

## Effective method of processing copper concentrate

Volodymyr Kravchenko<sup>1</sup>, Valentyn Hankevich<sup>2\*</sup>, Oleksandr Pashchenko<sup>2</sup>, Oleksandra Kuts<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Priaz National Technical University, Mariupol, Ukraine*

<sup>2</sup>*Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine*

\*Corresponding author: [hankevych.v.f@nmu.one](mailto:hankevych.v.f@nmu.one)

**Abstract.** The article represents an analysis of copper production and demand. Various installations of continuous smelting of copper concentrates, their advantages and disadvantages are considered. An installation for continuous production of copper from sulfide concentrates by pyrometallurgical method is proposed. Studies have shown that the conditions of the proposed production are close to the conditions of thermodynamic equilibrium, which are favorable for the use of similar smelting furnace in a continuous cycle of copper production. The use of the described smelting process and unit increases the technical and economic (technological) performance of the entire process of continuous copper production.

**Keywords:** *copper production, concentrate, pyrometallurgical method, economical parameters*

## Ефективний метод переробки мідного концентрату

Володимир Кравченко<sup>1</sup>, Валентин Ганкевич<sup>2\*</sup>, Олександр Пащенко<sup>2</sup>, Олександра Куц<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Приазовський національний технічний університет, Маріуполь, Україна*

<sup>2</sup>*Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», м. Дніпро, Україна*

\*Відповідальний автор: [hankevych.v.f@nmu.one](mailto:hankevych.v.f@nmu.one)

**Анотація.** У статті наведено аналіз виробництва і попиту міді. Розглянуто різні установки безперервної плавки мідних концентратів, їх переваги та недоліки. Запропоновано установку для безперервного виробництва міді з сульфідних концентратів пірометалургічним способом. Дослідження показали, що умови запропонованого виробництва близькі до умов термодинамічної рівноваги, що сприятливі для використання подібної плавильної печі в безперервному циклі виробництва міді. Використання описаного плавильного процесу і агрегату підвищує техніко-економічні (технологічні) показники всього процесу безперервного виробництва міді.

**Ключові слова:** *виробництво міді, концентрат, пірометалургічний метод, економічні показники*

### 1. Вступ

За обсягом виробництва і споживання мідь займає третє місце серед металів після заліза й алюмінію. Через дефіцит поставок мідь є найкращим металом у плані перспектив зростання вартості на найближчий рік. Таку думку висловили аналітики Morgan Stanley, повідомляє “Інтерфакс-Україна”. “Мідь залишається нашим кращим вибором на найближчі 12 місяців на тлі скорочення поставок, що призведе до дефіциту цього металу в 2019 і 2020 році”, – йдеться у щоквартальному звіті. За прогнозами Morgan Stanley, дефіцит міді на світовому ринку складе 406 тис. тон у поточному році і 187 тис. у наступному [1].

Відповідно до державної програми, прогнозна потреба України в міді складе 171 тис. т. Важливу роль в реалізації основних завдань, що стоять перед галуззю, грає активізація геологорозвідувальних робіт, типізація мідних родовищ і рудопроявів, розробка прогресивних технологій їх переробки. Особливий інтерес представляють екологічно чисті технології [2].

В Україні основні ресурси міді зосереджено в траповій формації Волинського рудного району. Рудовмісна товща представлена вулканогенними утвореннями волинської серії нижнього венду. Основними носіями мідних руд є гідротермально змінені базальти, рідше - малопогужні прошарки туфів (які також можуть бути використані для виробництва мінеральної вати), а також лавобрекчій. Потужність окремих рудних горизонтів становить від 1,0 до 15,0 м. У середній частині цих горизонтів виділяються інтервали 1,0 – 4,0 м з вмістом міді 0,8 – 1,0%. Прогнозна оцінка ресурсів міді по найбільшому з рудопроявів – Жиричі становить 28 млн т. [1]. Мідна мінералізація представлена двома мінералоготехнологічними типами: основну частину рудних мінералів становить самородна (90,0 – 95,0%) [4] і сульфідна (халькозин – 5,0 – 10,0%) мідь [5].

## 2. Методика проведення досліджень

Як відомо, у світовій практиці переробки мідних руд найбільш широко поширеними методами збагачення є флотація сульфідних руд і гідрометалургійне вилуговування міді з бідної окисленої та змішаної, важкої до збагачення сировини. Однак ці способи дорогі й екологічно небезпечні.

