного шлака .....	10
1.3. Физико-химические свойства жидкого шлака .....	10
1.4. Физико-механические свойства твердого шлака .....	11
1.5. Химические свойства шлака .....	11
1.6. Способы переработки шлаков .....	12
1.6.1. Хлоридовозгонный обжиг.....	12
1.7. Применение шлаков.....	14
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	16
2.1. План эксперимента .....	16
2.2. Исходный шлак .....	17
2.2.1. Окислительный обжиг шлака при температуре 900 °С в течение 6 часов .....	17
2.3. Основные опыты	
2.3.1. Опыт нулевого уровня: обжиг шлака при температуре 1000 °С в течение 3 часов с добавлением 4 мас. % CaCl <sub>2</sub> .....	18
2.3.2. Опыт №1. Обжиг шлака при температуре 1050 °С в течение 4 часов с добавлением 6 мас. % CaCl <sub>2</sub> .....	18
2.3.3. Опыт №2. Обжиг шлака при температуре 1050 °С в течение 2 часов с добавлением 2 мас. % CaCl <sub>2</sub> .....	18
2.3.4. Опыт №3. Обжиг шлака при температуре 950 °С в течение 2 часов с добавлением 6 мас. % CaCl <sub>2</sub> .....	18
2.3.5. Опыт №4. Обжиг шлака при температуре 950 °С в течение 4 часов с добавлением 2 мас. % CaCl <sub>2</sub> .....	18
2.4. Результаты опытов.....	19
2.5. Обсуждение результатов.....	21
ВЫВОДЫ.....	24
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	25

## ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно потребности человечества возрастают – вырастают объёмы мирового производства, увеличивается расход ресурсов. Чем объёмнее производство, тем больше отходов от него. Отходы надо складировать, что занимает большие территории. Выход из этого – утилизация и повторная переработка отходов. В металлургии основным отходом является шлак. Актуальна одна из главных проблем – утилизации металлургических шлаков, образующихся в больших количествах при производстве металлов. На сегодняшний день в шлаковых отвалах накоплены миллиарды тонн шлаков черной и цветной металлургии, в которых содержится значительное количество недоизвлеченных элементов. Шлаки занимают обширные территории, что оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Экономически и социально выгодно перерабатывать шлак. Так как в шлаке содержится огромное количество полезных элементов, что экономически выгодно для металлургии.

Объектом исследования в работе является шлак сульфидной шахтной плавки Карабашского медеплавильного завода, который содержит большое количество железа – 29 мас.%, следовательно, что шлак представляет интерес для черной металлургии.

Цель дипломной работы – удаление меди из шлака хлоридовозгоночным обжигом в окислительной среде.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Общая характеристика шлаков

Шлак – оксидный расплав (после затвердевания камневидное или стекловидное вещество), обычно покрывающий поверхность жидкого металла при металлургических процессах плавке сырья, обработке расплавленных промежуточных продуктов и рафинировании металлов. Шлак и представляет собой сплав оксидов переменного состава.

Шлаки играют важную роль в физико – химических процессах металлургического производства. Они очищают металл от нежелательных примесей, предохраняют металл от вредного воздействия газовой среды печи. Шлак формируется из пустой породы руды, флюсов, золы топлива, продуктов окисления обрабатываемых материалов, футеровки плавильных агрегатов. Металлургические шлаки могут быть получены в жидком расплавленном состоянии, спекшемся и сыпучем состояниях.

В зависимости от происхождения, в металлургии шлаки подразделяют на шлаки черной и цветной металлургии. В чёрной металлургии шлаки являются, как правило, побочной продукцией. К таким шлакам относятся доменные, сталеплавильные, ваграночные, шлаки ферросплавов. К шлакам цветной металлургии относятся медеплавильные, кобальтоникелевые, свинцовые шлаки, шлаки электротермофосфорного и других производства. В цветной металлургии различают передельные и отвальные шлаки. Передельные содержат повышенные количества ценных металлов. Для извлечения металлов из передельных шлаков их направляют в оборот в один из головных процессов технологические схемы или применяют специальные процессы обработки. В отвальных шлаках концентрируются оксиды металлов, неподлежащих извлечению в металлургической переделе, а также различные примеси и остаточные небольшие количества ценных металлов, доизвлечение которых при данном уровне технологии экономически невыгодно [1].

Шлаки медеплавильного производства по видам металлургических процессов, в результате проведения которых они получаются, могут быть подразделены на шахтные, отражательные, электропечные, конвертерные и шлаки взвешенной плавки. Шлаки имеют самый различный химический состав, определяемый компонентами перерабатываемого сырья и флюсов [2]. Чаще всего шлаки медеплавильного производства представляют собой застывший расплав ферросиликатов с небольшими примесями других оксидов. Медные шлаки состоят из частиц размеров 2 – 0.25 мм. Основным минералом в них является фаялит (до 85 мас. %), включающий до 90 мас. %  $Fe_2SiO_4$ . В состав шлака входят также магнетит (до 5 мас. %), стекло (до 10 мас. %), сульфиды (не более 5 мас. %) [3].