Так, наприклад, у відомому агрегаті КИЗЦЕТ (киснево-зважена циклоно-електротермічна плавка) [6], здійснюється складний пірметалургійний процес для комплексної переробки мідних і інших колективних концентратів, що складається з таких основних вузлів: відстійна камера, газоохолоджувальний стояк, електрофільтр, шихтові бункери, шнек, плавильний циклон, бункер для коксу, відстійник з перегородкою, що обігривається електрикою. В даному агрегаті переробляється концентрат, висушений до вологості менше 1 %, який надходить в циклонний пальник зверху. Шихта плавиться і стікає у відстійну камеру, де відбувається поділ штейну і шлаку.

Недоліками агрегату КИЗЦЕТ є відносно низька питома продуктивність – 3 – 5 т/(м<sup>2</sup>·добу), переробка тільки тонкоподрібнених, практично сухих матеріалів, високий вміст металів у первинних шлаках. Для підтримки температури розплаву у відстійнику використовується додатково електроенергія, а з бункерів коксу для відновлювальної обробки шлаку подають кокс, тобто мають місце високі витрати енергоресурсів. Крім цього, даний агрегат призначений тільки для виробництва штейну, який вимагає для отримання чистої (анодної) міді подальшої переробки в окремих агрегатах - конвертації та рафінування. В агрегаті КИЗЦЕТ неможливо виконати безперервний процес виробництва міді.

Найближчим аналогом є установка безперервної плавки мідних концентратів “Міцубісі”, в якій міститься завантажувальний пристрій і виконується процес безперервної автогенної плавки з використанням трьох взаємопов’язаних печей: плавильної печі відбивного типу для плавки в рідкій ванні, електричної печі для очищення шлаку і конвертерної печі [7], [8]. Усі печі герметизовані та обладнані витяжною системою, тепло технологічних газів відновлюється і очищається з метою видалення пилу і діоксиду сірки.

Проведений аналіз показав що для проведення тестових досліджень варто застосувати саме установку “Міцубісі”. Її було додатково дороблено спеціальним обладнанням для фіксації основних параметрів та перевірки технологічності процесів виплавки міді із руди. Як сировинний матеріал взято згадані зразки руди із Волинської області України. В даній роботі наведено результати досліджень та практичної реалізації технології отримання кінцевого продукту.

### 3. Результати та обговорення

#### *Управління технологічними процесами*

Висушений сульфідний концентрат в суміші з флюсами вдувають в плавильну піч через вертикальні фурми (сопла) разом зі збагаченим (25 – 30 %) киснем повітрям. Нижні кінці фурм розташовані безпосередньо над поверхнею розплаву, що забезпечує інтенсивне його перемішування. У процесі плавлення (тепло генерується спалюванням в пальниках природного газу) відбувається утворення штейну з вмістом міді 60 – 65 % і шлаку. Дана суміш (штейн і шлак) безупинно надходить по каналу в електричну подову піч, що виконує функцію відстійника, тобто відбувається розшарування штейну і шлаку та збіднення шлаку до 0,4 – 0,5 % Cu. Розігрів розплаву в ній проводиться електрикою, що пропускається через шар рідкого шлаку за допомогою занурених в нього вугільних електродів. У електропіч-відстійник також додають вугілля і пірит ( $\text{FeS}_2$ ) для проведення крім відстоювання і відновлення, і сульфідуюння для зниження втрат міді зі шлаками. Відстояний штейн через сифон безупинно перетікає в піч конвертації. У конвертерній печі для виробництва чорної міді повітря, кисень і кварцовий флюс вдувають в ванну з розплавом через трубки, що охолоджуються водою. Шлак з конвертера переробляється в плавильній печі, в яку також може завантажуватися анодний скрап.

У даній установці виконується процес безперервного виробництва чорної міді, яку потім зливають в міксер і відправляють на вогняне рафінування. Конвертерний шлак, що містить 13 – 18 % Cu, повертають у плавильну піч. Гази, що відходять від всіх трьох печей (12 – 15 %  $\text{SO}_2$ ), об'єднують і направляють в сірчанокислотне виробництво.