## **1.2. Образование медного шлака**

Медный лак образуется при выплавке штейна и операций конвертирования в пиromеталлургическом производстве меди. При выплавке штейна образуется две несмешивающиеся жидкие фазы – богатый медью штейн и шлак. Шлак, содержащий 0,8 мас. % меди продают как продукт, свойства которого подобны свойствам природного базальта (в кристаллическом состоянии) или обсидиана (в аморфном состоянии).

Шлак сульфидный плавки образуется в результате процессов, целью которых является сульфидирование меди с переводом её в штейн и одновременное ошлакование большей части железа. Для этого шихту, состоящую из сульфидной руды, флюсов и топлива, подвергают плавке в интервале 1300-1600<sup>0</sup>С. Температура зависит от типа исходной шихты, в которой основное содержание это оксиды железа и меди, а также некоторое количество оксидов алюминия, кальция, магния и кремния. При плавлении добавляют кремнезём для более полного перевода меди в штейн, что имеет место для концентрации кремнезёма в шлаке, близкой к насыщению. Он взаимодействует с оксидами, образуя прочные силикаты. Так же как и медь сульфидизируются и переходят в штейн цветные металлы, такие как кобальт, никель [4].

## **1.3. Физико-химические свойства жидкого шлака**

Физико-химические свойства шлаков оказывают решающее влияние на процессы образования и разделения фаз, а следовательно, на потери меди и её извлечение в штейн при плавке медных руд и концентратов. Кроме того, свойства шлаковых расплавов также оказывает большое значение в процессах переработки шлаков. К основным физико-химическим свойствам шлаков относятся плотность, поверхностное натяжение, вязкость, электропроводность и температура плавления. В таблице 1.1 представлены количества механических и растворенных потерь меди в шлаке медеплавильного производства [2].

Таблица 1.1 – Количество механических и растворенных потерь меди в шлаках медеплавильного производства.

Межфазное натяжение $\sigma$ , мН/м	Вязкость $\eta$ , Па . с	Исходное содержание меди, мас. %	Потери меди, мас. %	
			Механические	Растворенные
78	0,67	0,48	0,27	0,21

Плотность шлаков должна быть минимально допустимой для конкретного металлургического процесса. Реальные шлаковые расплавы плавятся при 1100-1250<sup>0</sup>С. При меньшей температуре плавления шлака достигается большая производительность печи. Температура плавления шлака медеплавильного производства (КБМК, шахтная плавка) составляет  $T_{пл} = 1100$  <sup>0</sup>С. Температурная зависимость плотности жидких шлаков  $\rho = f(T) = 4940 - 1,09T$ , кг/м<sup>3</sup>. Вязкость шлаковых расплавов определяют скорость отстаивания металлосодержащей фазы. При увеличении вязкости шлаков существенно возрастают механические потери ценных металлов со шлаками. Большую роль в металлургических плавках играют поверхностные свойства шлаковых расплавов и особенно межфазное натяжение на границе раздела шлак – штейн. При низком межфазном натяжении происходит хорошее взаимное смачивание жидких продуктов плавки, что приводит к замедлению процесса их отстаивания и увеличению потерь металлов. Температурная зависимость поверхностного натяжения жидких шлаков  $\sigma = f(T) = 430 - 0,07T$ , мН/м [2].

#### 1.4. Физико-механические свойства твердого шлака

Шлак, охлажденный на воздухе, имеет темный цвет и стекловиден. Плотность варьируется в зависимости от содержания железа: 2800 – 3800 кг/м<sup>3</sup>. Гранулированный медный шлак более пористый и, следовательно, имеет более низкий насыпной вес и более высокие абсорбционные способности, чем медный шлак, охлажденный на воздухе.

#### 1.5. Химические свойства шлака

Химический состав шлака зависит напрямую от типа печи или процесса производства. В таблице 1.2 представлен химический состав шлака медеплавильного производства (Карабашский медеплавильный комбинат, шахтная плавка) [2].

Таблица 1.2 – Химический состав шлака медеплавильного производства (КБМК, шахтная плавка)

Оксид	SiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
мас. %	38,9	44,8	6,7	2,6	7

Дополнительная информация о химическом составе шлака сульфидной плавки Карабашского медеплавильного комбината была получена в настоящей работе и представлена в экспериментальной части работы.

## 1.6. Способы переработки шлаков

Способы переработки шлаков медеплавильного производства характеризуются большой технологической сложностью, комплексной направленностью и значительными капитальными и эксплуатационными затратами. Один из них (флотационный) позволяет перерабатывать только твердые шлаки, другой (пирометаллургический) – как твердые, так и жидкие. Некоторые из них, например флотация уже нашла широкое промышленное применение, многие другие прошли полупромышленные испытания [2].

### 1.6.1. Хлоридовозгонный обжиг

Суть хлорирующего обжига медьсодержащего шлака заключается в том, чтобы перевести содержащиеся нерастворимые фазы (сульфиды, оксиды) металлов в растворимые типа MeCl<sub>2</sub> или летучие соединения. Образовавшиеся хлориды выщелачивают из огарка водой или улавливают в системах пылеулавливания после конденсации. Для этого к шлаку добавляется некоторое количество хлоратора. Самые активные хлораторы – это Cl<sub>2</sub>, HCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, KMgCl<sub>3</sub>. Наиболее активный из этого ряда хлораторов – газообразный хлор, но при температурах выше 700 °С, активность хлора и хлористого водорода одинаковы и экономически целесообразнее применять именно HCl.

Хлориды многих металлов обладают высокой упругостью паров при температурах 300 – 1000 °С. Хлорирование возможно проводить без расплавления руды, концентратов или шлака.

Хлорирование протекает по следующим реакциям:





Хлорирование чистыми хлором или хлористым водородом применяется, как правило для богатого металлами сырья. Для хлорирования сравнительно бедного металлами сырья применяют твердые хлораторы в печах с хорошим перемешиванием сырья, например, в печах кипящего слоя.

Применение твердого хлоратора увеличивает расход топлива, так как повышает общую массу шихты примерно на 10-35%, к тому же необходима дополнительная энергия на разложения хлоратора с выделением хлора [14].

В работе [5] описаны результаты опытов по хлоридовозгоночному обжигу в окислительных средах.

Для проведения лабораторных опытов использовалась вращающаяся лабораторная печь. В таблице 1.3 представлены варьируемые параметры при проведении лабораторных опытов. В качестве хлоратора использовался  $\text{CaCl}_2$ , который можно регенерировать.

Таблица 1.3 – Варьируемые параметры при проведении лабораторных опытов по хлоридовозгоночному обжигу

Температура, К	1223	1273
Время изотермических выдержки, мин	90	150
Расход $\text{CaCl}_2$ , %	4	6

В этой технологии степень очистки шлаков от цветных металлов существенно превышает степень очистки при электротермии и флотации, кроме того удаляется сера и полученное при восстановлении железо содержит приемлемое количество меди. Скорость возгонка цинка выше, чем меди, несмотря на более высокое давления пара хлорида меди. Это объясняется тем, что цинк содержится в виде  $\text{ZnO}$ , а  $\text{Cu}$  в виде  $\text{Cu}_2\text{S}$  и для его хлоридовозгонки нужно промежуточное окисление. Худшие показатели отгонки у серебра связаны с более низким парциальным паров хлорида [5].

При хлоридовозгоном обжиге при высоких температурах (1473 К и выше) степень возгонки цветных и благородных металлов повышается по сравнению с обжигом при 1273 К [5].

В другом источнике говорится [6]: для достижения высокой (> 95%) степени хлоридовозгонки меди процесс необходимо проводить при температурах 1200 – 1300 К.

Увеличение в шихте количества воды блокирует хлорирование железа и позволяет увеличить хлоридовозгонку меди. Степень хлоридовозгонки меди  $\geq 95\%$  при минимальной хлоридовозгонке железа ( $\leq 0,1\%$ ) может быть достигнута при 1300 К, содержании 3,1 – 5,8% воды и 2 – 3,68% кислорода [6].

Скорость процесса зависит от скорости массо переноса, от количества  $\text{CaCl}_2$  и температуры. Скорость увеличится при повышении температуры

и содержания  $\text{CaCl}_2$ . Механизм восстановления связан с диффундированием меди в зону реакции на поверхность  $\text{CaCl}_2$ , на которую существенно влияет температура и величина реакционной поверхности, которая объясняется количеством  $\text{CaCl}_2$ .

В работе [16] проведён хлоридовозгонный обжиг без предварительного окисления. Исходное содержание меди в шлаке было 0,132 мас. %, а после проведения экспериментов содержание меди в шлаке либо увеличилось, либо уменьшилось, но совсем не значительно. Автор объясняет это тем, что опыты проводились при низкой температуре и малого времени выдержки, то есть неудачно выбраны интервалы варьирования.

В работе [15] была рассчитана энергия Гиббса реакций взаимодействия  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{CaCl}_2$ . Получено, что  $\text{Fe}$  (II) хлорируется  $\text{CaCl}_2$ , а  $\text{Fe}$  (III) – не хлорируется.

## 1.7. Применение шлаков

При содержании металлов в шлаках в количествах, при которых их извлечение оказывается экономически нецелесообразным, шлаки находят различные применения в различных отраслях. Благодаря своим физико-механическим и химическим свойствам, шлаки используются при производстве различных видов продукции. Цементная промышленность является наиболее крупным потребителем шлака, который используется как активная минеральная добавка при производстве шлакопортландцемента и в меньшей мере как сырьевой компонент при производстве цементного клинкера [9].