Недоліками установки “Міцубісі” для отримання міді є високі експлуатаційні витрати, пов'язані з обслуговуванням фурми, що безперервно спалюється, низьким ступенем використання кисню, необхідністю використання дуття високого тиску, використання як відстійника додатково в технологічному процесі електропечі, яка збільшує витрати електроенергії. В процесі не може бути використано дуття з високим вмістом кисню (більше 30 %), тому технологічні гази, що виходять з печі безперервного конвертування “Міцубісі”, мають невисоку концентрацію  $\text{SO}_2$ , а об'єм цих газів відносно великий. Це підвищує вартість переробки технологічних газів і знижує ступінь утилізації сірки. Крім цього, безперервний процес в установці “Міцубісі” завершується отриманням чорної міді, тобто не виконується технологічно процес отримання чистої міді в безперервному технологічному процесі за схемою: мідний концентрат - плавлення - конвертація - вогняне рафінування. Далі рафінування потрібно проводити в іншому окремому агрегаті. Таким чином, поставлено завдання – удосконалити установку для безперервного виробництва міді, в якій новий взаємозв'язок елементів установки і конструктивних їх удосконалень дозволяє забезпечити безперервний процес отримання чистої міді при істотному скороченні експлуатаційних та енергетичних витрат.

Для вирішення цих недоліків в установку для безперервного виробництва міді, що містить завантажувальний пристрій, плавильну піч з лійками для завантаження шихти і фурмами для продувки розплаву, вікном для завантаження кускового матеріалу та з'єднану через перетічні канали сифона з піччю конвертації. Він також має дуттьові фурми, лійку для подачі флюсу та вікно для зливу конвертерного шлаку, додатково введена піч вогняного рафінування з лійкою для подачі флюсу, дуттьовими фурмами, вікном для видалення шлаку і розділовою камерою з льоткою для випуску рафінованої міді, що поєднана з піччю конвертації. При цьому торцеві стінки печей і камери виконані з наскрізними перетічними каналами у нижній частині та розділені перегородками з аналогічними перетічними каналами, а плавильна піч забезпечена відстійником, з дуттьовими фурмами, лійкою для завантаження флюсу, льотками для

випуску шлаку і відстояного штейну і сполученим з нею перетічним каналом, причому фурми для продування розплаву розташовані в бічних стінках печей, відстійника, розділової камери, забезпечених газоходами, з'єднаними з котлом-утилізатором.

На рис. 1 наведено технологічну схему запропонованої установки безперервного виробництва міді. Пристрій призначено для безперервного виробництва міді з сульфідних концентратів пірометалургійним (вогняним) способом.

Установка містить плавильну піч 1, яка являє собою піч шахтного типу (подібна печі Ванюкова [9]), стінки склепіння якої викладено вогнетривкою кладкою, як і в печі конвертації 2. Дуттьові фурми 3 розташовані в ряд у бічних стінках печі 1, є завантажувальні лійки 4 для шихти, шихтові бункери зі шнековим живильником 5. Плавильна піч 1 забезпечена вікном 6 для завантаження кускового матеріалу. У торці печі 1 розташовано відстійник 7, з'єднаний з плавильною піччю 1 перетічним шлаковим каналом 8 і забезпечений льотками випуску відстояного штейну 9 і шлаку 10 та дуттьовими фурмами 11, лійкою 12 для завантаження флюсу і газоходом 13. У газоході 14 плавильної печі 1 встановлено фурми 15 для подачі повітря для допалювання відхідних газів, які надходять в котел-утилізатор тепла 16 відхідних газів, після якого - в електрофільтр 17 для очищення їх від пилу.

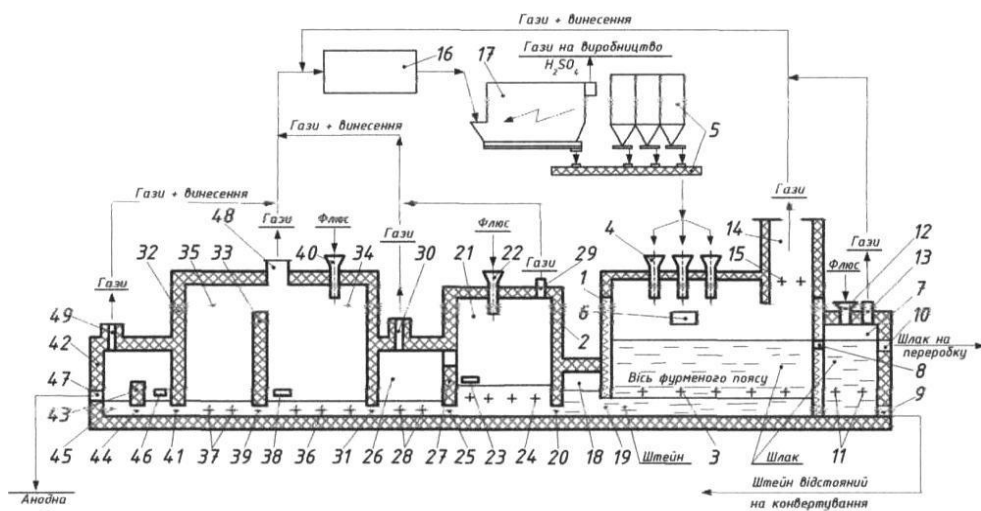


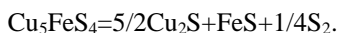
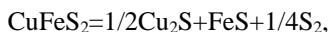
Рисунок 1. Технологічна схема запропонованої установки безперервного виробництва міді