Наряду с гранулированными шлаками основными видами шлаковой продукции является шлаковая пемза, щебень, качество которых регламентируется действующими стандартами и техническими условиями. Гранулированные шлаки находят широкое применение в гражданском и промышленном строительстве. Гранулированные шлаки используются для изготовления мелкозернистых бетонов, которые применяются в тонкостенных железобетонных и армоцементных конструкциях и при изготовлении специальных изделий [3].

Щебень из шлака является эффективным заполнителем для бетона. Он улучшает некоторые технологические характеристики бетонной смеси. Шлаковый щебень имеет высоко развитую, шероховатую, пористую и чистую поверхность. Раствор плотно заполняет неровности шлаковой поверхности, а жидкая фаза его проникает в поры щебня на глубину 0,1-0,3 мм.

Шлаковая пемза используется для изготовления легких бетонов. Бетон на этом заполнителе характеризуется более высокой плотностью и меньшей теплопроводностью по сравнению с равнопрочным легким бетоном на других пористых заполнителях, например керамзитобетоне. Кроме того, шлакопемзобетон обладает более высоким модулем упругости

и повышенной прочностью на растяжение по сравнению с керамзитобетоном [9].

Кроме того из шлаков могут быть изготовлены материалы отделки подземных сооружений метрополитена, канализационных тоннелей, шахтных отводов, колодцев, коллекторов, (облицовочные плиты, блоки для мостовых опор, плиты для подпорных стен и др.), изделия для обустройства магистральных трубопроводов, контейнеры цельнолитых для хранения радиоактивных отходов или высокотоксичных химических отходов [10].

Шлаки являются эффективным заменителем природных каменных материалов, используемых для строительства и ремонта автомобильных дорог. Шлаковый щебень по свойствам не уступает, а иногда и превосходит щебень твердых пород.

Возможно использование гранулированного шлака в качестве компонента керамических связок. Было установлено, что использование медного шлака вместо фритты (стеклянной смеси) привело к улучшению механических служебных свойств керамических абразивных кругов.

Медный шлак был исследован для определения возможности его использования в пескоструйной обработке или при производстве абразивного инструмента. Было установлено, что некоторые свойства медного шлака, например, способность его зерен выдерживать нагрузку и их геометрическая форма подобны характеристикам традиционных абразивных материалов можно использовать при изготовлении в абразивных инструментах для обработки цветных металлов, дерева или пластика. В этих случаях производительность приближается к показателям инструмента из карбида кремния.

Медный шлак использовали в качестве связующего вещества при производстве шлифовальных кругов. Важные свойства таких кругов – предел прочности, режущие характеристики, срок службы и состояние рабочей поверхности показали преимущества использования связки на основе шлака вместо керамической. Так как эти круги имеют более низкую пористость рабочей поверхности, то достигается большая эффективность шлифования и уменьшаются затраты энергии [11,12].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предыдущих исследованиях [15,16] было установлено, что хлорирование шлака  $\text{CaCl}_2$  на воздухе в стационарном режиме не эффективно. Это объясняется либо выбранным режимом, либо наличием в шлаке вещества, связывающего значительную часть хлоратора ( $\text{CaCl}_2$ ). По оценкам автора работы [15] такими веществами являются соединения двухвалентного железа. При этом отмечается, что оксид трёхвалентного железа с  $\text{CaCl}_2$  не реагирует и предварительное окисление шлака возможно повысит эффективность его обезмеживания. Проверка этого предположения и являлась целью настоящего исследования.

### 2.1. План эксперимента

В таблице 2.1 представлен план основных опытов в натуральном масштабе, в таблице 2.2 – план в кодовом масштабе, а в таблице 2.3 – интервалы варьирования.

Таблица 2.1 – План в натуральном масштабе

Опыт п/п	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{CaCl}_2, \text{ мас. } \%$	Время выдержки, час	$y, \text{ мас. } \%$
1	1050	6	4	0,021
2	1050	2	2	0,053
3	950	6	2	0,050
4	950	2	4	0,086

Таблица 2.2 – План в кодовом масштабе

Опыт п/п	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	+	+	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	-	-	+

Таблица 2.3 – Интервалы варьирования

	-1	$X_0$	+1
$T, ^\circ\text{C}$	950	1000	1050
Добавка $\text{CaCl}_2$ , мас. %	2	4	6
Время выдержки, час	2	3	4

## 2.2. Исходный шлак

В опытах использовался шлак сульфидной шахтной плавки Карабашского медеплавильного комбината. Элементный состав шлака по данным химического анализа представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Элементный состав шлака

Элемент	Fe	Al	Ca	Si	Ni	Zn	Cu	O
мас. %	29,71	3,22	9,43	15,35	0,036	1,06	0,26	40,93

### 2.2.1. Окислительный обжиг шлака при температуре 900 °С в течение 6 часов

В чашку поместили шлак, предварительно измельчив и перемешав в ступке. Далее чашку с образцом поместили в муфельную печь, нагрели до 900 °С и выдерживали в течение 6 часов при данной температуре. Продукт обжига остывал на воздухе. Полученный образец измельчили в ступке и отправили на химический анализ.