У протилежному від відстійника 7 торці печі 1 розташовано сифон 18, сполучений з піччю 1 перетічним каналом 19, а перетічним каналом 20 – з піччю конвертації 2, що містить зону окислення сульфідів штейну 21, де у склепінні печі розташована лійка подачі флюсу 22, а в боковій стінці – вікно 23 для зливу конвертерного шлаку і ряд дуттьових фурм 24. Перетічний канал 25 пов'язує зону окислення 21 із зоною отримання чорнової міді 26, що розділені перегородкою 27. У зоні отримання чорнової міді 26 розташовано дуттьові фурми 28. Зони окислення 21 і отримання чорнової міді 26 забезпечені газоходами 29 і 30. Перетічний канал 31 пов'язує піч конвертації 2 з піччю рафінування 32 з вогнетривкою кладкою, яка розділена перегородкою 33 на зони окислення 34 і відновлення 35, у бічних стінках яких розташовано фурми 36 і 37, вікно 38 для видалення шлаків. Під перегородкою 33 розташовано перетічний канал 39. У склепінні печі знаходиться лійка 40 для подачі флюсу в зону окислення 34.

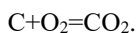
Канал 41 пов'язує зону відновлення 35 з розділовою камерою 42, забезпеченою перегородкою 43, під якою розміщено перетік 44 у накопичувальну камеру 45. Вікно 46 призначене для видалення залишків шлаку, вікно 47 – для випуску рафінованої (анодної) міді. Газоходи 48 і 49 призначені для відводу газів в фільтр 17 через котел-утилізатор 16, в який підводяться всі гази від процесів плавлення, конвертації і рафінування.

Установка працює наступним чином. Шихту, що складається в основному з мідних сульфідів, з бункерів зі шнеком 5, подають через лійки 4 в плавильну піч 1. Дуття через фурми 3 подають в об'єм розплаву, де відбувається окислення сульфідів. Вміст кисню в дутті для забезпечення автогенності процесу плавки шихти з вологістю 1 – 2 % складе 40 – 45 %, а при вологості шихти 6 – 8 % – 55 % [4]. У печі можна плавити як дрібні матеріали типу флотаційних концентратів, так і кускову шихту, що завантажується через вікно 6 у бічній стінці печі 1.

Розплав в печі 1 умовно поділяється на дві зони: зону вище фурм 3, де йде інтенсивний барботажа (перемішування бульбашками газу, що піднімаються), і підфурменої, де розплав знаходиться у відносно спокійному стані. У верхній (надфурменій) зоні протікають процеси дисоціації мідних сульфідів:



Нижчі сульфідів ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ) розплавляються, утворюють крапельки штейну і частково розчиняються в шлаку. При подачі кисневмісного дуття через фурми 3 в розплав відбувається окислення компонентів шихти і розплаву. Відповідно до термодинамічних характеристик реакцій при використанні палива (природний газ через фурми 3) в першу чергу окислюються вуглеводневі компоненти шихти:

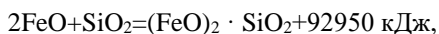
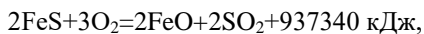


Кисень, що залишився, йде на окислення сульфідів заліза і міді, розчинених у шлаку. Додатковим киснем повітря, внесеним дуттьовими фурмами 15, в газоході 14 відбувається окислення елементарної сірки до  $\text{SO}_2$  в газовій фазі.