В таблице 2.5 представлены результаты химического анализа.

Таблица 2.5 – Результаты химического анализа

Элемент	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Si	Zn
мас. %	4,09	2,65	0,22	34,17	0,62	0,6	17,85	1,94

Эксперимент показал, что обжиг шлака при температуре 900 °С в течение 6 часов практически не изменяет элементный состав исходного шлака. По данным микрорентгеноспектрального анализа зёрна покрыты слоем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  толщиной 1 - 2 мкм.

## **2.3. Основные опыты**

### **2.3.1. Опыт нулевого уровня: обжиг шлака при температуре 1000 °С в течение 3 часов с добавлением 4 мас. % CaCl<sub>2</sub>**

В чашку поместили смесь шлака и CaCl<sub>2</sub>, предварительно измельчив и перемешав в ступке. Далее чашку с образцом поместили в печь, нагрели до 1000 °С и выдерживали в течение 3 часов при данной температуре. Продукт обжига остывал на воздухе. Полученный образец измельчили в ступке и проанализировали. Содержание меди в полученном продукте - 0,050 мас. %.

### **2.3.2. Опыт №1. Обжиг шлака при температуре 1050 °С в течение 4 часов с добавлением 6 мас. % CaCl<sub>2</sub>**

Смесь шлака и хлоратора обжигалась в керамической чашке, предварительно измельчив и перемешав в ступке. Чашку нагревали в муфельной печи до 1050 °С и выдерживали при данной температуре 4 часа. После чего их охлаждали на воздухе.

Полученные продукты измельчили в ступке и подвергли химическому анализу. По данным анализа содержание меди в образце составило 0,021 мас. %.

### **2.3.3. Опыт №2. Обжиг шлака при температуре 1050 °С в течение 2 часов с добавлением 2 мас. % CaCl<sub>2</sub>**

Методика аналогична описанной в пункте 2.3.2.

По данным анализа содержание меди в шлаке после хлорирования составило 0,053 мас. %.

### **2.3.4. Опыт №3. Обжиг шлака при температуре 950 °С в течение 2 часов с добавлением 6 мас. % CaCl<sub>2</sub>**

Методика аналогична описанной в пункте 2.3.2.

По данным анализа содержание меди в шлаке после хлорирования составило 0,050 мас. %.

### **2.3.5. Опыт №4. Обжиг шлака при температуре 950 °С в течение 4 часов с добавлением 2 мас. % CaCl<sub>2</sub>**

Методика аналогична описанной в пункте 2.3.2.

По данным анализа среднее содержание меди в полученном продукте после хлорирования составило 0,086 мас. %.

## 2.4. Результаты опытов

Для оценки влияния выбранных факторов на обезмеживание шлака используем линейную математическую модель, описываемую уравнением

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3.$$

Для расчётов коэффициентов  $b_i$  уравнения регрессии нужна вторая матрица (план в кодовом масштабе).

Значение свободного члена  $b_0$  определяется по формуле:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^n y_u}{N},$$

где  $u$  – номер опыта.

Согласно, опытными данным приведённым в таблице 2.1,  $b_0 = 0,053$ .

Значение остальных коэффициентов уравнения регрессии рассчитывали по формуле

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^n y_u x_{iu}}{N},$$

где  $i$  – номер столбца матрицы.

$$b_1 = [ (+1)*0,021+(+1)*0,053+(-1)*0,050+(-1)*0,086]/4 = -0,016;$$

$$b_2 = [ (+1)*0,021+(-1)*0,053+(+1)*0,050+(-1)*0,086]/4 = -0,017;$$

$$b_3 = [ (+1)*0,021+(-1)*0,053+(-1)*0,050+(+1)*0,086]/4 = 0,001.$$

Коэффициенты указывают степень влияния факторов на параметры оптимизации при переходе с нулевого на верхний или нижний. Чем больше коэффициент  $b_i$ , тем сильнее оказывает влияние фактор  $x_i$ , при котором находится данный коэффициент в уравнении регрессии. При положительном значении коэффициента увеличение фактора приводит к увеличению параметра оптимизации, а при отрицательном – к уменьшению [7].

Таким образом, искомое уравнение имеет вид:

$$y = 0,053 - 0,016x_1 - 0,017x_2 + 0,001x_3.$$

Значимость полученных коэффициентов оценивается из условия  $|b_i| > \Delta b_i$ , где  $\Delta b_i$  – доверительные интервалы коэффициентов. Для расчёта  $\Delta b_i$  необходимо определить дисперсию и среднеквадратичную ошибку опыта по следующим формулам:

$$S^2(y) = \frac{\sum_{u=1}^n \Delta y_u^2}{f},$$

$$S(y) = \sqrt{S^2(y)}.$$

В этих формулах знаменатель  $f$  представляет собой число степеней свободы при определении дисперсии опыта и определяется как  $n - 1$ , где  $n$  – число опытов в основном уравнении [7].

Данные для расчёта среднеквадратичной ошибки представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Данные для расчёта среднеквадратичной ошибки

$y_{0u}$	$\Delta y_u =  y_{0u} - y_{0\text{ср.}} $	$\Delta y_u^2$
0,08	-0,006	$36 \cdot 10^{-6}$
0,089	0,003	$9 \cdot 10^{-6}$
0,088	0,002	$4 \cdot 10^{-6}$

Дисперсия опытов  $S^2(y)$  (разброс данных относительно нулевого уровня):

$$S^2(y) = \frac{\sum_{u \neq 1}^n \Delta y_u^2}{f_1} = \frac{49 \cdot 10^{-6}}{2} = 24,5 \cdot 10^{-6},$$

а среднеквадратичная ошибка опытов:

$$S(y) = \sqrt{S^2(y)} = \sqrt{24,5 \cdot 10^{-6}} = 0,005.$$

Дисперсия в определении коэффициентов определяется по формуле:

$$S^2(b_i) = \frac{S^2(y)}{N},$$

где  $N = 3$  количество опытов.

Подставляя в формулу значение  $S^2(y)$ , получаем  $S^2(b_i) = 8,17 \cdot 10^{-6}$ .

Таким образом, среднеквадратичная ошибка в определении коэффициентов:

$$S(b_i) = \sqrt{S^2(b_i)} = 0,003.$$

Определяем доверительные интервалы коэффициентов по следующей формуле:

$$\Delta b_i = \pm t_{\alpha, N} * S(b_i);$$



где  $\pm t_{\alpha, N}$  - критерий Стьюдента, который при  $\alpha = 0,05$  и  $N = 3$  равен 3,18. Следовательно,  $\Delta b_i = \pm 3,18 * 0,003 = \pm 0,01$ . Сравнивая коэффициенты регрессии с их доверительным интервалом, видим, что условие статической значимости выполняется только для  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$  и не выполняется для коэффициента, характеризующего влияние времени изотермической выдержки при хлорировании.

## 2.5. Обсуждение результатов

В работе при исследовании хлорирующего обжига предварительно окисленного шлака в окислительной среде был использован метод математического планирования эксперимента. Выбраны следующие параметры опытов: температура – 950, 1000 и 1050 °С; концентрация хлоратора – 2, 4 и 6 мас. %; время выдержки – 2, 3 и 4 часа. Нулевой уровень эксперимента соответственно 1000 °С, 4 мас. % и 3 часа выдержки.

Проведены и проанализированы опыты нулевого и основного уровня. Результаты этих опытов показывают, что содержание меди в шлаке после хлоридовозгоночного обжига в окислительной среде существенно уменьшается. Это, по-видимому, объясняется тем, что в результате предварительного окисления шлака, поверхность его покрывается слоем оксида Fe ( III ), который не взаимодействует с хлоратором и медь получает доступ к поверхности  $\text{CaCl}_2$ .

Полученные данные описали линейной зависимостью содержания меди в шлаке от температуры ( $x_1$ ), количество  $\text{CaCl}_2$  ( $x_2$ ) и времени изотермической выдержки ( $x_3$ ):  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 = 0,053 - 0,016x_1 - 0,017x_2 + 0,001x_3$ , где  $y$  – содержание меди в шлаке после хлорирования, а  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  – варьируемые параметры системы в кодовом масштабе. Статистически значимыми являются  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$ . При этом линейная модель оказалась корректной и адекватной. Коэффициенты  $b_1$  и  $b_2$  отрицательные, что говорит о возможном повышении температуры и концентрации хлоратора для понижения содержания меди в шлаке.

Микрорентгеноспектральным анализом было определено содержание меди в исходном окисленном шлаке и в шлаке с добавлением  $\text{CaCl}_2$ . Образцы шлака перемешивали с эпоксидным клеем и помещали в формы. Высохшие образцы обрабатывали их поверхность на шкурках с различной грубостью, на дисках с алмазным покрытием и «алмазными» пастами.

Микрорентгенография шлифованного зерна исходного окисленного шлака представлена на рисунке 1, а результаты анализа в таблице 2.6.