При окисленні сульфідів йдуть екзотермічні реакції (з виділенням тепла), відбувається нагрів і плавлення шихти за рахунок цього тепла, укрупнення дрібної суспензії в шлаковому розплаві. Великі краплі сульфідів ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ), як більш важкі, рухаються через шар шлаку вниз, утворюючи на поду печі 1 шар штейну з вмістом міді 45 - 55 %, який перетікає в штейновий сифон 18, а шлак з плавильної печі 1 через канал 8 перетікає у відстійник 7, де додатковим повітряним дуттям через фурми 11 виробляють барботажа ванни шлаку, що утворилася в відстійнику 7. Для підвищення ефективності процесу виплавки додатково подають трохи флюсу ( $\text{SiO}_2$ ) через лійку 12 і доокислюють сульфідів заліза і міді, що залишилися в шлаку, переводячи їх у штейн, а силікатні сполуки - в шлак. Відокремлений від шлаку і осаджений у відстійнику 7 штейн періодично зливають через льотку 9 і відправляють на конвертування, а збіднений шлак зливають через льотку 10 і відправляють на переробку.

З сифону 18 штейн перетікає через канал 20 в конвертерну піч 2 в її зону окислення сульфідів штейну 21, в яку через лійку 22 завантажують порціями кварцевий флюс, що містить 70 – 80 %  $\text{SiO}_2$ . Через фурми 24 роблять продувку розплаву. Внаслідок екзотермічності основних реакцій конвертування не вимагає витрат палива.

Хімізм процесів, що протікають в зоні окислення реакцій, характеризується окисленням сульфідів заліза і перехід при цьому його оксидів, що утворюються, в шлак. Переважне окислення сульфідів заліза обумовлено підвищеною спорідненістю заліза до кисню в порівнянні з міддю:

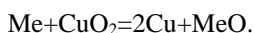


Ці реакції забезпечують практично повне видалення заліза зі штейну і всю необхідну для процесу теплоту ( $t = 1250 - 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Утворені в цій зоні шлаки, що містять 1,5 – 2,0 % Cu, видаляють через вікно 23 і направляють на збіднення у відстійник 7 плавильної печі 1.

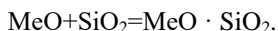
У підфурменій зоні осідає напівсірчиста мідь ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) – білий штейн, який через канал 25 під перегородкою 27 перетікає в зону 26 одержання чорнової міді, де продувається фурмами 28 без добавки флюсу. Хімізм процесу отримання чорнової міді описується реакцією:



Гази, що утворюються з обох зон, через газоходи 29 і 30 видаляються в котел-утилізатор 16. В результаті продування отримують чорнову мідь, що містить 96,0 – 99,4 % Cu і домішки, які доходять до 4 %, що видаляються процесом рафінування в печі 32. Після конвертації отримана чорнова мідь через перетічний канал 31 перетікає в піч вогняного рафінування 32 в зону окислення 34, де фурмами 36 здійснюють продувку розплаву повітрям. При температурі розплаву  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  відбувається окислення домішок металів, чорнової міді з підвищеною спорідненістю до кисню за реакцією:

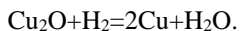
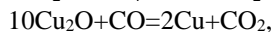


Оксиди металів-домішок вступають в реакцію з кремнеземом, який завантажують через лійку 40 в окислювальну зону 34 для ошлакування домішок:



У результаті на поверхні ванни утворюється шлак, який видаляють через вікно 38. Оскільки цей шлак містить до 50 % Cu, його повертають для збіднення у процес конвертації в піч 2.

Насичена під час продування в окислювальній зоні 34 киснем і газовими бульбашками мідь через перетік 39 під перегородкою 33 перетікає в зону відновлення 35, де фурмами 37 вдувають в розплав природний газ. Реакції відновлення в зоні 35:



У процесі відновлення в зоні 35 ванна за шлаком добре переміщується відновлюваними газами, що забезпечує високий ступінь відновлення  $\text{Cu}_2\text{O}$ , видалення розчинених газів і сприяє глибокій десульфатації міді.

Розплав міді після відновлення через перетік 41 надходить в розділову камеру 42, оснащену перегородкою 43, де з вікна 46 видаляють залишки шлаку, які разом зі шлаками із зони окислення 34 відправляють на збіднення в процес конвертації в піч 2. Очищена від залишків шлаку рафінована мідь через перетік 44 під перегородкою 43 надходить в камеру накопичення 45 для зливу через вікно 47 у приймальний ківш розливної машини. Отримана щільна мідь, що містить не більше 0,01 % S і до 0,2 %  $\text{O}_2$ , є анодною міддю, яку можна піддавати електролітичному рафінуванню.

Гази, що утворилися в процесі вогняного рафінування, з печі 32 і розділової камери 42 через газоходи 48 і 49 надходять в котел-утилізатор тепла 16 і фільтр 17 для підготовки їх для подальшого використання у виробництві сірчаної кислоти.