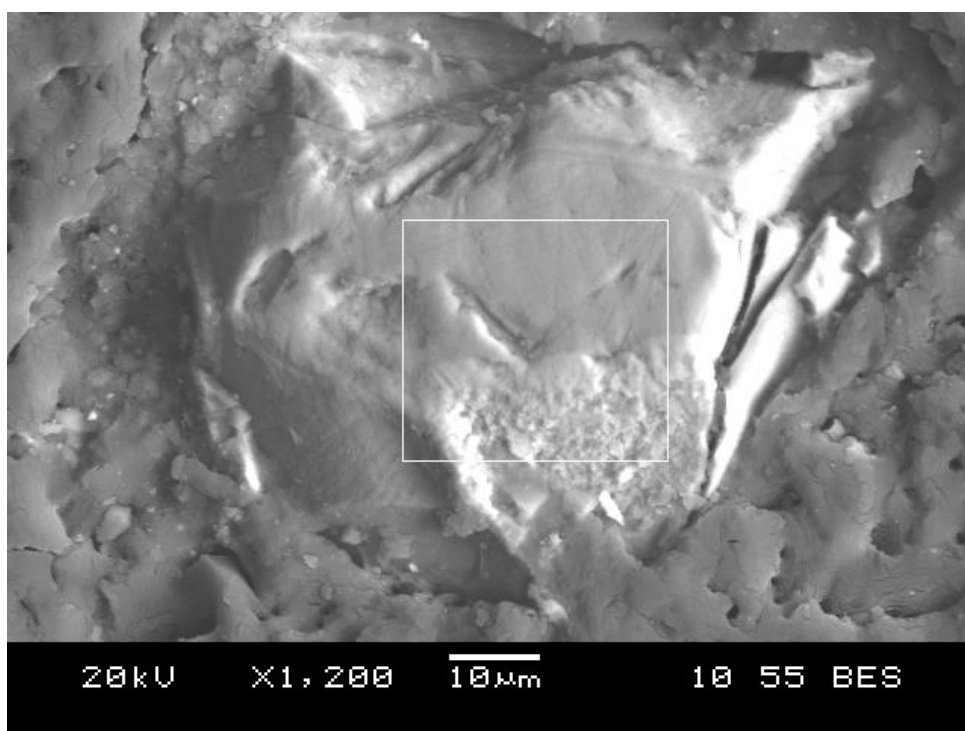


Рисунок 1. Микрофотография зерна исходного шлака

Таблица 2.6 — Результат микрорентгеноспектрального анализа (мас.%) исходного шлака

O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Итого
23,77	0,86	1,11	4,6	2,45	9,74	0,81	54,43	0,48	1,76	100
29,83	1,53	-	2,25	-	1,58	1,26	60,61	0,74	2,19	100

Результаты микрорентгеноспектрального анализа окисленного шлака с добавлением  $\text{CaCl}_2$  представлены на рисунке 2 и в таблице 2.7.

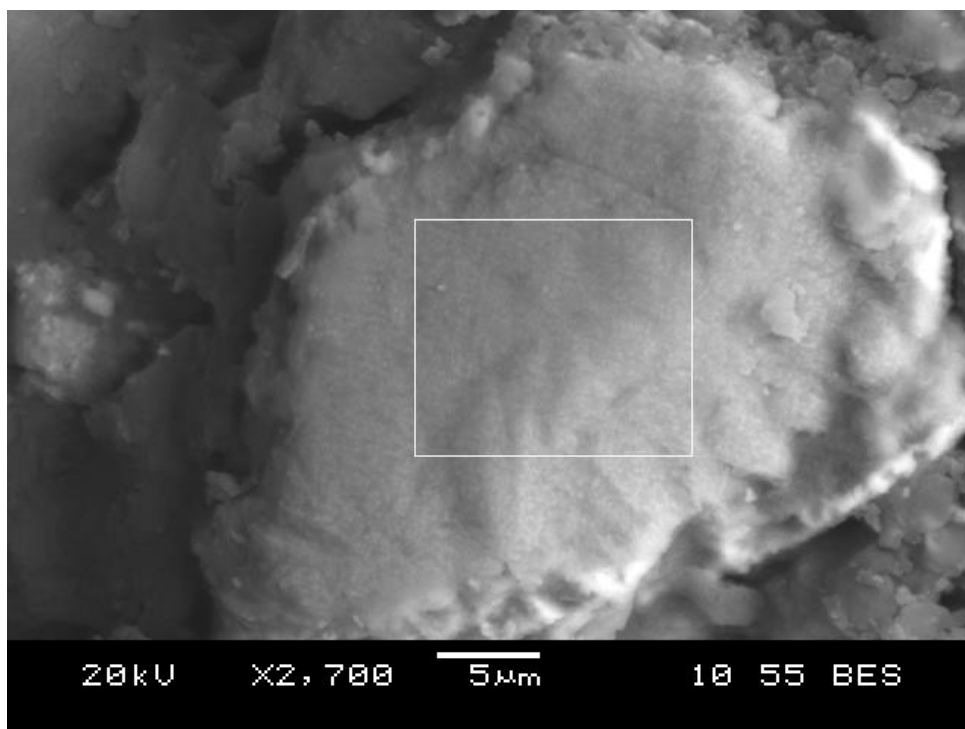


Рисунок 2. Микрофотография зерна шлака с добавлением  $\text{CaCl}_2$

Таблица 2.7 — Результат микрорентгеноспектрального анализа (мас.%) шлак с добавлением  $\text{CaCl}_2$

O	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cu	Итог
35,16	2,2	11,05	0,57	14,06	0,65	36,31	-	100
41,41	1,82	16,5	-	20,45	-	19,82	-	100

Анализ показал, что содержание меди после добавление хлоратора практически стало равным нулю. Медь обнаруживалась в небольшом количестве только внутри зёрен шлака.

Следует отметить, что в наших опытах наибольшее обезмеживание шлака было достигнуто при хлоридовозгонном обжиге в окислительной среде при содержании хлоратора  $\text{CaCl}_2$  6 мас. %, температуре обжига 1050 °C и времени изотермической выдержки при хлорировании 4 часа.

## ВЫВОДЫ

1. Составлен литературный обзор о свойствах шлаков, включая шлак сульфидной плавки, областях их применения и способах переработки.
2. Предварительным окислением отвального шлака Карабашского медеплавильного комбината с содержанием меди  $\sim 0,22$  мас. % получен продукт, зёрна которого покрыты слоем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  толщиной 1 – 2 мкм.
3. Используя математическое планирование, составлен план эксперимента и проведены опыты по хлорированию шлака  $\text{CaCl}_2$  в окислительной среде. Выведено уравнение зависимости содержания меди в обожжённом шлаке от выбранных параметров окислительно-хлорирующего обжига температуры ( $x_1$ ), количество хлоратора ( $x_2$ ) и времени изотермической выдержки ( $x_3$ ):  $y = 0,053 - 0,016x_1 - 0,017x_2 + 0,001x_3$ . Уравнение является адекватным, корректным и может использоваться для поиска направления дальнейших исследований.
4. Установлено, что хлорирующим обжигом предварительно окисленного шлака удастся существенно снизить содержание меди в шлаке. При температуре 1050 °С, времени изотермической выдержки при хлорировании 4 часа содержание меди в шлаке снижается на порядок: с 0,22 до 0,021 мас. %.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Черепанов К. А. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии/ Г. И. Черныш, В. М. Динельт, Ю. И. Сухарев, К. А. Черепанов. М.: Металлургия, 1994. — 224 с.
2. Купряков Ю. П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка/ Ю. П. Купряков. — М.: Металлургия, 1987. — 201 с.
3. Горшков В. С. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве/ В. С. Горшков, С. Е. Александров, С. И. Иващенко, И. В. Горшкова. - М.: Стройиздат, 1985. — 272 с.
4. Лыкасов А. А. Металлургия меди: учебное пособие/ А. А. Лыкасов, Г. М. Рысс. Челябинск: Издательство ЮУрГУ, 2006. — 75 с.
5. Атаханов А. С. Разработка технологии получения железосодержащих сплавов из техногенных отходов медного производства/ А. С. Атаханов. — Ташкент: НАВОИ, 2011. — 20 с.
6. Шевко В. М. Хлоридовозгонка меди из руды месторождения Коунрад/ В. М. Шевко, Р. А. Утеева, Г. М. Сержанов, и др. — Изв. СПбГТИ (ТУ) — 2014. — №23 — с.16-18.
7. Пашкеев И. Ю. Планирование физико-химического эксперимента и обработка его результатов: учебное пособие / И. Ю. Пашкеев, Ю. С. Кузнецов — Челябинск: ЧПИ, 1990. — 69 с.
8. Панфилов М.И. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии/ М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.Н. Орининский и др. — М.: Металлургия, 1987. — 238с.
9. Гудим Ю.А. Эффективные способ утилизации отходов металлургического производства Урала/ Ю.А. Гудим, А.А. Голубев // Экология и промышленность России/ 2008 г. № 12. — С. 4 — 8.
10. Herman, D. Properties of cooper slags and direction of their utilization. Protective Coating/ D.Herman — Powloki Ochronne/ 1989. №17. P.47 — 49.
11. Szyrle, W. Resin binder foe bonding abrasive particles in grinding wheels/ W. Szyrle, K. Wozniak, A. Kustczak, M. Makowski, A. Kozlowski. — Powloki Ochronne 1988. P. 143 — 178.
12. Шарафутдинов Д.Г. Восстановление железа из отвального шлака Карабашского медеплавильного завода/ Д.Г. Шарафутдинов, — Челябинск, 2014. — 129 с.
13. Уткин Н. И. Металлургия цветных металлов/ Н. И. Уткин — М.: Металлургия, 1985 — 440 с.
14. Абуов М.Г. Хлорная металлургия и возможности снижения воздействия на окружающую среду/ М.Г. Абуов, П.А. Ковган. — Экология и промышленность России. — 2009 — №1. — С. 10 — 13.

15. Сосновских Ф.В. Обезмеживание шлака Аусмелт-процесса/ Ф.В Сосновских, — Челябинск, 2016. — 30 с.
16. Левин К.С. Окислительно – хлорирующий обжиг отвального шлака сульфидной шахтной плавки/ К.С. Левин – Челябинск, 2016. – 28 с.