Все рідкі фази, що утворилися в плавильній печі 1, виводяться постійно по роздільним випускним каналам. При безперервному завантаженні в розплав шихти, подачі дуття і випуску розплавів і газів (пп. 14, 13) при незмінності вхідних параметрів в печі 1 встановлюються деякі постійні в часі умови, які визначають склад одержуваних рідких і газоподібних продуктів плавки.

Використовувана у безперервному процесі виробництва міді плавильна піч 1, на відміну від печі Ванюкова [9], містить шлаковий відстійник 7, що дозволяє виробляти збіднення 25 шлаку в печі й отримувати додатково до 12 тон штейну на добу.

Перевагою цього плавильного процесу є те, що його питома продуктивність (питомий проплав шихти, 60-80  $\text{г}/\text{м}^2$  добу) значно вище, ніж в інших процесах виплавки штейну (Мицубісі, Норада, КИЗЦЕТ і ін.), Наприклад, цей проплав більш ніж у 12 разів перевищує проплав відбивної плавки [6].

Численні дослідження [10] показують, що ці умови близькі до умов термодинамічної рівноваги, що сприятливі для використання подібної плавильної печі в безперервному циклі виробництва міді.

У безперервному процесі всі наступні технологічні процеси (конвертація і рафінування) повинні відповідати характеристикам першого процесу – плавлення. Використання описаного плавильного процесу і агрегату підвищує техніко-економічні (технологічні) показники всього процесу безперервного виробництва міді.

#### 4. Висновки

Таким чином, запропонована установка безперервного виробництва міді, в якій виконуються всі три металургійних цикли - первинне плавлення, конвертація і рафінування з отриманням анодної міді, - дозволяє підвищити продуктивність, знизити енерговитрати, знизити витрату сировини за рахунок рециклінгу шлаків у процесі металургійних циклів, а також за рахунок безперервності металургійних циклів в установці додатково виключити технологічні та транспортні витрати, такі як переливи розплавів і транспортування їх до окремих технологічних агрегатів. Також використання шлаків з туфів після видобутку міді для виробництва мінеральної вати як практикується у Західній Європі, дозволить створити екологічне безвідходне виробництво та додаткові робочі місця.

Робота містить дослідження, які було проведено за рахунок власних коштів авторів статті.

#### Література

1. Report (2002). State Geological Survey of Ukraine. State and prospects of development of domestic mineral base of ferrous and non-ferrous metals. Copper. Mineral base of ferrous and non-ferrous metals. *Status and prospects: Materials of scientific and technical meetings*, 23 p.

2. Falshtynskiy, V., Dychkovskiy, R., Khomenko, O., & Kononenko, M. (2020). On the formation of a mine-based energy resource complex. E3S Web of Conferences, 201, 01020. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202020101020>
3. Kvasnytsia, V.M., Kvasnytsia, I.V., Prykhodko, V.L., & Mateyuk, V.V. (2000). *Morphology of native copper from volcanic of Volyn region*. Lviv: LNU Publishing House, 99-101.
4. Kopacz, M., Kulpa, J., Galica, D., Dyczko, A., & Jarosz, J. (2019). Economic valuation of coal deposits – The value of geological information in the resource recognition process. *Resources Policy*, 63, 101450. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101450>
5. Melnichuk, V.G., Kosovsky, Ya.O., Prikhodko, V.L., Mateyuk, V.V. (2002). Types of native mineralization in Volyn ladders and assessment of their prospects. *Mineral base of ferrous and non-ferrous metals. Status and prospects: Materials of scientific and technical*, 112-115.
6. Utkin, N.I. (2002). *Non-ferrous metal production*. Engineering, 442 p.
7. Khudyakov, I.F. (1993). *Metallurgy of copper, accompanying elements and design of workshops*. M.: Metallurgy, 76-78.
8. Gushchin, S.N (1991). *Heat balance of non-ferrous metallurgy furnaces: Methodical instructions for course and diploma desig*. Sverdlovsk: UPI, 32 p.
9. Kravchenko, V.P., Gankevich, V.F., Pashchenko, O.A. (2015). Influence of physic-mechanical properties on a choice of metallurgical slags processing technology, *Збагачення корисних копалин*, 61(102), 24-27.
10. Krivandin, V.A. (2001). *Heat engineering of metallurgical production. V. 2. Design and operation of furnaces*. M.: MISIS, 736 p.